



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Matyáš Rozprým

# **Hyperjemné interakce a magnetické uspořádání v metaloorganické síti ICR-5**

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: doc. Mgr. Jaroslav Kohout, Dr.

Studijní program: Obecná fyzika

Studijní obor: Fyzika

Praha 2024

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

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

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

Podpis autora

Děkuji RNDr. Janu Demelovi, Ph.D. za poskytnutí vzorku ICR-5. Dále jsem zavázán RNDr. Tomáši Kmječovi, Ph.D., RNDr. Denise Kubániové Ph.D. a Ing. Miroslavu Veverkovi, Ph.D. za pomoc při měření experimentálních dat z Mössbauerovy spektroskopie, poskytnutí naměřených dat ze SQUID magnetometru, skenovacího elektronového mikroskopu a za cenné připomínky k jejich zpracování. Největší díky patří vedoucímu práce doc. Mgr. Jaroslavu Kohoutovi, Dr., za rozsáhlé a časté plodné konzultace a odborné vedení, bez kterých by bylo pochopení studované problematiky velice náročné. Magnetické vlastnosti byly naměřeny v MGML (<https://mgml.eu/>), která je podporována v rámci projektu České výzkumné infrastruktury (projekt č. 2023065).

Název práce: Hyperjemné interakce a magnetické uspořádání v metaloorganické síti ICR-5

Autor: Matyáš Rozprým

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: doc. Mgr. Jaroslav Kohout, Dr., Katedra fyziky nízkých teplot MFF UK

Abstrakt: Metalo-organická síť ICR-5 je tvořena linkerem z bifenylen-4,4'-bis(methylfosfinové) kyseliny a ionty železa uspořádanými do 1D spinových žebříků (řetízků) tvořících roviny, které jsou k sobě vázány pouze Van der Waalsovými vazbami. Tato železa jsou obklopena silně distortovanými trigonálními bipyramidami tvořenými kyslíky. Pomocí metod Mössbauerovy spektroskopie a měření magnetických vlastností SQUID magnetometrem za nízkých teplot byla zkoumána magnetická struktura těchto 1D spinových žebříků. V závislosti na velikosti externího magnetického pole se magnetické momenty při heliové teplotě uspořádávají buď antiferomagneticky, nebo feromagneticky. Při velikosti magnetického pole přibližně 1,5 T nastává metamagnetický přechod do feromagnetického stavu. Slabší magnetická interakce byla započtena jako porucha k silnější kvadrupólové interakci jader s elektronovým obalem stacionární poruchovou teorií prvního řádu. Z mössbauerovských spekter byla pak pomocí této aproximace určena teplotní závislost hyperjemných parametrů. Velikosti izomerních posuvů a kvadrupólových štěpení odpovídají železu  $\text{Fe}^{2+}$  ve vysokospinovém stavu ( $S = 2$ ).

Klíčová slova: Metalo-organické sítě, Hyperjemné interakce, Mössbauerova spektroskopie, Magnetické vlastnosti

Title: Hyperfine interactions and magnetic ordering in the metalloorganic network ICR-5

Author: Matyáš Rozprým

Department: Department of Low-Temperature Physics

Supervisor: doc. Mgr. Jaroslav Kohout, Dr., Department of Low-Temperature Physics

Abstract: The metallo-organic framework ICR-5 comprises biphenylene-4,4'-bis(methylphosphinic acid) as a linker and iron ions arranged into 1D spin ladders (chains). These ladders form planes interconnected only by Van der Waals forces. Surrounding each iron ion are five oxygen atoms, creating a highly distorted trigonal bipyramid configuration around iron ions. Magnetic arrangement within the framework of ICR-5 was investigated through Mössbauer spectroscopy and SQUID magnetometer measurements of magnetic properties at low temperatures. Depending on the magnitude of the magnetic field, the magnetic moments align either antiferromagnetically or ferromagnetically. At approximately 1.5 T, a metamagnetic transition into the ferromagnetic phase occurs. The weaker magnetic interaction was accounted for as a perturbation of stronger quadrupole interaction of nuclei with electron shells by first-order perturbation theory. Temperature dependence of hyperfine parameters was determined using this approximation and spectra acquired via Mössbauer spectroscopy. Measured isomer shifts and quadrupole splittings correspond to iron ions  $\text{Fe}^{2+}$  in high-spin state ( $S = 2$ ).

Keywords: Metallo-organic frameworks, Hyperfine interactions, Mössbauer spectroscopy, Magnetic properties

# Obsah

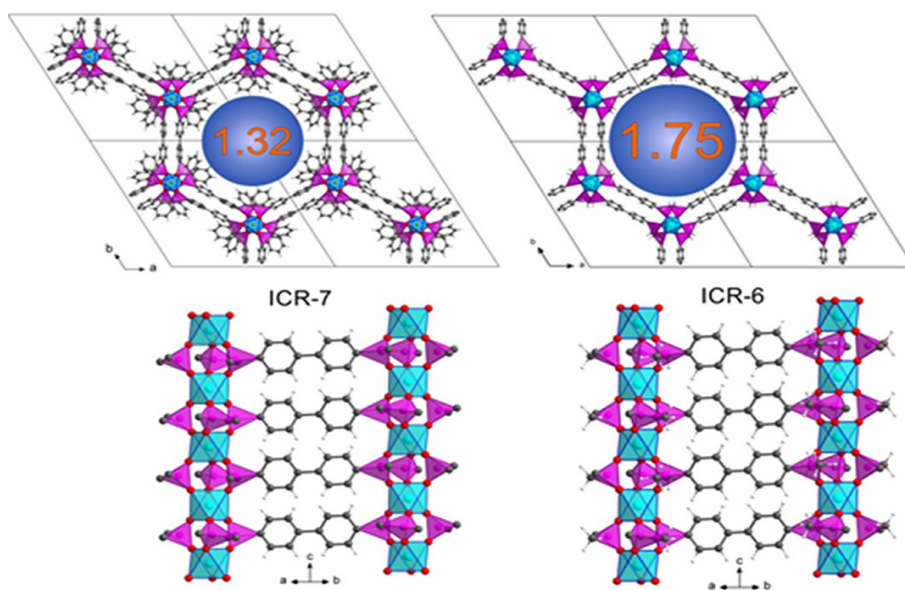
Úvod	2
<b>1 Metalo-organická síť ICR-5</b>	<b>5</b>
<b>2 Magnetické vlastnosti látek</b>	<b>6</b>
2.1 Langevineův diamagnetismus . . . . .	7
2.2 Brillouinova teorie paramagnetismu . . . . .	8
2.3 Feromagnetismus . . . . .	10
2.4 Antiferomagnetismus a ferimagnetismus . . . . .	12
2.5 Metamagnetismus . . . . .	13
2.6 SQUID magnetometr . . . . .	13
<b>3 Mössbauerova spektroskopie</b>	<b>15</b>
3.1 Mössbauerův jev . . . . .	15
3.2 Interakce jádra s elektrickým polem . . . . .	16
3.2.1 Izomerní posuv . . . . .	17
3.2.2 Kvadrupólové štěpení . . . . .	18
3.3 Interakce jádra s magnetickým polem . . . . .	20
3.4 Kombinace elektrické a magnetické hyperjemné interakce . . . . .	21
3.4.1 Aproximace $g_N \mu_N \mathbf{B}_{eff} \gg eQV_{zz}/2$ . . . . .	21
3.4.2 Aproximace $eQV_{zz}/2 \gg g_N \mu_N \mathbf{B}_{eff}$ . . . . .	22
3.5 Mössbauerova spektroskopie v transmisním uspořádání . . . . .	25
<b>4 Experimenty a jejich výsledky</b>	<b>27</b>
4.1 Charakterizace krystalitů . . . . .	27
4.2 Magnetické vlastnosti . . . . .	29
4.2.1 Teplotní závislost molární susceptibility . . . . .	29
4.2.2 Magnetické izotermy . . . . .	33
4.3 Mössbauerova spektroskopie . . . . .	36
4.3.1 Výsledky a interpretace dat . . . . .	36
<b>5 Diskuze</b>	<b>44</b>
5.1 Korelace parametrů proložení teplotní závislosti inverzní molární susceptibility. . . . .	44
5.2 Magnetická struktura ICR-5 . . . . .	46
<b>Závěr</b>	<b>49</b>
<b>Seznam použité literatury</b>	<b>50</b>

# Úvod

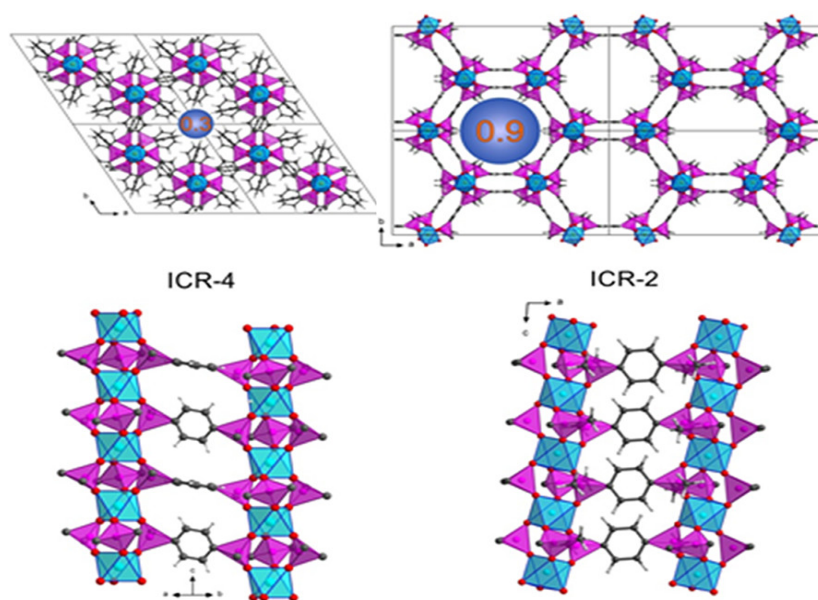
Metalo-organické sítě (MOF) jsou krystalické, často porézní, sloučeniny formálně definované institucí IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), jako „potenciálně porézní koordinační sítě s organickými ligandy“ (Batten a kol. (2012)). Někdy jsou také nazývány koordinačními polymery.

MOF se skládají z organických linkerů - hlavních strukturálních prvků představujících velkou část struktury - a z uzlů tvořených kovovými ionty, klastry nebo nanočásticemi vázanými převážně přes kyslík. Tato kombinace stavebních bloků tvoří komplikované metalo-organické sítě. Příkladem takovýchto sítí mohou být například sloučeniny na obrázku 1, pocházející z rodiny Fe-ICR (Institute of Inorganic Chemistry Řež), kde je kovovým iontem železo. Na obrázku jsou některé vybrané příklady porézních struktur. Tvar struktur je silně závislý na podmínkách reakce, při kterých byly připraveny, a taky na použitých linkerech (Bůžek a kol. (2020)). Čísla uprostřed struktur označují poloměry volných prostorů uvnitř jednotlivých struktur v nanometrech. V této rodině MOF jsou však i neporézní Fe-ICR-3 a Fe-ICR-5 (dále jen ICR-3 respektive ICR-5), které jsou si strukturou velmi podobné (viz 2).

MOF jsou zkoumány především pro jejich adsorpční vlastnosti, jichž nabývají právě díky jejich velikému měrnému povrchu, který může dosahovat hodnot až  $10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Bakuru a kol. (2019)). Jejich potenciální využití spočívá například ve skladování vodíku (Bakuru a kol. (2019)), nebo v adsorpci environmentálních polutantů. Kupříkladu sloučeniny ze skupiny ICR jsou schopny adsorbovat až  $320 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  endokrinního disruptoru BPA (Bisfenol A) (Bůžek a kol. (2020)). Málo probádaným aspektem metalo-organických sítí je jejich magnetické uspořádání. Metalo-organické sítě mají schopnost vytvářet pomocí magnetických iontů v jejich krystalografické síti různé zajímavé magnetické struktury od 0D molekulárních magnetů přes 1D spinové žebříky/řetízky, či 2D magnetické roviny až po klasické 3D magnety. Právě bádání v této oblasti bude cílem následujících kapitol. Objektem zájmu bude sloučenina ICR-5, jež má společně s dalšími členy rodiny Fe-ICR tu výhodu, že obsahuje ionty železa, což otevírá dveře k použití mocného nástroje v podobě Mössbauerovy spektroskopie používající izotop železa  $^{57}\text{Fe}$ , jako lokální sondy do nitra materiálu.



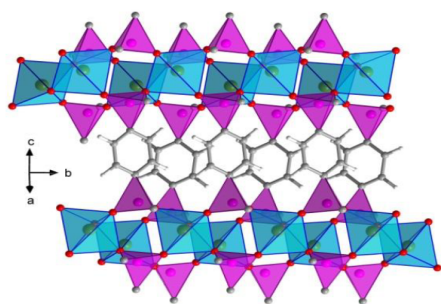
(a) Fe-ICR-7 a Fe-ICR-6



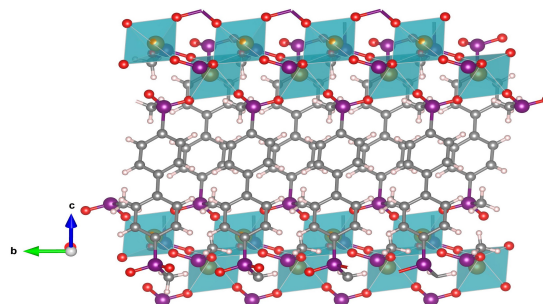
(b) Fe-ICR-4 a Fe-ICR-2

Obrázek 1: (a): Struktura Fe-ICR-7, Fe-ICR-6 (b) Fe-ICR-4 a Fe-ICR-2. Červenou barvou je znázorněn kyslík, žlutou železo, fialovou fosfor, černou uhlík a bílou vodík. Převzato z (Bůžek a kol. (2020)).





(a) ICR-3



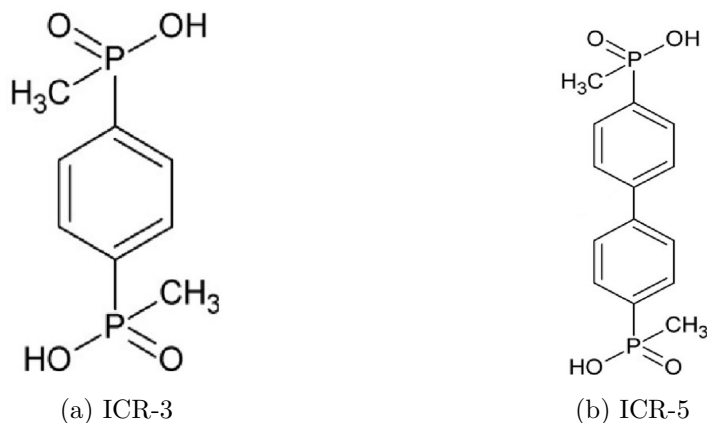
(b) ICR-5

Obrázek 2: Struktura ICR-3 (vlevo) a ICR-5 (vpravo). Barevnost je identická, jako na obrázku 1. Obrázek (a) je převzat z (Bůžek a kol. (2020)) a obrázek (b) je vykreslen v programu VESTA (Momma a Izumi (2011)) za použití dat z rentgenové difrakční analýzy.

# 1. Metalo-organická síť ICR-5

MOF ICR-5 obsahuje bifenylen-4,4'-bis(methylfosfinovou) kyselinu jako linker. Pro ICR-3 je linkerem fenylen-1,4-bis(methylfosfinová) kyselina. Struktura linkerů je vyobrazena na obrázku 1.1. Použitým kovovým prvkem v anorganických uzlech jsou ionty železa. Pokud se zaměříme na uspořádání atomů železa v ICR-5, zjistíme, že se uspořádávají do jednodimenzionálních řetízků propojených vazbou dvou kyslíků a fosforu (O-P-O). Kolem každého z želez se nachází 5 kyslíků utvářejících okolo nich silně distortovanou trigonální bipyramidu. Dvě bipyramidy okolo nejbližších atomů železa mezi dvěma sousedními řetízky sdílejí hrany. Řetízky železných iontů jsou pomocí linkerů vázány do rovinné struktury. Jednotlivé roviny jsou k sobě v krystalu vázány pouze van der Waalsovými interakcemi. ICR-5 krystalizuje v monoklinické soustavě s mřížovými parametry  $a = 20,9684(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,0946(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,9685(6) \text{ \AA}$  a úhlem  $\beta = 108,6347(14)^\circ$ . Prostorová grupa je  $P2_1/a$  (Bůžek a kol. (2020)). Molární hmotnost ICR-5 je  $M = 363,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ionty železa jsou uspořádány do dvou shodných řetízků vázaných k sobě kyslíky (2). Vzdálenost atomů železa v řetízku je  $5,10(1) \text{ \AA}$ . Blíže jsou si však atomy železa ze sousedních řetízků, které je spojují do pomyslného žebříku. Vzdálenost mezi nejbližšími atomy železa v žebříku je  $3,42(2) \text{ \AA}$  a vzdálenost mezi druhými nejbližšími železy je  $4,19(2) \text{ \AA}$ . Právě nejbližší atomy železa jsou k sobě vázány přes dva ekvivalentní kyslíky, přičemž úhel Fe-O-Fe je  $102,4(8)^\circ$ . Vzdálenost mezi řetízky v rovinné vrstvě je  $14,6(1) \text{ \AA}$ . Vzdálenost mezi nejbližšími řetízky mezi vrstvami je  $10,5(1) \text{ \AA}$ . Vzdálenosti a úhly byly měřeny v programu VESTA (Momma a Izumi (2011)). Sloučenina ICR-3 tvoří stejně jako ICR-5 řetízky a 2D vrstvy. Vzdálenost řetízků železných iontů v síti ICR-3 je ale v rovinách kvůli použitému linkeru menší.

Pro lepší představu o rozměrech a vzhledu krystalitů ICR-5 jsou v sekci 4.1 na obrázcích 4.2 přiloženy vybrané fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM).



Obrázek 1.1: Struktura linkeru metalo-organické sítě ICR-3 (vlevo) a ICR-5 (vpravo). Převzato z Hynek a kol. (2018), upraveno.

## 2. Magnetické vlastnosti látek

Hlavními nositeli magnetického momentu  $\mu$  v pevných látkách jsou elektrony. V některých situacích jsou však významné i příspěvky magnetických momentů atomových jader. Kvantem magnetického momentu elektronu je Bohrův magneton  $\mu_B$  a kvantem magnetického momentu jádra je jaderný magneton  $\mu_N$ , jenž je asi  $10^{-3}$ krát menší. Velikost vnitřního momentu hybnosti elektronu, spinu, je  $s = 1/2$ . Pokud je elektron vázán k atomovému jádru do některého z atomových orbitalů, náleží mu navíc ještě orbitální moment hybnosti. Tyto momenty hybnosti, stejně jako energie jednotlivých orbitalů, jsou kvantovány. Vlastní hodnoty operátoru velikosti orbitálního momentu hybnosti  $\hat{\ell}$  kvantujeme číslem  $\ell \in \{0, 1, \dots, n-1\}$ , kde  $n$  je hlavní kvantové číslo kvantující vlastní hodnoty energie. Velikost  $\hat{\ell}$  je  $|\hat{\ell}| = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$ . Vlastním číslem operátoru  $\hat{\ell}^2$  je  $\ell(\ell+1)\hbar^2$ . Velikost vlastních hodnot průmětu momentu hybnosti do význačné osy, tradičně osy  $z$ , určuje magnetické kvantové číslo  $m \in \{-\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, \ell-1, \ell\}$ . Vlastní hodnotou operátoru  $\hat{\ell}_z$  je  $\hbar m$ . Obdobně se pro elektrony zavádí spinové kvantové číslo  $s$  pro operátor vnitřního momentu hybnosti elektronu  $\hat{s}$ . Pro jádra je zvykem operátor spinu značit  $\hat{I}$  a spinové kvantové číslo jádra značit  $I$ . Pokud je totiž moment hybnosti tvořen více příspěvky, jako je tomu například u jader nebo atomů, značí se kvantová čísla velkým písmenem. Pro vícečasticové systémy se zavádí operátory  $\hat{L} = \sum_i \ell_i$  a  $\hat{S} = \sum_i s_i$ . Pokud sčítáme dva momenty hybnosti, například orbitální a spinový, platí, že vlastní hodnoty velikosti momentu hybnosti mohou nabývat hodnot mezi  $|L - S|$  a  $|L + S|$ . Pro teorii magnetismu je užitečné zavést celkový moment hybnosti  $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ . Takovéto skládání platí dobře pro lehké prvky (Daniš (2019)). Celkový moment hybnosti  $\hat{J}$  se společně s jeho průmětem do význačné osy  $\hat{J}_z$  kvantuje identicky jako orbitální moment hybnosti pomocí kvantových čísel  $J$  a  $m_J$ . Jeho velikost se spočítá opět stejně, jako velikost orbitálního momentu hybnosti.

Chceme-li spočít například  $z$  složku magnetického momentu atomu, dostaneme (Daniš (2019))

$$\hat{\mu}_z = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_J \hat{J}_z \quad (2.1)$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}, \quad (2.2)$$

kde  $g_J$  Landéův g-faktor.

Pro makroskopický popis uspořádání magnetických dipólových momentů v látce zavádíme magnetizaci. Ta může být za předpokladu, že je velikost vektoru magnetické indukce dostatečně malá k tomu, aby ponechala daný systém v základním stavu, definována jako (Wolfgang a Ramakanth (2009))

$$M(B) = -\frac{N}{V} \langle 0 | \frac{\partial \hat{H}}{\partial B} | 0 \rangle, \quad (2.3)$$

kde  $N$  je počet částic s magnetickým momentem,  $V$  je objem jenž zaujímají,  $\hat{H}$  je hamiltonián částic - elektronů, atomů, iontů nebo jader v daném objemu a  $B$  je velikost vektoru magnetické indukce. Pro jednodušší popis účinků intenzity magnetického pole  $H$  na látku o výsledné magnetizaci  $M$  se zavádí magnetická

susceptibilita  $\chi$  definovaná za předpokladu, že vzorek je izotropní a intenzita magnetického pole má jen jednu složku, jako (Callen (1985))

$$\chi = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T,p}. \quad (2.4)$$

Užitečnou veličinou je molární susceptibilita  $\chi_m$ , pro níž platí

$$\chi_m = \frac{\mathcal{M}}{m} \chi, \quad (2.5)$$

kde  $\mathcal{M}$  je molární hmotnost vzorku a  $m$  je hmotnost vzorku.

## 2.1 Langevineův diamagnetismus

Diamagnetismem nazýváme takovou interakci, pro níž platí  $\chi < 0$  (Šternberk (1979)). Každá látka vykazuje určité množství diamagnetismu, přestože její charakter diamagnetický být nemusí. Diamagnetické efekty jsou totiž slabé a za přítomnosti jiných druhů magnetismu, jsou přebity. Klasické vysvětlení diamagnetismu je založeno na představě elektronu obíhajícího okolo jádra. Přesnější vysvětlení nabízí kvantová mechanika. Napišme si hamiltonián jedné nabitě částice v elektromagnetickém poli. Protože jsou hlavními nositeli magnetického momentu v pevných látkách elektrony, dosadíme do rovnice konstanty odpovídající elektronu (Cejnar (2013)).

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left[ \hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}(\hat{\mathbf{x}}) \right]^2 - eV(\hat{\mathbf{x}}) - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}(\hat{\mathbf{x}}), \quad (2.6)$$

kde  $\hat{\mathbf{x}}$  je operátor polohového vektoru,  $m_e$  je hmotnost elektronu,  $\hat{\mathbf{p}}$  operátor jeho hybnosti,  $\mathbf{A}(\hat{\mathbf{x}})$  vektorový potenciál,  $V(\hat{\mathbf{x}})$  skalární potenciál a  $\mathbf{B}(\hat{\mathbf{x}})$  je vektor magnetické indukce. Zvolme souřadnou soustavu tak, aby bylo magnetické pole ve tvaru  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ . To odpovídá vektorovému potenciálu  $\mathbf{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0)$ . Magnetický moment elektronu  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  můžeme rozepsat pomocí operátoru spinu  $\hat{\mathbf{S}}$  a elektronového gyromagnetického poměru  $g_e$  na

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = g_e \frac{e\hbar}{2m_e} \hat{\mathbf{S}}. \quad (2.7)$$

Nyní dosadíme do Schrödingerovy rovnice  $\hat{H}\psi = E\psi$  a využijeme Lorentzovy kalibrace  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ . Získáváme pak Pauliho rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta\psi - eV(\hat{\mathbf{x}})\psi + \frac{eB}{2m_e} (\hat{\mathbf{L}}_z + 2\hat{\mathbf{S}}_z)\psi + \frac{e^2 B^2}{8m_e} (x^2 + y^2)\psi = E\psi. \quad (2.8)$$

První dva členy neobsahují velikost magnetické indukce, a tak je dále nebudeme uvažovat. Třetí člen je úměrný velikosti magnetického pole a velikosti magnetického dipólového momentu elektronu. Je významný pro kovy, neboť se v nich nacházejí volné elektrony. Čtvrtý člen je diamagnetický člen pro nevodiče. Konkrétně odpovídá Langevinovu diamagnetismu. Budeme se teď zabývat pouze tímto členem, neboť vzorek, jenž je předmětem této práce, nevede příliš dobře

elektrický proud, neboť bylo pozorováno nabíjení vzorku na skenovacím elektronovém mikroskopu (4.2). Jelikož jsme v Pauliho rovnici počítali pouze s jedním elektronem v elektromagnetickém poli, budeme pro výsledek platný pro atomy s více, než jedním elektronem počítat přes všech  $N_e$  elektronů v atomu. Dostaneme vztah (Wolfgang a Ramakanth (2009))

$$\hat{H}_{dia} = \frac{e^2 B^2}{8m_e} \sum_{j=1}^{N_e} (x_j^2 + y_j^2), \quad (2.9)$$

který popisuje diamagnetický hamiltonián jednoho atomu. Z definice  $M$  (2.3) máme pro  $N$  atomů v objemu  $V$  (Wolfgang a Ramakanth (2009))

$$M(B) = -\frac{N}{V} \langle 0 | \frac{\partial \hat{H}_{dia}}{\partial B} | 0 \rangle. \quad (2.10)$$

Zavedením středního kvadratického poloměru

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} (x_j^2 + y_j^2) \quad (2.11)$$

dostaneme po dosazení do vztahu 2.4

$$\chi_{dia} = -\frac{\mu_0 N_e N e^2}{6m_e V} \langle r^2 \rangle. \quad (2.12)$$

Molární susceptibilitu pak dostaneme ze vztahu (Wolfgang a Ramakanth (2009))

$$\chi_{dia;m} = -\frac{\mu_0 N_e e^2 N_A}{6m_e} \langle r^2 \rangle. \quad (2.13)$$

Pro získání diamagnetické susceptibility komplikovanějších molekul se používají Pascalovy konstanty a vztah (Bain a Berry (2008))

$$\chi_{dia} = \sum_i \chi_{dia;i} + \sum_i \lambda_i, \quad (2.14)$$

kde  $\chi_{dia;i}$  odpovídá diamagnetickému příspěvku  $i$ -tého atomu, či iontu a  $\lambda_i$  diamagnetickému příspěvku  $i$ -té vazby. Jsou to experimentálně zjištěné hodnoty tabelované například právě v práci Bain a Berry (2008).

## 2.2 Brillouinova teorie paramagnetismu

Paramagnetika jsou látky, jejichž relativní magnetická susceptibilita je kladná, ale většinou menší, než  $10^{-2}$  (Britannica). V paramagnetikách jsou za nulového vnějšího magnetického pole magnetické momenty atomů orientovány kvůli tepelným fluktuacím náhodně. Při zvětšování vnějšího magnetického pole se postupně orientují tak, aby měly s vnějším polem shodný směr. V této sekci bude vyložena paramagnetismus dle teorie francouzského fyzika Léona Brillouina, který svou teorii založil na dřívější práci Paula Langevina.

Brillouinova teorie předpokládá, že (Šternberk (1979)):

1. Známe počet částic v systému

2. Magnetické momenty atomů jsou v látce rozloženy diskrétně
3. Všechny atomy lze charakterizovat jedním kvantovým číslem  $J$

Přístupme k odvození Brillouinovy funkce provedeného dle knihy Kužel a kol. (1985). Necht  $\mathbf{H}$  je intenzita magnetického pole a  $H$  její velikost. Pravděpodobnost nalezení atomu ve stavu s energií  $E_i = m_J g_J \mu_0 \mu_B H$  je

$$p_i = \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)}. \quad (2.15)$$

Jmenovatel se získal z požadavku normování celkové pravděpodobnosti na jedničku.

Každé energii odpovídá hodnota průmětu magnetického momentu do směru pole  $\mu_{JH}$ . Tomuto průmětu odpovídá také pravděpodobnost  $p_i$ . Statistická střední hodnota  $m_{JH}$  je pak součet přes všechny možné hodnoty  $m_J$  přenásobené odpovídající pravděpodobností. Výsledný vztah je pak

$$\langle m_{JH} \rangle = g_J \mu_B \frac{\sum_{-J}^J m_J \exp \frac{m_J g_J \mu_0 \mu_B H}{k_B T}}{\sum_{-J}^J \exp \frac{m_J g_J \mu_0 \mu_B H}{k_B T}}. \quad (2.16)$$

Tento vztah se dá upravit do tvaru

$$\langle m_{JH} \rangle = J g_J \mu_B \left( \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \right), \quad (2.17)$$

kde  $x = J g_J \mu_0 \mu_B H / (k_B T)$ . Vynásobením počtem magnetických dipólů  $n$ , například atomů, či iontů, dostaneme

$$M = M_0 B_J(x) = n J g_J \mu_B B_J(x) = n J g_J \mu_B \left( \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \right). \quad (2.18)$$

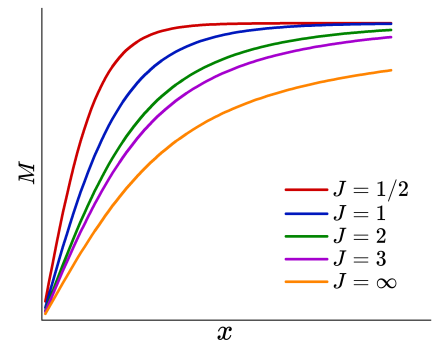
Pro  $x \rightarrow \infty$   $B_J(x) \rightarrow 1$ . Nízké hodnoty  $x$  odpovídají buď malým magnetickým polím, nebo vysokým teplotám. Pro malé hodnoty  $x$  můžeme provést Taylorův rozvoj do prvního řádu a obdržet tak vztah

$$M \approx \frac{n J (J+1) g_J^2 \mu_B^2 \mu_0 H}{3 k_B T}. \quad (2.19)$$

Pro velká  $J$  dostáváme v limitě stejné chování jako u Langevinovy funkce  $L(x)$ , již lze odvodit analogicky k funkci Brillouinově, stačí pouze předpokládat spojité rozložení magnetických momentů. Platí pak tedy

$$L(x) = B_\infty(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}. \quad (2.20)$$

Brillouinova funkce je pro různé celočíselné a poločíselné hodnoty  $J$  vykreslena na obrázku 2.1. Pokud bychom drželi konstantní teplotu a pouze měnili  $H$ , dostali bychom magnetickou izotermu (magnetizační křivku).



Obrázek 2.1: Brillouinova funkce vykreslená pro různé hodnoty  $J$ .

Pro vysoké teploty a nízké velikosti magnetického pole platí pro paramagnetika Curieův zákon

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (2.21)$$

kde  $C$  je Curieova konstanta. Ta se pak dá zapsat za použití  $\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)}$  jako

$$C = \frac{n\mu_0\mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B} = \frac{n\mu_0\mu_B^2 \mu_{eff}^2}{3k_B}, \quad (2.22)$$

což je zřejmé z Taylorova rozvoje magnetizace 2.19 (Kužel a kol. (1985)).

## 2.3 Feromagnetismus

Magnetická susceptibilita feromagnetik je kladná, mnohem větší, než u paramagnetik. Na rozdíl od paramagnetik v nich dochází ke spontánnímu uspořádání magnetických momentů atomů do magnetických domén, ve kterých je magnetizace orientována preferenčně vůči krystalografickým osám do snadného směru v důsledku působení magnetokrytalové anizotropie. Spontánní uspořádání setrvává až do Curieovy teploty, kdy spontánní magnetizace klesá k nule a látka se stává paramagnetickou (Šternberk (1979)). Pro feromagnetika zahřátá nad Curieovu teplotu platí obdoba Curieova zákona - Curieův-Weissův zákon. Jeho tvar je

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad (2.23)$$

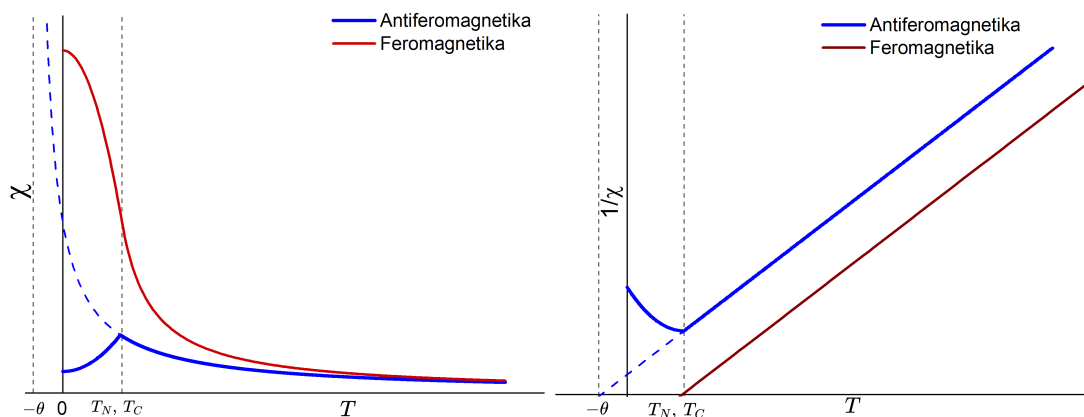
kde  $C$  je opět Curieova konstanta a  $T_C$  je Curieova teplota.

Podle Heisenbergovy teorie magnetismu vzniká spontánní uspořádání magnetických momentů díky výměnnému efektu. Výměnný efekt je v hamiltoniánu interakce dvou částic zastoupen členem (Vleck (1932))

$$H' = -2J_{kl}\hat{\mathbf{S}}_k \cdot \hat{\mathbf{S}}_l, \quad (2.24)$$

kde  $\hat{\mathbf{S}}_k$  a  $\hat{\mathbf{S}}_l$  jsou operátory spinu jednotlivých atomů a  $J_{kl}$  je výměnný integrál, jenž závisí na míře překryvu vlnových funkcí elektronových obalů jednotlivých atomů a na jejich symetrii.

V případě, že se magnetické momenty atomů v látce uspořádají tak, že mají shodný směr, mluvíme o feromagnetismu. Při takovémto uspořádání má překryvový integrál kladné znaménko. To lze jednoduše poznat z naměřených dat magnetické susceptibility. Vykresleme převrácenou hodnotu magnetické susceptibility v závislosti na teplotě a extrapolujme vysokoteplotní závislost až do průsečíku s horizontální osou. Pokud se průsečík nachází na kladné poloose, je znaménko výměnného integrálu kladné. To pak ukazuje na feromagnetickou interakci mezi blízkými magnetickými momenty. Teplota však může být ještě příliš vysoká pro jejich spontánní uspořádání. Pokud dojde k průniku na záporné poloose, je znaménko výměnného integrálu záporné, interakce má antiferomagnetickou, nebo ferimagnetickou povahu a magnetické momenty atomů mají tendenci uspořádat se antiparalelně. Teplotní závislost magnetické susceptibility a její převrácené hodnoty pro antiferomagnetika i feromagnetika je vykreslena na obrázku 2.2.



Obrázek 2.2: Schematická teplotní závislost magnetické susceptibility a inverzní magnetické susceptibility antiferomagnetické a feromagnetické látky. Vysokoteplotní závislostí inverzní magnetické susceptibility antiferomagnetické látky je proložena přímka, která protíná horizontální osu v bodě  $-\theta$ .

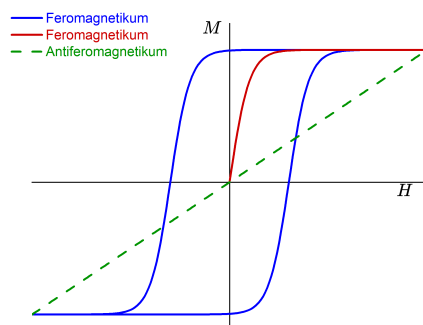
Ideově nejjednodušším modelem magnetismu je model molekulárního pole, který spontánní uspořádání látky popisuje pomocí extrémně silného magnetického pole tvořeného okolními magnetickými momenty atomů. Platí pak  $H + H_{mol} = H + WM$ , kde  $H_{mol}$  je molekulární pole mající řádově velikost  $10^3$  T a  $W$  je Weissova konstanta (Šternberk (1979)). Podle tohoto modelu mají magnetické izotermy tvar vyjádřený implicitně jako

$$M = 2ns\mu_B B_s(x), \quad x = 2s\mu_0\mu_B \frac{H + WM}{k_B T}, \quad (2.25)$$

kde  $x$  je stejné jako v sekci 2.2, přičemž jedinými změnami jsou přidání členu  $WM$  a to, že místo operátoru celkového momentu hybnosti  $\hat{\mathbf{J}}$  nyní používáme pouze spinovou část, protože v pevných látkách orbitální moment hybnosti vlivem krystalového pole obvykle zamrzá (Šternberk (1979)).

Charakteristickým znakem pro feromagnetika je vznik hystereze při měření magnetických izoterm. Jejich průběh bude nyní popsán tak, jak je popsán v knize Šternberk (1979). Typický průběh je znázorněn na obrázku 2.3.

Začneme s nezmagnetovaným feromagnetickým vzorkem. Při růstu magnetického pole se postupně vzorek dostává do stavu technického nasycení, kdy se již zvyšujícím se magnetickým polem příliš nemění magnetizace vzorku. Tomuto stavu odpovídá natočení magnetických domén do směru působícího magnetického pole. Pokud následně opět magnetické pole zmenšujeme, nepůjdeme po stejné křivce, neboť se nejprve musí uzpůsobit jednotlivé magnetické domény. Na této křivce pak najdeme dva významné body. Prvním bodem je remanence -



Obrázek 2.3: Modře: Schematická hysterezní křivka pro obecné feromagnetikum, nebo ferimagnetikum. Červeně: Pansenská magnetizační křivka. Zeleně: Magnetická izoterma pro antiferomagnetika.



magnetizace vzorku při nulovém externím magnetickém poli - a druhým je koer-  
citivní síla/pole - velikost externího pole nutná k vynulování magnetizace vzorku.  
Pokračujeme-li dále ve zvětšování magnetického pole v opačném směru, dospě-  
jeme opět do stavu technického nasycení. Odtud poté můžeme opět měnit směr  
magnetického pole. Průběh bude analogický, pouze s otočeným znaménkem vý-  
znamných bodů.

## 2.4 Antiferomagnetismus a ferimagnetismus

Antiferomagnetismus a ferimagnetismus jsou podle Heisenbergovy teorie mag-  
netismu případy, kdy má výměnný integrál záporné znaménko. Magnetické mo-  
menty atomů se mají tendenci uspořádat antiparalelně. Pro případ antiferomag-  
netismu jsou sice jednotlivé magnetické momenty stejně veliké, ale opačně orien-  
tované, a proto se vzájemně vykompenzují. Pro teploty vyšší, než Neélova teplota  
 $T_N$ , při které se látka antiferomagneticky uspořádává, opět platí obdoba Curieova  
zákonu.

$$\chi = \frac{C}{T + \theta_A}, \quad (2.26)$$

kde  $\theta_A$  je antiferomagnetická Curieova teplota. Ferimagnetismus je případ, kdy  
magnetické momenty atomů ve sloučenině nejsou stejně veliké. To, že jsou mag-  
netické momenty atomů antiparalelní vytváří v krystalové mřížce látky dvě pod-  
mřížky. Antiferomagnetismus a ferimagnetismus lze také elegantně vystihnout  
zobecněnou teorií molekulárního pole. Zobecnění bere v úvahu existenci mag-  
netických podmřížek. Podmřížky jsou sestaveny z atomů se stejnou prostorovou  
orientací magnetických momentů (Šternberk (1979)).

$$\begin{aligned} H_A &= H - W_{AA}M_A - W_{AB}M_B \\ H_B &= H - W_{BA}M_A - W_{BB}M_B, \end{aligned} \quad (2.27)$$

kde  $M_A$  a  $M_B$  jsou střední magnetizace výše zmíněných podmřížek,  $H$  je in-  
tenzita externího magnetického pole,  $W_{AA}$  a  $W_{BB}$  jsou konstanty molekulárního  
pole popisující interakci magnetických momentů ze stejné podmřížky a konečně  
 $W_{AB}$  a  $W_{BA}$  popisují interakci mezi rozdílnými podmřížkami. Zřejmě je interakce  
 $AB$  stejná, jako  $BA$ , takže jsou si  $W_{AB}$  a  $W_{BA}$  rovny. Jak již bylo řečeno, mag-  
netické momenty jsou v antiferomagnetikách stejně veliké. Můžeme proto psát  
 $W_{AA} = W_{BB} = W$ . Vzdálenosti mezi atomy se stejnou orientací jsou jistě větší,  
než vzdálenosti mezi atomy s orientací různou. Proto máme  $W_{AB/BA} > W$ . Ježto  
je uspořádání magnetických momentů v antiferomagnetikách antiparalelní, musí  
být  $W_{AB} < 0$ . Předpokládáme-li, že pro každou z podmřížek platí Curieův zákon,  
lze odvodit teplotní závislost susceptibility a Neélovu teplotu (Šternberk (1979)).

$$\chi = \frac{C/T}{1 + (C/2T)(W_{AB} + W)} = \frac{C}{T + \theta_A}, \quad \theta_A = \frac{C}{2(W_{AB} + W)} \quad (2.28)$$

Neélova teplota  $T_N$  je

$$T_N = \frac{C}{2(W_{AB} - W)} \quad (2.29)$$

Ferimagnetismus nastane v případě, že  $W_{AA} \neq W_{BB}$ , a tedy i  $M_A \neq M_B$ . Můžeme pro něj pozorovat podobné magnetické izotermy, jako v případě feromagnetických látek (Šternberk (1979)).

Teplotní závislosti magnetizace a inverzní magnetické susceptibility pro antiferomagnetickou látku jsou vykresleny na obrázku 2.2. Typický průběh magnetické izotermy pro antiferomagnetickou látku je znázorněn na obrázku 2.3.

## 2.5 Metamagnetismus

Metamagnetismem se nazývají jevy, v nichž dochází k magnetickému přeuspořádání při aplikování vnějšího magnetického pole. Toto přeuspořádání může být například přetočení některých magnetických momentů a výsledný přechod z antiferomagnetické fáze do feromagnetické fáze (Stryjewski a Giordano (1977)).

## 2.6 SQUID magnetometr

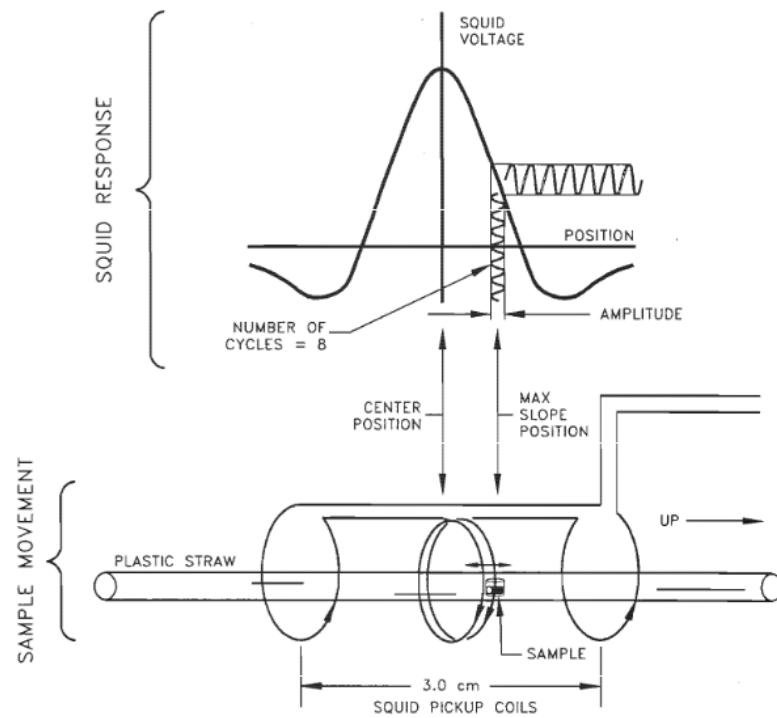
SQUID (Superconducting quantum interference device) je přístroj schopný velmi přesně měřit magnetický indukční tok měřením elektrického proudu. Magnetický indukční tok je v supravodivých smyčkách kvantován. Pokud je navíc přerušen na dvou, nebo více místech paralelně zapojenými Josephsonovými přechody, nastává interference indukovaných proudů. Pro dva Josephsonovy přechody vypadá vztah pro elektrický proud následovně (Jaklevic a kol. (1964))

$$I \approx I_0 \frac{|\sin(\phi_J \frac{e}{\hbar})|}{\phi_J \frac{e}{\hbar}} \left| \sin\left(\Delta\vartheta - \phi_T \frac{e}{\hbar}\right) \right|, \quad (2.30)$$

kde  $I$  je celkový proud,  $I_0$  konstanta úměrnosti o rozměru elektrického proudu závislá na parametrech Josephsonova přechodu,  $\phi_J$  je magnetický indukční tok v části Josephsonova přechodu nesoucího proud,  $\phi_T$  celkový indukční tok uzavřený mezi Josephsonovými přechody a  $\Delta\vartheta$  je rozdíl fází vlnových funkcí na různých stranách Josephsonova přechodu. Protože je  $\hbar$  velmi malé číslo, proud v závislosti na magnetickém indukčním toku rychle osciluje. Právě díky tomuto efektu je pak možno přesně měřit magnetickou indukci. Při měření je vzorek vložen do snímací cívky v supravodivém magnetu. Pro měření magnetické susceptibility je se vzorkem pohybováno mezi snímacími cívkami o poloměru  $R$ , které jsou od sebe vzdáleny o  $\Lambda$  a jsou zapojeny gradientně. Závislost indukovaného napětí na poloze  $z$  je dle Herchel a kol. (2009)

$$I(z) = x_1 + x_2 z + x_3 \left( 2(z^2 + R^2)^{-\frac{3}{2}} - [(\Lambda + z)^2 + R^2]^{-\frac{3}{2}} - [(z - \Lambda)^2 + R^2]^{-\frac{3}{2}} \right), \quad (2.31)$$

kde  $x_1$ ,  $x_2$  a  $x_3$  jsou parametry, kterými se SQUID magnetometrem naměřená závislost prokládá. Schéma měření je ukázáno na obrázku 2.4



Obrázek 2.4: Horní část: Závislost indukovaného napětí SQUID magnetometru na poloze vzorku v měřicích cívkách. Dolní část: Schéma snímacích cívek a vzorku. Převzato z Herchel a kol. (2009).

# 3. Mössbauerova spektroskopie

V literatuře zabývající se atomovými jádry je konvencí používat pro celkový moment hybnosti jádra namísto operátoru  $\hat{\mathbf{J}}^2$  operátor  $\hat{\mathbf{I}}^2$ . Vlastní čísla pak značíme  $I$  a projekce momentu hybnosti do význačné osy  $m_I$ . Budeme tedy alespoň pro účely teorie Mössbauerova jevu využívat této konvence také. V Mössbauerově spektroskopii je běžné uvádět energii v rychlostní škále. Přepočítání se provádí podle vztahu pro nerelativistický Dopplerův jev. Pro přepočítání z  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  na Joule je použit vztah

$$E[\text{J}] = \frac{E_0[\text{eV}] \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}{c[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]} \cdot \frac{v[\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}]}{1000}, \quad (3.1)$$

kde například pro  $^{57}\text{Fe}$  je  $E_0$  je energie přechodu mezi excitovanou hladinou jeho jádra se spinem  $I = 3/2$  a základní hladinou se spinem  $I = 1/2$ ,  $c$  je rychlost světla a  $v$  rychlost kývače (viz podkapitola 3.5).

## 3.1 Mössbauerův jev

Při přechodu jádra mezi jeho hyperjemnými hladinami je vyzářeno, nebo pohlceno kvantum záření  $\gamma$ . Energie tohoto kvanta však není přesně definovaná a známe pouze její střední hodnotu, neboť excitovaná hladina existuje pouze konečnou dobu. Z relací neurčitosti mezi energií a časem 3.2 pak plyne nejistota v energii emitovaného  $\gamma$ . Střední doba života excitované jaderné hladiny železa  $^{57}\text{Fe}$  o energii  $E_0 = 14,413 \text{ keV}$  odpovídající spinu jádra  $I = 3/2$  je  $\tau = 1,43 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ , což odpovídá pološířce absorpčních a rezonančních čar  $\Gamma = 4,55 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$  (Gütlich (2011)).

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.2)$$

$\Delta E$  je neurčitost energie excitované hladiny a  $\Delta t$  je neurčitost doby života této hladiny.

Pokud bychom aproximovali počet přeživších jader na excitované hladině exponenciálním časovým poklesem, dostali bychom Breitovo-Wignerovo rozdělení intenzity záření v závislosti na jeho energii. Jeho tvar je takovýto (Gütlich (2011))

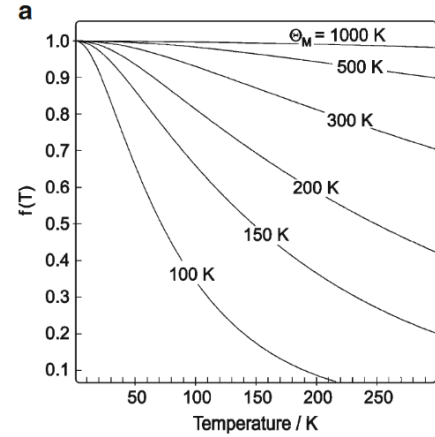
$$I(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (3.3)$$

kde  $\Gamma$  je pološířka v polovině výšky a  $E_0$  je energie maxima intenzity. Častým zdrojem  $\gamma$  záření pro Mössbauerovu spektroskopii je jaderný rozpad jiného prvku na prvek, jenž chceme studovat. Pokud se jádro prvku po rozpadu nachází v excitovaném stavu, po krátkém čase se deexcituje za emise  $\gamma$  záření se střední hodnotou energie odpovídající právě proběhlému přechodu. Tento způsob je však výhodný pouze pro studium jader vzniklých při rozpadu. Pro studium mnoha izotopů je výhodnější využít synchrotronového záření.

Při emisi  $\gamma$  záření z jádra dochází ke změně hybnosti jádra, neboť záření s sebou nese hybnost a celková hybnost musí být zachována. To představuje problém,

protože zpětný ráz může jádru udělit vzhledem ke klidové soustavě takovou hybnost, že se již kvůli Dopplerovu jevu a malým pološírkám čar nebudou překrývat absorpční a emisní čáry. Nemohli bychom poté pozorovat rezonanční absorpci  $\gamma$  záření ve vzorku.

Při svých měřeních dob života excitovaných stavů  $^{191}\text{Ir}$  Rudolf L. Mössbauer přišel na to, že při snižování teploty se počet jaderných rezonancí zvyšoval. To bylo v rozporu s tím, co očekával, neboť předpokládal, že se zvyšující se teplotou bude růst střední hodnota rozdělení rychlostí částic, takže jich bude větší množství mít vhodnou rychlost pro vyrovnání vlivu zpětného rázu jader. Pro zvyšování počtu rezonujících jader podal Mössbauer vysvětlení založené na Debyeově modelu kmitů krystalové mřížky. Se snižující se teplotou totiž roste počet bezdrazových absorpcí, či emisí  $\gamma$  záření, ve kterých se změna hybnosti způsobená  $\gamma$  zářením rozdělí mezi všechny atomy krystalu. To vzhledem k makroskopickým množství atomů v běžných vzorcích znamená prakticky nulovou změnu hybnosti jader (Gütlich (2011)). Podíl takovýchto bezdrazových interakcí jader s  $\gamma$  se značí  $f$  a nazývá se  $f$ -faktor, nebo také Lamb-Mössbauerův faktor. Z Debyeova modelu plyne závislost Lamb-Mössbauerova faktoru na teplotě 3.4, která je vykreslena pro různé hodnoty Mössbauerovy teploty na obrázku 3.1 (Gütlich (2011)).



Obrázek 3.1: Teplotní závislost Lamb-Mössbauerova faktoru pro různé hodnoty Mössbauerovy teploty. Převzato z (Gütlich (2011)).

$$f(T) = \exp \left[ \frac{-3E_0^2}{k_B \Theta_M M c^2} \left( \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\Theta_M} \right)^2 \int_0^{\theta_M/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right) \right], \quad (3.4)$$

kde pro případ  $^{57}\text{Fe}$  je  $E_0$  energie přechodu mezi jeho jadernými energetickými hladinami  $I = 3/2$  a  $I = 1/2$ ,  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $\theta_M$  Mössbauerova teplota,  $M$  hmotnost atomu  $^{57}\text{Fe}$ ,  $c$  rychlost světla a  $T$  termodynamická teplota.

Na rozdíl od Debyeovy teploty popisuje Mössbauerova teplota pouze vazbu mezi Mössbauerovským atomem a zbytkem mřížky. Pro případ této práce popisuje Mössbauerova teplota kmity  $^{57}\text{Fe}$  ve sloučenině ICR-5.

## 3.2 Interakce jádra s elektrickým polem

Energie atomového jádra s hustotou náboje v jádře  $\rho$  umístěného v potenciálu  $V$ , vytvořeného elektronovým obalem se dá vyjádřit jako

$$E_{el} = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (3.5)$$

kde  $\mathbf{r}$  je polohový vektor a integrace probíhá přes celý prostor. V dalších odvozeních bude u  $\rho$  a  $V$  pro lepší čitelnost vynechán argument. Také je vynechána konstanta  $1/(4\pi\epsilon_0)$ . Pokud potenciál rozvineme do Taylorovy řady v místě jádra, dostaneme následující vztah

$$V(\mathbf{r}) = V_0 + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (3.6)$$

Derivace potenciálu v druhém členu je intenzita elektrického pole a druhá derivace potenciálu ve třetím členu je pak její gradient, též zvaný EFG tenzor (Electric Field Gradient). Označíme je  $E_i = -\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_0$  a  $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_0 = V_{ij}$ . Pokud nyní dosadíme rozvoj potenciálu zpět do vztahu pro energii elektrického pole, dostaneme vztah.

$$E_{el} = V_0 \int \rho d\mathbf{r} - \sum_{i=1}^3 E_i \int \rho x_i d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} \int \rho x_i x_j d\mathbf{r} + \dots \quad (3.7)$$

$E_i$  a  $V_{ij}$  jsme mohli vytknout před integrál, protože jsou to hodnoty v místě jádra, a tedy jsou nezávislé na  $\mathbf{r}$ .

První člen je nezajímavý protože je to náboj jádra, který je vždy pro dané jádro stejný. Druhý člen vymizí, protože dipólový moment jader je nulový (Sedlák a Kuz'min (1978)). Zbývá třetí člen, který můžeme rozepsat na monopólovou a kvadrupólovou interakci.

$$\int \rho x_i x_j d\mathbf{r} = \frac{1}{3} \int \rho r^2 d\mathbf{r} + \frac{1}{3} \int \rho (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d\mathbf{r}, \quad (3.8)$$

kde  $r^2 = \sum x_i^2$ .

### 3.2.1 Izomerní posuv

V této části se budeme zabývat prvním členem z rovnice 3.8. Pro užitečné výsledky je nutno přejít k dalším aproximacím. Hustotu náboje v jádře totiž neznáme. Nahradíme proto skutečné rozložení náboje homogenně nabitou koulí o stejném celkovém náboji, jako má jádro, a poloměru  $R$  takovém, aby byli potenciál i elektrická intenzita stejné, jako pro bodový náboj stejné velikosti umístěný ve středu této koule. Hustotu náboje jádra můžeme přepsat pomocí  $R$  na

$$\rho = \frac{3eZ}{4\pi R^3}. \quad (3.9)$$

Po dosazení do prvního členu ze vztahu 3.8 dostáváme

$$\int \rho r^2 d\mathbf{r} = ZeR^2. \quad (3.10)$$

Chtěli bychom získat vztah pro posunutí energetických hladin způsobené monopólovým členem. K tomu ještě musíme přepsat členy  $V_{ij}$  do vhodnějšího tvaru. Využijeme nejprve toho, že je díky záměnnosti druhých derivací je tenzor druhého řádu  $V_{ij}$  symetrický, je tedy normální. Z toho nám okamžitě plyne existence ortonormální souřadné soustavy takové, že v ní bude gradient elektrického pole diagonální, tedy že nenulové budou pouze složky  $V_{ii}$ . To je příjemné, protože můžeme nyní využít Poissonovy rovnice, ve které za hustotu elektrického náboje pocházející od elektronů, bereme amplitudu jejich vlnové funkce v místě jádra.

$$\left( \sum_i^3 V_{ii} \right)_0 = \left( \Delta \hat{V} \right)_0 = -4\pi e |\psi(0)|^2 \quad (3.11)$$

Pokud nyní vztahy 3.10 a 3.11 spojíme a vynásobíme hodnotou  $3/5$ , která působí, jako experimentální opravný faktor pro změnu z reálné hustoty náboje v jádře na homogenní hustotu (Gütlich (2011)), dostaneme chtěný posun v energii. Protože je posun energií tímto mechanismem velmi malý, řádově  $10^{-8}$  eV, značíme ho jako  $\delta E$ .

$$\delta E = -\frac{2\pi}{5} Z e^2 R^2 |\psi(0)|^2 \quad (3.12)$$

Odhadnutý poloměr však není stejný pro jádra v základním a excitovaném stavu. Pro správné vysvětlení pozorování je třeba vzít v úvahu schéma experimentu.  $\gamma$  jsou nejprve vyzařeny ze zdroje a následně absorbovány ve vzorku. Proto je potřeba zavést hustotu elektronů v jádře jak pro zdroj, tak pro vzorek. Označíme je  $|\psi_S(0)|^2$  a  $|\psi_A(0)|^2$ . Pokud ještě označíme rozdíl poloměrů v excitovaném a základním stavu  $\Delta R$  a polovinu jejich součtu  $R$ , dostaneme vztah pro izomerní posuv  $\delta$  (*IS* - Isomer Shift)

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 \left[ |\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2 \right] R^2 \frac{\Delta R}{R}. \quad (3.13)$$

Pokud bychom chtěli mít výsledek v jednotkách SI bylo by ještě nutné vynásobit výrazy zpátky konstantou  $1/(4\pi\epsilon_0)$ .

Izomerní posuv má ještě teplotně závislý příspěvek. Ten je způsoben termálním pohybem atomů v krystalové mřížce. Ze vztahu pro relativistický Dopplerův jev pak plyne vztah pro tento posuv, zvaný taky jako „Second Order Doppler shift - (SOD)“

$$\delta_{SOD} = -E_0 \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2}. \quad (3.14)$$

Pokud budeme opět uvažovat Debyeův model kmitů krystalové mřížky, můžeme z něj vypočítat střední kvadratickou rychlost atomů mřížky a tu dosadit do vztahu 3.14, dostaneme poté (Gütlich (2011))

$$\delta_{SOD} = -\frac{9k_B E_0}{16M_{eff}c^2} \left[ \theta_M + 8T \left( \frac{T}{\theta_M} \right)^3 \int_0^{\theta_M/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right], \quad (3.15)$$

kde  $M_{eff}$  je efektivní hmotnost kmitajících atomů a  $\theta_M$  je Mössbauerova teplota.

### 3.2.2 Kvadrupólové štěpení

Uvážíme-li druhý člen vztahu 3.8, který pojmenujeme  $Q_{ij}$ , a dosadíme ho do vztahu pro elektrickou energii, dostaneme vztah

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} Q_{ij}. \quad (3.16)$$

Toto je však neuspokojivý tvar. Naštěstí je  $V_{ij}$  díky záměnnosti druhých derivací symetrický tenzor. Díky symetrii ho můžeme diagonalizovat tak, že vlastní vektory budou tvořit ortonormální bázi. Pokud tedy zvolíme souřadnou soustavu shodně s hlavními osami gradientu elektrického pole, dostaneme pouze složky  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  a  $V_{zz}$ . Protože ke gradientu elektrické intenzity přispívají pouze  $p$ ,  $d$  a u těžších prvků i  $f$  elektrony, jejichž pravděpodobnost výskytu v jádře je prakticky

nulová, musí mít z Laplaceovy rovnice  $V_{ij}$  nulovou stopu. Jedna ze tří diagonálních složek EFG tenzoru je tak nadbytečná. Jako druhá nezávislá složka se proto zavádí parametr asymetrie  $\eta$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (3.17)$$

Člen  $Q_{ij}$  můžeme díky Wignerovu-Eckartovu teorému pomocí operátorů momentu hybnosti  $\hat{\mathbf{I}}^2, \hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$  a následně pomocí snižovacích a zvyšovacích operátorů  $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y, \hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$  přepsat 3.16 do tvaru (Gütlich (2011))

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_z^2 - \hat{\mathbf{I}}^2 + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right], \quad (3.18)$$

kde  $Q$  je kvadrupólový moment jádra a  $I$  jsou kvantová čísla odpovídající vlastním hodnotám  $\hat{\mathbf{I}}^2$ . Rozdíl vlastních energií tohoto hamiltoniánu energie se nazývá kvadrupólové štěpení (Quadrupole Splitting -  $QS$ ). Účinky operátorů  $\hat{I}_z$  a  $\hat{\mathbf{I}}^2$  jsou popsány v části 2. Účinek snižovacího/zvyšovacího operátoru na stav s kvantovým číslem  $m_I$  je následující

$$\langle m_I \pm 1 | \hat{I}_\pm | m_I \rangle = \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I \pm 1)}. \quad (3.19)$$

Pokud má gradient elektrické intenzity tříčetnou, či vyšší rotační symetrii vzhledem k ose procházející jádrem, pak jsou si  $V_{xx}$  a  $V_{yy}$  rovny a  $\eta = 0$ . Pokud operátory nahradíme jejich vlastními hodnotami, dostaneme z rovnice 3.18 pro  $\eta = 0$

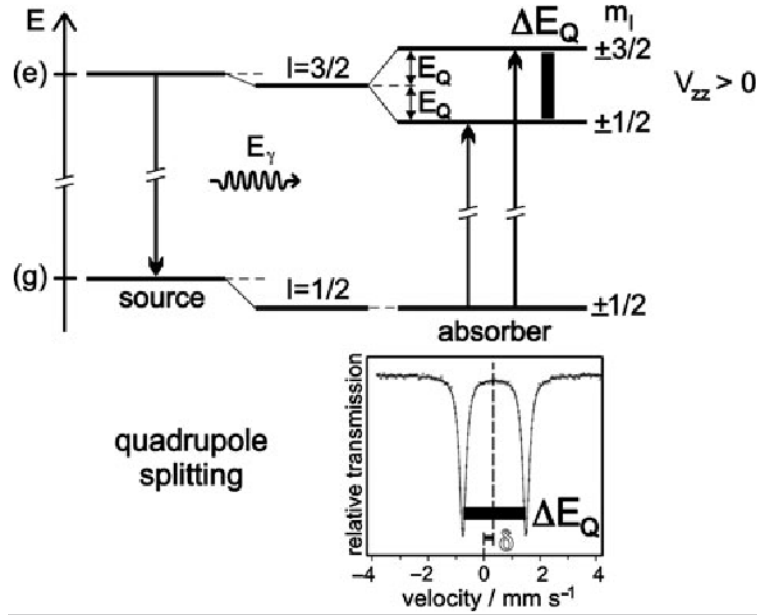
$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3m_I^2 - I(I+1) \right], \quad (3.20)$$

z čehož je patrné, že v případě osově symetrického EFG tenzoru kvadrupólová interakce snímá degeneraci velikosti průmětu spinu jádra do z-ové osy EFG tenzoru. Pro jádro  $^{57}\text{Fe}$  pak dostaneme dva stavy ve tvaru  $|I, m_I\rangle: |3/2, \pm 3/2\rangle$  a  $|3/2, \pm 1/2\rangle$ . To odpovídá pozorování dubletu spektrálních čar. Situace je znázorněna na obrázku 3.2.

Pokud však není  $\eta$  nulový, dostaneme po diagonalizaci tvar 3.21 (Gütlich (2011))

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3m_I^2 - I(I-1) \right] \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}. \quad (3.21)$$





Obrázek 3.2: Schéma kvadrupólového štěpení pro osově symetrický EFG tenzor. Převzato z Gütlich (2011).

### 3.3 Interakce jádra s magnetickým polem

Budeme uvažovat pouze interakci jádra s magnetickým dipólem, magnetické kvadrupólové příspěvky budeme zanedbávat.

Hamiltonián takovéto interakce vypadá následovně:

$$\hat{H}_M = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{B}}_{eff} = -g_N \mu_N \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{B}}_{eff}, \quad (3.22)$$

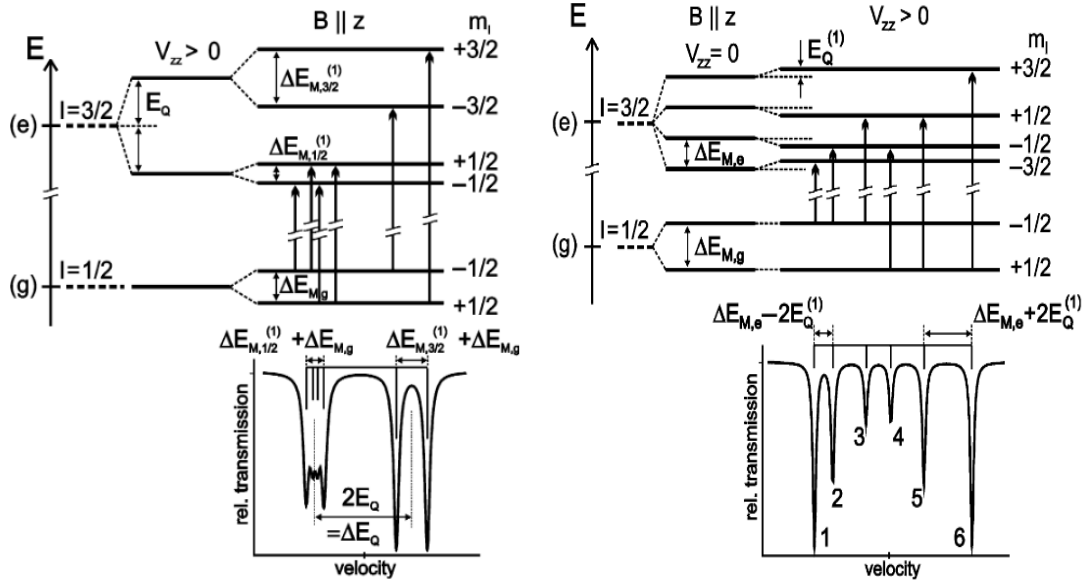
kde  $g_N$  je jaderný Landéův g-faktor,  $\mu_N$  je jaderný magneton a  $B_{eff}$  efektivní hyperjemné magnetické pole v místě jádra, které vzniká interakcí magnetických momentů elektronů s atomovým jádrem a dipól-dipólovou interakcí  $\mathbf{B}_{dip}$  ostatních magnetických iontů. V případě, že je orbitální moment hybnosti zamrzlý, zůstává pouze interakce se spinem elektronů, která generuje první člen hyperjemného magnetického pole (Sedlák a Kuz'min (1978))

$$\mathbf{B}_{hf} = \frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi} \left[ \frac{\mathbf{s}}{r^3} - 3 \frac{\mathbf{r}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})}{r^5} + \frac{8\pi}{3} \mathbf{s} \delta(\mathbf{r}) \right] + \mathbf{B}_{dip}, \quad (3.23)$$

kde  $\mathbf{s}$  je spin elektronu,  $\mathbf{r}$  je polohový vektor elektronu,  $r$  jeho velikost a  $\delta$  je Diracova  $\delta$  distribuce. Poslední člen v hranaté závorce se nazývá Fermiho kontaktní interakce. Pokud je přítomno ještě externí magnetické pole, skládá se vektorově s hyperjemným magnetickým polem na efektivní pole v místě jádra  $\mathbf{B}_{eff}$ .

Magnetická interakce sejme degeneraci vlastních stavů původního hamiltoniánu a rozštěpí původní energetické hladiny na Zeemanův multiplet. Rozštěpení je ekvidistantní podle  $m_I$ . Diagonalizace hamiltoniánu převede problém do souřadné soustavy, ve které jedna z os splývá s vektorem magnetické indukce, konvenčně osy  $z$ , proto můžeme prozatím brát v úvahu pouze velikost vektoru magnetické indukce

$$E_M = -g_N \mu_N B_{eff} m_I. \quad (3.24)$$



Obrázek 3.3: Vlevo: Kvadrupólová interakce je silnější, než magnetická interakce. Hladiny jsou nejprve rozděleny na dublet a až poté je jemně sejmuta degenerace magnetickým polem. Vpravo: Magnetická interakce je silnější, než kvadrupólová. Nejprve je díky magnetické interakci sejmuta celá degenerace a poté jsou mírně posunuty jednotlivé hladiny od sebe nebo k sobě, podle znaménka  $V_{zz}$ . Převzato z Gütlich (2011).

### 3.4 Kombinace elektrické a magnetické hyperjemné interakce

$$\hat{H} = \delta E + \hat{H}_Q + \hat{H}_M \quad (3.25)$$

Standardně se používají dvě různé aproximace. V jedné je kvadrupólová interakce výrazně silnější, než magnetická interakce. V druhé je tomu naopak. Oba případy jsou znázorněny na obrázku 3.3. Izomerní posuv můžeme v dalších úvahách zanedbávat, neboť posouvá všechny energie stejně.

Naměřená data odpovídají případu, kdy je silnější kvadrupólová interakce, tedy  $eQV_{zz}/2 \gg g_N\mu_N B_{eff}$  4.14. Nejprve ale ještě v rychlosti popíšeme případ, kdy je magnetická interakce mnohem silnější, než kvadrupólová.

#### 3.4.1 Aproximace $g_N\mu_N B_{eff} \gg eQV_{zz}/2$

Budeme pracovat v souřadné soustavě, ve které nabývá vektor magnetické indukce tvaru  $\mathbf{B}_{eff} = (0, 0, B_{eff})$ . Jeho směr bude osa kvantování. Kvadrupólová interakce započtená v prvním řádu poruchového počtu posouvá dvojice se stejnou velikostí magnetického kvantového čísla stejně. Výsledkem je pak spektrum zobrazené na obrázku 3.3 vpravo. Štěpení energetických hladin odpovídající spinu jádra  $I = 3/2$  jsou (Gütlich (2011))

$$E_{MQ} = -g_N m_I B_{eff} + (-1)^{|m_I| + \frac{1}{2}} \mu_N \frac{eQV_{zz}}{8} \left( 3 \cos^2(\theta) - 1 + \eta \sin^2(\theta) \cos(2\phi) \right), \quad (3.26)$$

kde  $\theta$  a  $\phi$  jsou úhly osy  $V_{zz}$  EFG tenzoru vůči námi zvolené bázi. Energie základního stavu jádra nejsou ovlivněny kvadrupólovou interakcí a jejich energie jsou rozštěpeny pouze magnetickou interakcí 3.24.

### 3.4.2 Aproximace $eQV_{zz}/2 \gg g_N \mu_N B_{eff}$

Jelikož považujeme kvadrupólovou interakci za silnější, budeme postupovat v souřadné soustavě, která je EFG tenzoru vlastní. Kartézské souřadné osy  $x$ ,  $y$  a  $z$  ztotožníme se směry  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  a  $V_{zz}$ . Magnetickou indukci můžeme díky tomu rozepsat v těchto osách. Výsledný vztah má pak tento tvar 3.27 (Kündig (1967))

$$\hat{H} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left( 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right) - g_N \mu_N B_{eff} \left( \hat{I}_z \cos(\theta) + \frac{\sin(\theta)e^{-i\phi}}{2}(\hat{I}_+ + e^{2i\phi}\hat{I}_-) \right), \quad (3.27)$$

kde  $\theta$  a  $\phi$  jsou úhly mezi  $V_{zz}$  a  $B_{eff}$  jako ve sférických souřadnicích. Tento hamiltonián lze pro jádro se spinem  $I = 3/2$  vyjádřit jako matici 4x4. Úloha je sice díky tomu analyticky řešitelná, ale výsledek je příliš komplikovaný pro to, aby byl užitečný. Přistupuje se tak k aproximacím, nebo numerické diagonalizaci. Pro nejjednodušší a zároveň nejhrubější aproximaci zanedbáme parametr asymetrie a magnetickou interakci budeme považovat za malou. Započítáme ji tak pouze v prvním řádu stacionárního poruchového počtu.

Spočítejme nyní energie, při nichž v této aproximaci absorbuje vzorek  $\gamma$  záření. K tomu budeme potřebovat znát energie hladin pro základní i excitovaný stav jádra.

Spočítejme nejprve energie pro excitovaný stav jádra  $^{57}\text{Fe}$ . Jeho spin je  $3/2$ . Za  $\hat{H}_0$  budeme považovat kvadrupólový člen bez parametru asymetrie, jenž označíme  $\hat{H}_{Q0}$ .

$$\hat{H}_{Q0} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left( 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right) \quad (3.28)$$

Pro přehlednost nejprve vypíšeme maticovou reprezentaci jednotlivých operátorů pro jádra se spinem  $I = 3/2$ , v bázi Hilbertova prostoru zobrazené v tabulce 3.1.

$m_I/m'_I$	+3/2	+1/2	-1/2	-3/2
+3/2				
+1/2				
-1/2				
-3/2				

Tabulka 3.1: Volba báze Hilbertova prostoru při výpočtu energií absorbovaných vzorkem pro jádra se spinem  $I = 3/2$ .

$$\hat{I}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix}, \quad \hat{I}_z^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 9 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 9 \end{pmatrix}, \quad \hat{I}^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 15 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 15 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 15 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 15 \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

Maticice jsou v diagonálním tvaru a my ihned vidíme, že obě vlastní čísla jsou dvojnásobně degenerovaná. Označíme je  $E_{Q+} = +\frac{eQV_{zz}}{4}$  a  $E_{Q-} = -\frac{eQV_{zz}}{4}$  (viz 3.20). Dle tabulky 3.1 máme

$$E_{Q+} : \quad \left| \frac{3}{2}, +\frac{3}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

$$E_{Q-} : \quad \left| \frac{3}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.31)$$

$$(3.32)$$

Máme tedy vlastní stavy hamiltoniánu s pouze kvadrupólovou interakcí. Nyní můžeme přidat magnetickou interakci v prvním řádu poruchového počtu. Stationární poruchová teorie dává následující vztah pro sejmutí degenerace energií (Cejnar (2013))

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_{0i,1} | \hat{H}' | \psi_{0i,1} \rangle & \langle \psi_{0i,1} | \hat{H}' | \psi_{0i,2} \rangle & \cdots \\ \langle \psi_{0i,2} | \hat{H}' | \psi_{0i,1} \rangle & \langle \psi_{0i,2} | \hat{H}' | \psi_{0i,2} \rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = E_{1_i} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (3.33)$$

$|\psi_{0i,j}\rangle$  odpovídají j-tému bázovému vektoru z i-tého degeneračního podprostoru. V našem případě máme dvě různá dvakrát degenerovaná vlastní čísla, což znamená, že máme dvě 2x2 matice a hodnoty  $i \in \{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\}$ . Matice, pojmenujme je pouze z praktických důvodů  $\mathbb{A}$  a  $\mathbb{B}$ , které potřebujeme diagonalizovat mají tvar 3.36, v němž  $\hat{H}'$  je

$$\hat{H}' = -g_N \mu_N B_{eff} \left( \hat{I}_z \cos(\theta) + \frac{\sin(\theta)e^{-i\phi}}{2} (\hat{I}_+ + e^{2i\phi} \hat{I}_-) \right) \quad (3.34)$$

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} \langle \frac{3}{2}, +\frac{3}{2} | \hat{H}' | \frac{3}{2}, +\frac{3}{2} \rangle & \langle \frac{3}{2}, +\frac{3}{2} | \hat{H}' | \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle \\ \langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} | \hat{H}' | \frac{3}{2}, +\frac{3}{2} \rangle & \langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} | \hat{H}' | \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

$$\mathbb{B} = \begin{pmatrix} \langle \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} | \hat{H}' | \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} | \hat{H}' | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \\ \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \hat{H}' | \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \hat{H}' | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \end{pmatrix}. \quad (3.36)$$

Po dosazení pak vypadají matice následovně

$$\mathbb{A} = \frac{3}{2} B_{eff} \cos(\theta) g_N \mu_N \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

$$\mathbb{B} = -B_{eff} g_N \mu_N \begin{pmatrix} \frac{\cos(\theta)}{2} & \sin(\theta)e^{-i\phi} \\ \sin(\theta)e^{i\phi} & -\frac{\cos(\theta)}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.38)$$

$\mathbb{A}$  je již diagonální,  $\mathbb{B}$  musíme diagonalizovat. Tím získáme kýžené energie

$$E_{\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2}} = \mp \frac{3}{2} B_{eff} g_N \mu_N \cos(\theta) \quad (3.39)$$

$$E_{\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}} = \mp \frac{1}{2} B_{eff} g_N \mu_N \cos(\theta) \sqrt{1 + 4 \tan^2(\theta)}. \quad (3.40)$$

Energie pro základní stav se spinem  $I = 1/2$  jsou k výpočtu přívětivější. Stačí pouze dosadit do  $\hat{H}'$ , neboť pro spin  $1/2$  se kvadrupólová interakce neuplatňuje. Výsledkem jsou energie

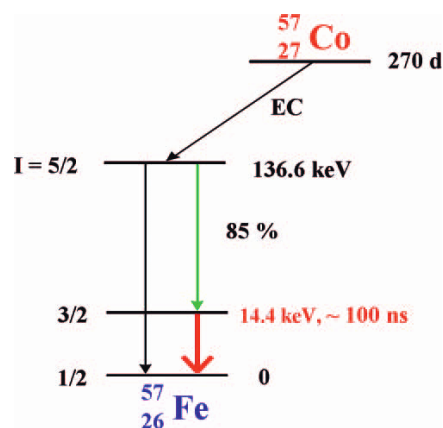
$$E_{\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}} = \mp \frac{g_N \mu_N B_{eff}}{2} \cos(\theta). \quad (3.41)$$

Pro základní stav jádra  $^{57}\text{Fe}$  je  $g_{Ng} = 0,1806$  a pro excitovaný stav  $g_{Ne} = -0,102$  (Sedlák a Kuz'min (1978)). Zbývá už jen spočítat energie, na nichž budou jednotlivé přechody viditelné. To jsou pouhé rozdíly výše spočtených energií. Povolené přechody jsou takové, v nichž se změní  $I$  o jedna a  $m_I$  maximálně o 2. V prvním řádu poruchového počtu jsou však změny  $m_I$  o 2 zakázány a uskutečňují se pouze ty, ve kterých se mění  $m_I$  nejvýše o 1. Druhá a třetí rovnice tak odpovídají energiím přechodů, které by v této aproximaci nebyly pozorovány.

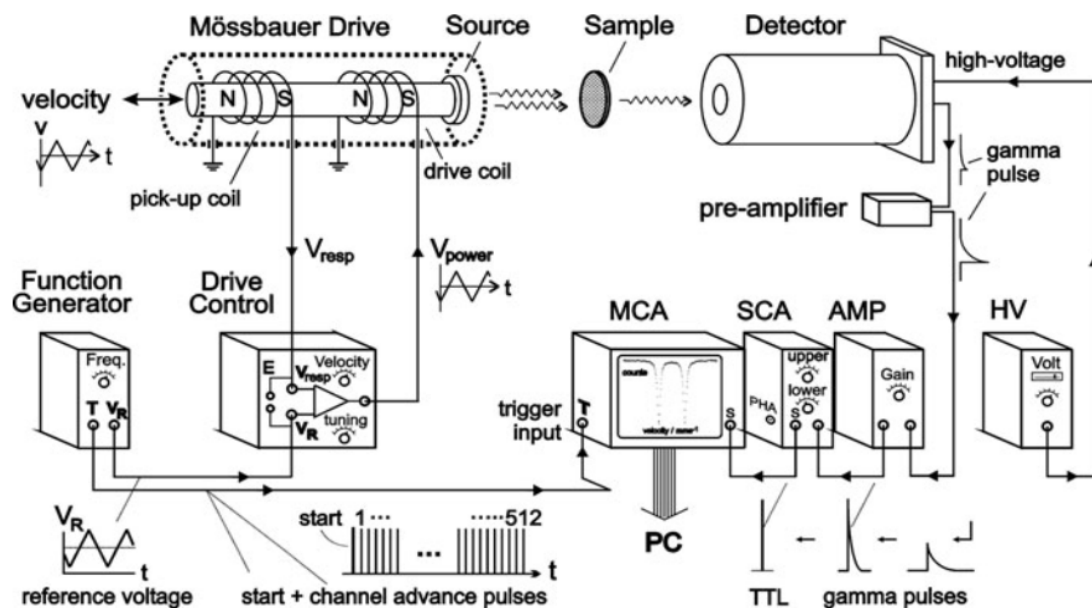
$$\begin{aligned} \Delta E_{+\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}} &= \frac{eQV_{zz}}{4} - \frac{3}{2} g_{Ne} \mu_N B_{eff} \cos(\theta) + \frac{g_{Ng} \mu_N B_{eff}}{2} \cos(\theta) \\ \Delta E_{-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}} &= \frac{eQV_{zz}}{4} - \frac{3}{2} g_{Ne} \mu_N B_{eff} \cos(\theta) - \frac{g_{Ng} \mu_N B_{eff}}{2} \cos(\theta) \\ \Delta E_{+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}} &= \frac{eQV_{zz}}{4} + \frac{3}{2} g_{Ne} \mu_N B_{eff} \cos(\theta) + \frac{g_{Ng} \mu_N B_{eff}}{2} \cos(\theta) \\ \Delta E_{-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}} &= \frac{eQV_{zz}}{4} + \frac{3}{2} g_{Ne} \mu_N B_{eff} \cos(\theta) - \frac{g_{Ng} \mu_N B_{eff}}{2} \cos(\theta) \\ \Delta E_{+\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}} &= -\frac{eQV_{zz}}{4} + \frac{1}{2} g_{Ne} \mu_N B_{eff} \cos(\theta) \sqrt{1 + 4 \tan^2(\theta)} + \frac{g_{Ng} \mu_N B_{eff}}{2} \cos(\theta) \\ \Delta E_{-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}} &= -\frac{eQV_{zz}}{4} + \frac{1}{2} g_{Ne} \mu_N B_{eff} \cos(\theta) \sqrt{1 + 4 \tan^2(\theta)} - \frac{g_{Ng} \mu_N B_{eff}}{2} \cos(\theta) \\ \Delta E_{+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}} &= -\frac{eQV_{zz}}{4} - \frac{1}{2} g_{Ne} \mu_N B_{eff} \cos(\theta) \sqrt{1 + 4 \tan^2(\theta)} + \frac{g_{Ng} \mu_N B_{eff}}{2} \cos(\theta) \\ \Delta E_{-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}} &= -\frac{eQV_{zz}}{4} - \frac{1}{2} g_{Ne} \mu_N B_{eff} \cos(\theta) \sqrt{1 + 4 \tan^2(\theta)} - \frac{g_{Ng} \mu_N B_{eff}}{2} \cos(\theta) \end{aligned} \quad (3.42)$$

### 3.5 Mössbauerova spektroskopie v transmisním uspořádání

V experimentech Mössbauerovy spektroskopie, pomocí níž byla získána data pro tuto práci byl použit zářič užívající izotopu  $^{57}\text{Co}$  v rhodiové matici.  $^{57}\text{Co}$  se rozpadá elektronovým záchytom na  $^{57}\text{Fe}$  s jádrem v excitovaném stavu a následně se postupně dostává do základního stavu za vyzáření  $\gamma$  kvant 3.4. Pro Mössbauerovu spektroskopii je významný přechod z hladiny odpovídající spinu jádra  $I = 3/2$  na hladinu odpovídající spinu jádra  $I = 1/2$ . Při tomto přechodu je vyzářeno  $\gamma$  o energii přibližně 14,413 keV (Schröder a kol. (2011)). Zářič je uložen do pohyblivého kývače. Ten je řízen funkčním generátorem a elektronickým regulátorem pohybu. Díky nim se kývač periodicky pohybuje s konstantním zrychlením, a tím, díky Dopplerovu jevu, mění energii vyzářeného  $\gamma$ , které se následně absorbuje ve vzorku. Kvůli jeho chemickým vlastnostem mohou být jaderné energetické hladiny různě modifikovány. Prošlé záření je detekováno v detektoru. Signál z detektoru je následně zesílen v předzesilovači a zesilovači. Poté jsou v jednonálovém analyzátoru vybrány pouze pulzy odpovídající přechodům s energií 14,4 keV. Ostatní pulzy odpovídající jiným energiím jsou odfiltrovány. Na vícekanálovém analyzátoru jsou pak prošlé pulzy roztríděny do 1024 kanálů podle rychlosti kývače, při které byly zachyceny. Tato data jsou uložena do počítače. Výsledný počet kanálů však není 1024 ale 512, protože je ještě nutno spektrum složit kvůli pilovitému průběhu rychlosti kývače. Typické schéma experimentu znázorněno na obrázku 3.5.



Obrázek 3.4: Rozpad  $^{57}\text{Co}$  na  $^{57}\text{Fe}$  elektronovým záchytom. Převzato z Schröder a kol. (2011).

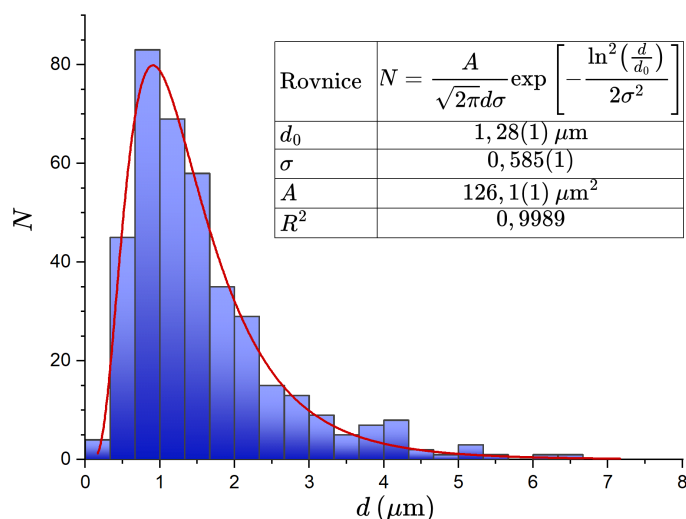


Obrázek 3.5: Schematický náčrt experimentálního uspořádání pro Mössbauerovu spektroskopii. MCA - vícekanálový analyzátor, SCA - jednocanálový analyzátor, AMP - zesilovač, HV - zdroj vysokého napětí. Převzato z Gütlich (2011).

# 4. Experimenty a jejich výsledky

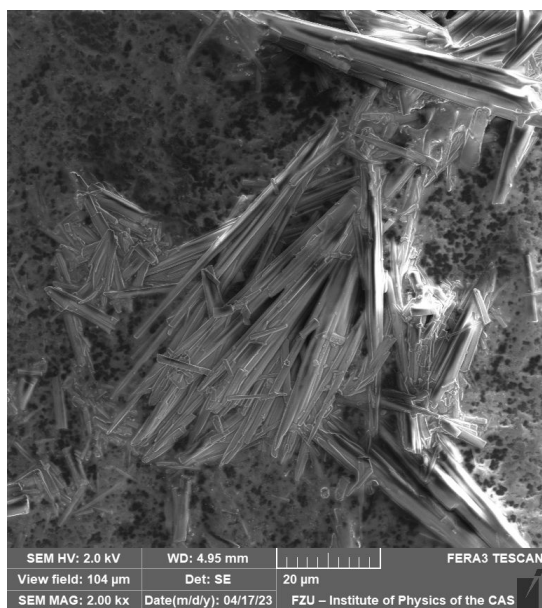
## 4.1 Charakterizace krystalitů

Fotografie krystalitů ICR-5 byly pořízeny na skenovacím elektronovém mikroskopu Tescan FERA 3. V programu NIS-Elements byly změřeny šířky tyčinkovitých krystalitů. Kvůli jejich tvaru a uspořádání nebylo možno spolehlivě měřit jejich délky, neboť nebylo z fotografií pořízených SEM jasné, kde krystality končí a kde začínají. Jejich délka se pohybuje mezi 10 až 60  $\mu\text{m}$ . Některé z krystalitů tvoří útvary podobné štětečkům. Na jedné straně jsou pohromadě a na druhé jsou tyčinky roztřepené. Distribuce šířek krystalitů proložená logaritmicko-normálním rozdělením je zobrazena na obrázku 4.1. Medián šířky krystalitů je  $d_0 = 1,28(1) \mu\text{m}$  a  $\sigma = 0,59(1)$ . Některé z fotografií ze skenovacího elektronového mikroskopu jsou přiloženy níže na obrázcích 4.2.

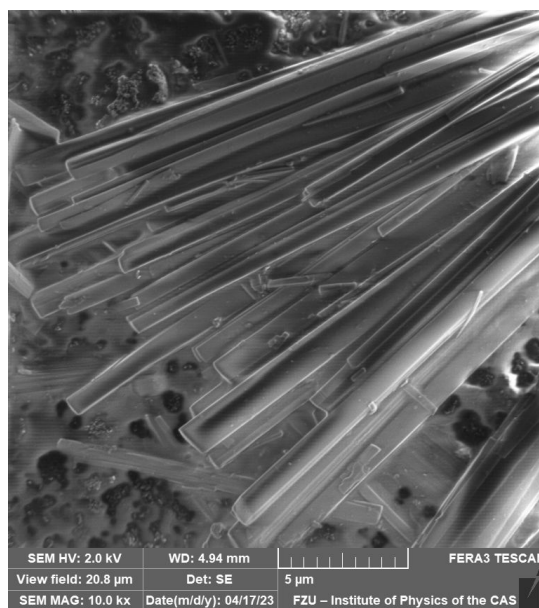


Obrázek 4.1: Distribuce šířek krystalitů ICR-5.

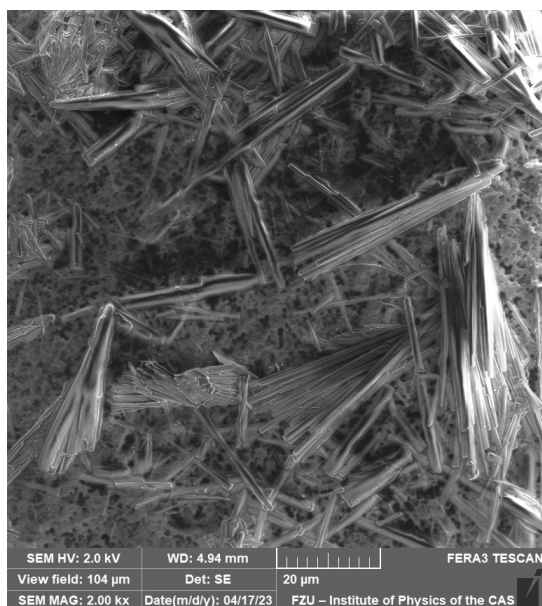




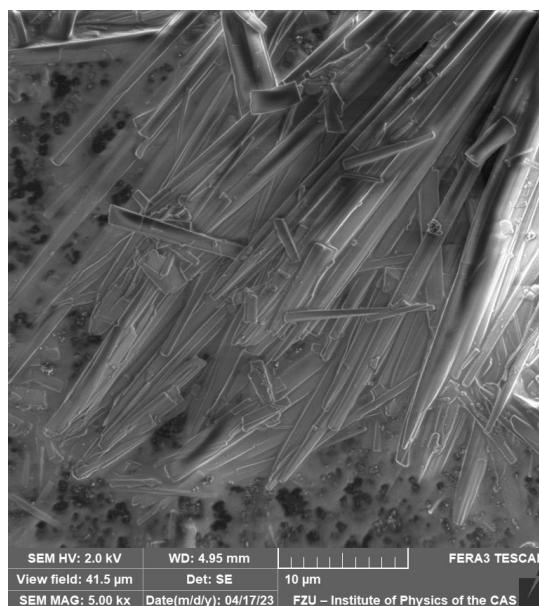
(a)



(b)



(c)



(d)

Obrázek 4.2: Fotografie krystalitů ICR-5 pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem. Vlevo jsou obrázky shluků krystalitů. Jejich tvar připomíná jehlice, či tyčinky. Na obrázcích vpravo je detail krystalitů.

## 4.2 Magnetické vlastnosti

K měřením byl použit SQUID magnetometr MPMS XL-7 společnosti Quantum Design schopný vytvořit magnetické pole až 7 T. Měření byla provedena v rozsahu teplot od 2 K do 300 K jak v režimu chlazení bez externího magnetického pole (ZFC), tak v režimu chlazení ve stejnosměrných externích magnetických polích (FC) o velikostech 0,01 T, 0,1 T, 1 T, 2 T, 3 T a 7 T na práškovém vzorku ICR-5 zafixovaném vteřinovým lepidlem.

### 4.2.1 Teplotní závislost molární susceptibility

Z magnetizace naměřené SQUID magnetometrem byla vypočtena molární susceptibilita. Měření byla vykreslena pro všechny velikosti externího magnetického pole  $B = 0,1 \text{ T}$ ,  $1 \text{ T}$ ,  $2 \text{ T}$ ,  $3 \text{ T}$  a  $7 \text{ T}$ . Měření pro  $0,01 \text{ T}$  zde není uvedeno, neboť ho postihuje šum a nejistota velikosti externího magnetického pole. Na obrázcích 4.3-4.7 jsou pro zmíněné  $B$  vykresleny závislosti hmotnostní magnetizace  $M$  a inverzní molární susceptibility  $\chi_m^{-1}$  na teplotě v režimech ZFC a FC. Teplotní závislostí nad  $150 \text{ K}$  je proložena přímkou odpovídající Curieovu zákonu 2.21. Průsečík je vždy na kladné poloose, což *může* naznačovat, že je ve vzorku feromagnetická interakce nejsilnější. Vykreslená data byla pořízena při zahřívání vzorku. Magnetické momenty na jeden atom železa a Curieovy teploty odhadnuté proložení teplotní závislosti  $\chi_m^{-1}$  Curieovým zákonem (2.21) jsou uvedeny v tabulce 4.1

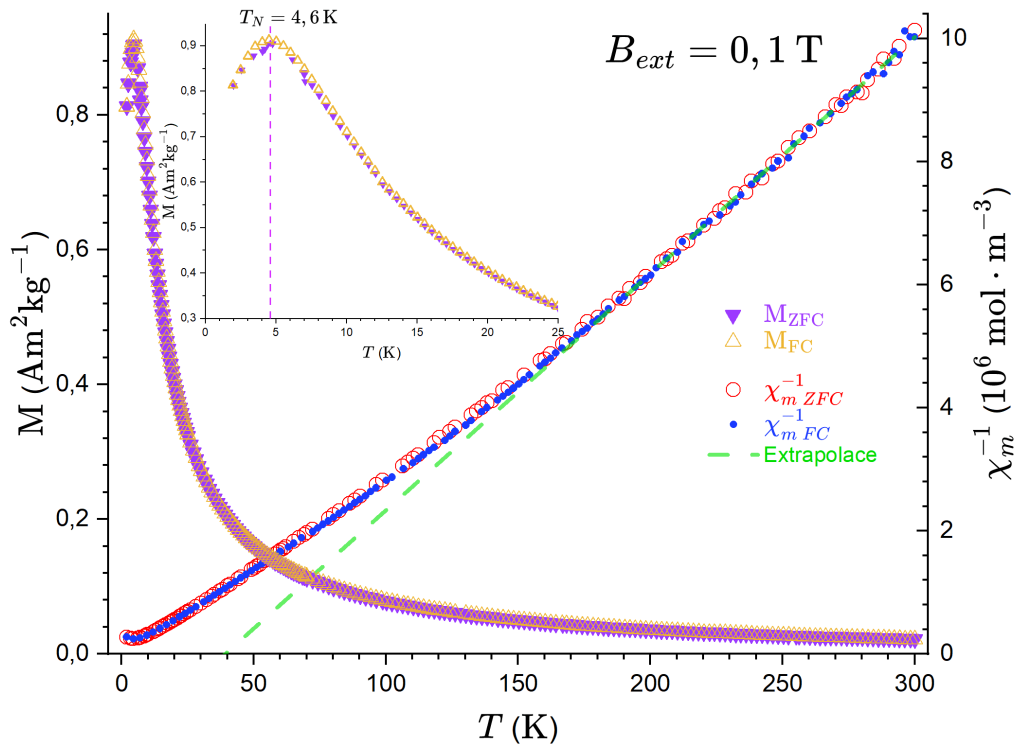
V oblasti nad  $150 \text{ K}$  se již měřený vzorek chová paramagneticky. Toto tvrzení je podpořeno výsledky z Mössbauerovy spektroskopie. Vzorek ICR-5 je při této teplotě rozštěpený na dublet pouze kvadrupólovou interakcí a sextet z nečistoty již vymizel (4.3.1). Všechny teplotní závislosti  $\chi_m^{-1}$  jsou v paramagnetické oblasti mírně konvexní. To může znamenat teplotně nezávislý diamagnetický příspěvek. Ten je modelován přidáním konstanty  $\chi_0$  do Curieova-Weissova zákona (Mugiraneza a Hallas (2022))

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} + \chi_0, \quad \chi^{-1} = \frac{T - \theta}{\chi_0(T - \theta) + C}, \quad (4.1)$$

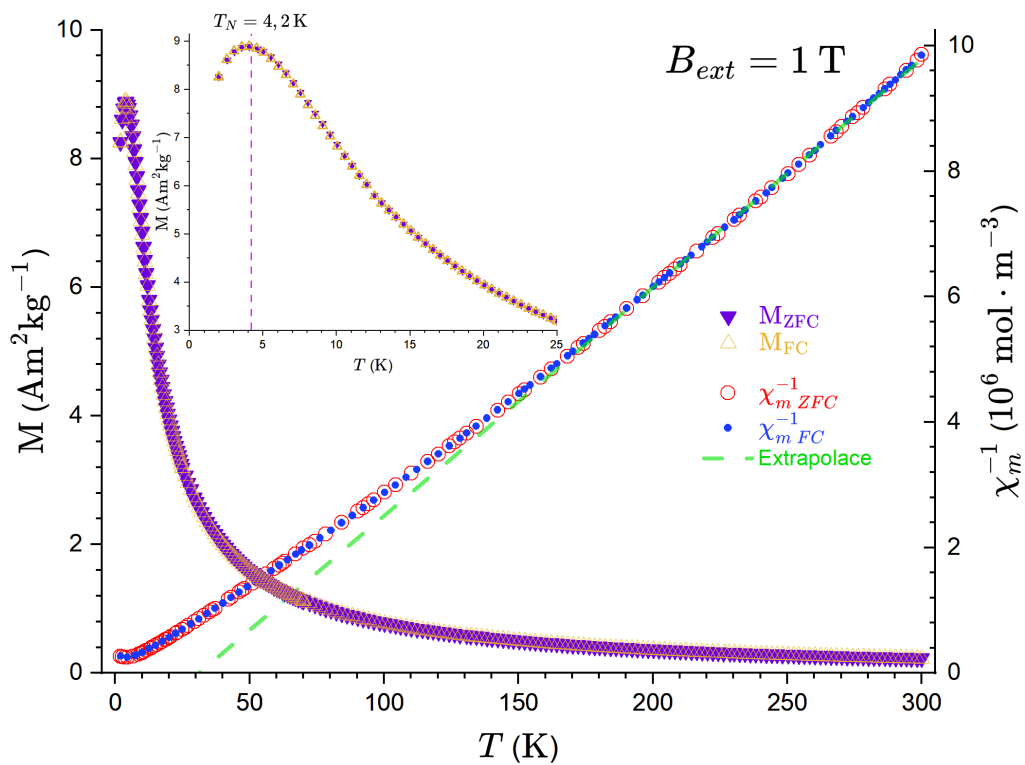
kde  $\theta$  zastupuje jak Curieovu teplotu  $T_C$ , která odpovídá kladným hodnotám  $\theta$ , tak antiferomagnetickou Curieovu teplotu  $\theta_A$ , která odpovídá záporným hodnotám  $\theta$ . Proložení tímto modelem je však zatíženo velmi vysokou korelací parametrů. Například korelace antiferomagnetické Curieovy teploty  $\theta$  a Curieovy-Weissovy konstanty je popsána zobecněnou teorií molekulárního pole 2.28. Tato problematika bude hlouběji rozebrána v diskuzi (5.1).

Tabulka 4.1: Magnetické momenty na jeden atom železa a Curieovy teploty vypočtené z proložení závislosti  $\chi_m^{-1}$  na teplotě Curieovým zákonem (2.21) pro různé hodnoty externího magnetického pole.

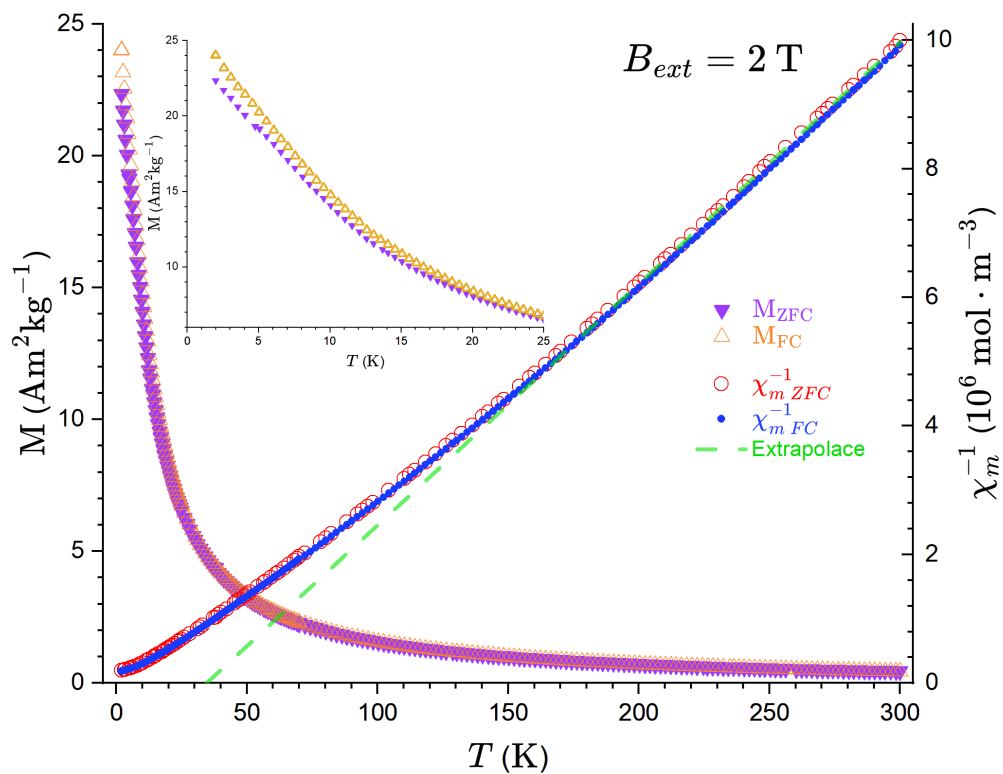
$B_{ext}$ (T)	0,1	1	2	3	7
$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	4,1	4,2	4,1	4,2	4,2
$\theta$ (K)	40	31	35	31	32



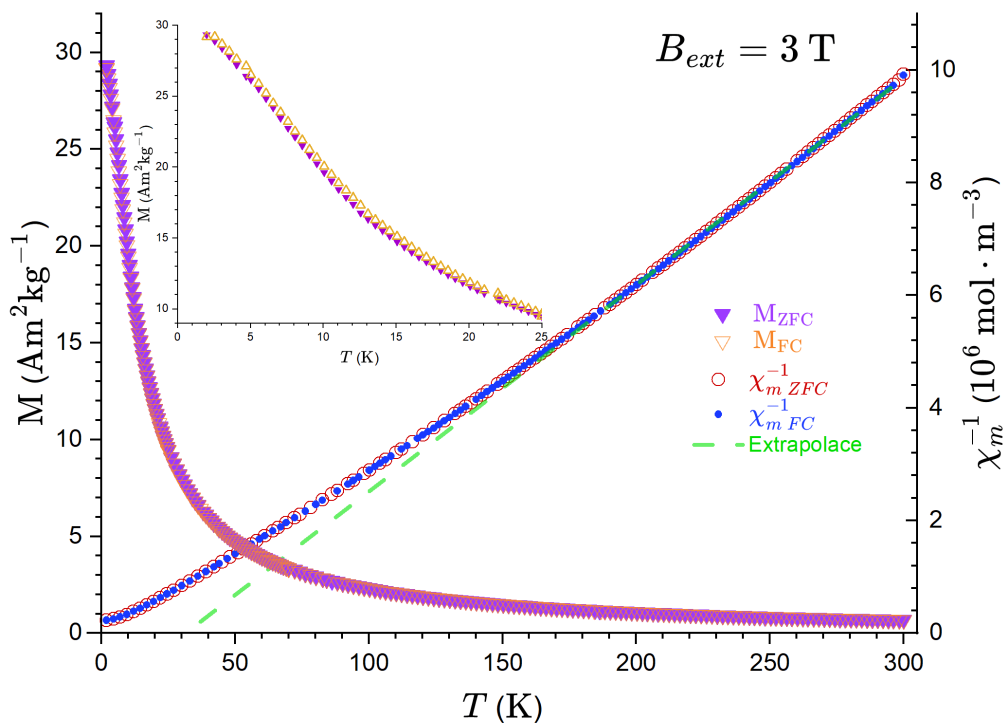
Obrázek 4.3



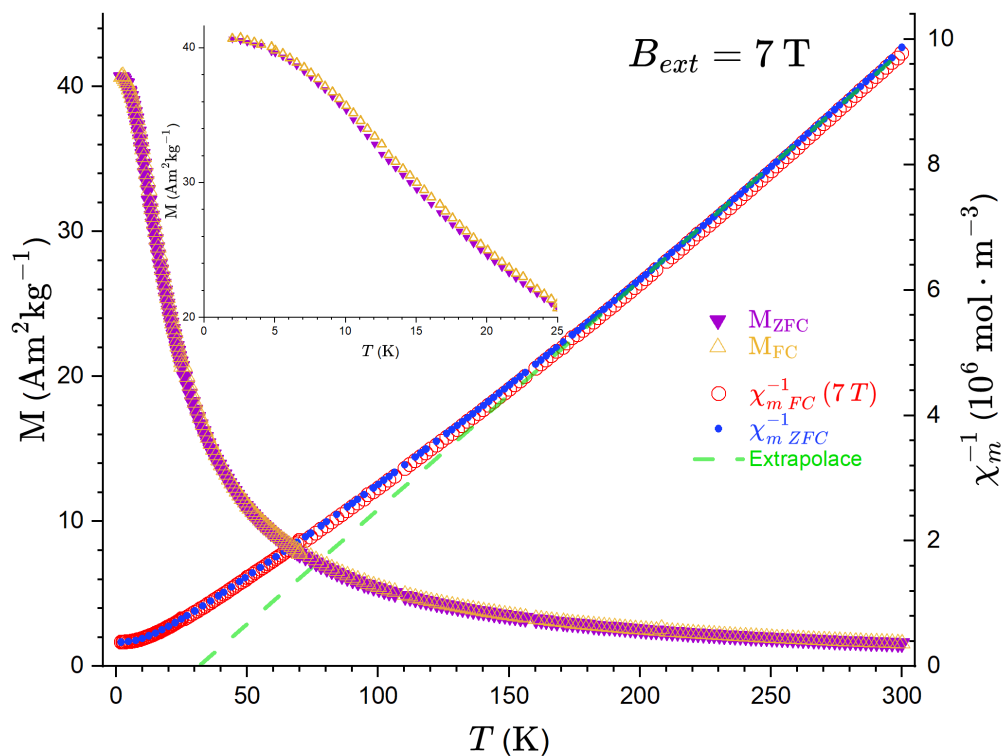
Obrázek 4.4



Obrázek 4.5



Obrázek 4.6



Obrázek 4.7

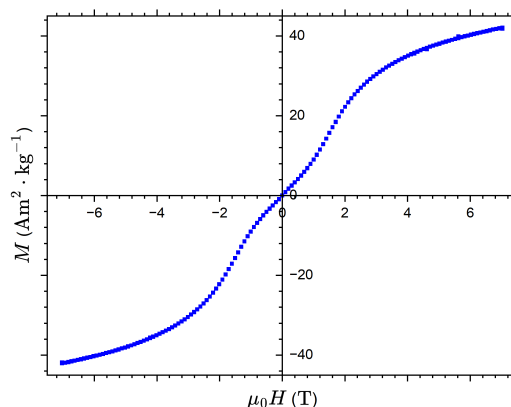
Obrázky 4.3-4.7: Teplotní závislosti magnetizace (vlevo) a inverzní molární susceptivity (vpravo). Čárkovaně je pro velikosti magnetického pole 0,1 T a 1 T vyznačena přibližná teplota antiferomagnetického uspořádání. Zelená čárkovaná přímka je extrapolace vysokoteplotní závislosti  $\chi_m^{-1}$ .

Z teplotní závislosti magnetizace za externího magnetického pole 0,1 T (4.3) lze vidět, že se látka magneticky uspořádává při teplotě přibližně  $T_N = 4,6$  K. Uspořádání je antiferomagnetické, což lze vidět z maxima teplotní závislosti magnetizace (viz 2.2). Naopak při externím magnetickém poli větším, než 2 T nízko-teplotní závislost magnetizace nadále roste. Z toho plyne, že při větší velikosti externího magnetického pole, než 1 T se narušuje antiferomagnetické uspořádání magnetických momentů a vzorek začíná být slabě feromagnetický. Magnetické momenty tedy spolu již nesvírají úhel  $180^\circ$ . S nárůstem vnějšího magnetického pole se nejspíše úhel postupně zmenšuje, což lze usuzovat ze stále rostoucí velikosti magnetizace při nejnižších teplotách a největších magnetických polích (viz 4.11). Ani při největších magnetických polích nedochází k úplnému nasycení magnetizace (viz například 4.10).

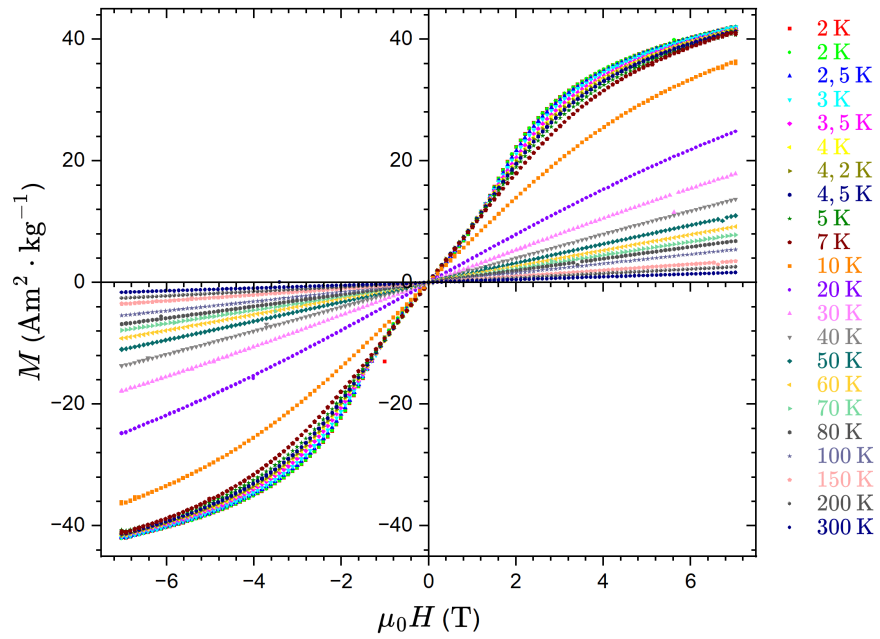
## 4.2.2 Magnetické izotermy

Na SQUID magnetometru byla změřena závislost magnetizace vzorku na externím magnetickém poli pro teploty v rozmezí od 2 K do 300 K. Naměřená data jsou vykreslena na obrázku 4.10 a zvětšený první kvadrant na obrázku 4.11. Hodnota magnetizace při teplotě 2 K a maximální velikosti externího magnetického pole je  $M_{max} = 42 \text{ Am}^2\text{kg}$ , což odpovídá efektivnímu magnetickému momentu na jeden iont železa  $\mu_{eff} = 2,7 \mu_B$ . Z toho lze usoudit, že magnetické momenty nejsou paralelní a magnetizace není nasycená. Žádná z magnetických izoterem nevykazuje hysterezi, což znamená, že jsou magnetizační procesy vratné. Při nízkých teplotách se s rostoucím magnetickým polem prudce mění derivace magnetických izoterem okolo velikosti externího magnetického pole 1,5 T, které odpovídá maximu derivace (4.12).

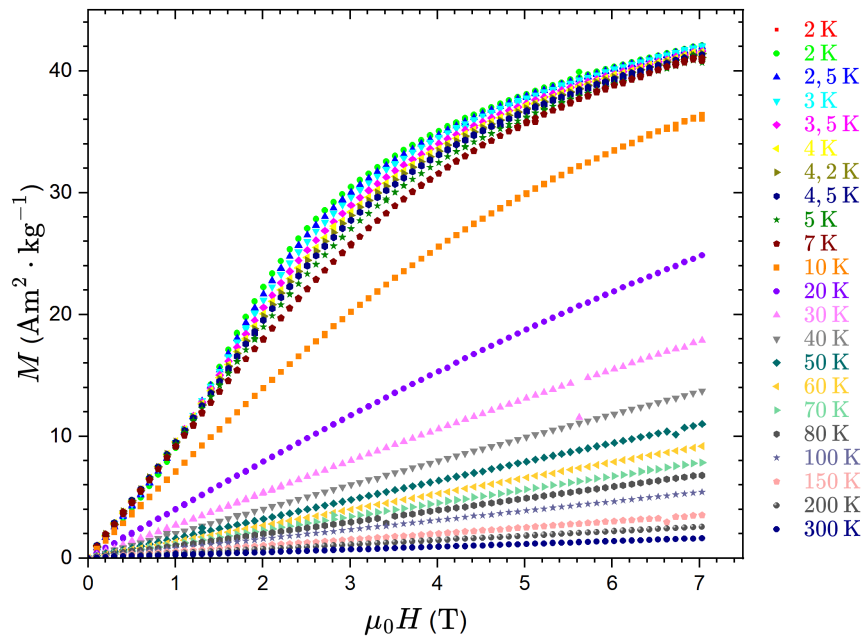
Lépe je nárůst magnetizace vidět v grafu 4.9, kde je vykreslena izoterma pro teplotu 2 K. Z grafu derivace magnetických izoterem lze nahlédnout, že prudký nárůst magnetizace mizí při teplotách vyšších, než 7 K. Nárůst magnetizace při vnějším magnetickém poli 1,5 T je pravděpodobně způsoben přechodem z antiferomagnetického uspořádání magnetických momentů iontů železa k nekolineárnímu feromagnetickému uspořádání. Není však vůbec zřejmé, zda se jedná o některé z dvojic ve spinových žebřících, nebo dokonce o spinové žebříky jako celky (viz 5.3a a 5.3d). Efekt mizí při teplotě 50 K, kdy se spolu kompenzují externí a hyperjemné magnetické pole na jádrech  $^{57}\text{Fe}$  (viz později v podkapitole 4.3.1), zároveň již změna magnetizace nezávisí na velikosti externího magnetického pole a ICR-5 se tedy dostává do paramagnetického stavu (4.12). Různé možnosti uspořádání spinových žebříků budou vyloženy v diskuzi (5.2). Změna z antiferomagnetického uspořádání magnetických momentů k nekolineárnímu feromagnetickému uspořádání vlivem



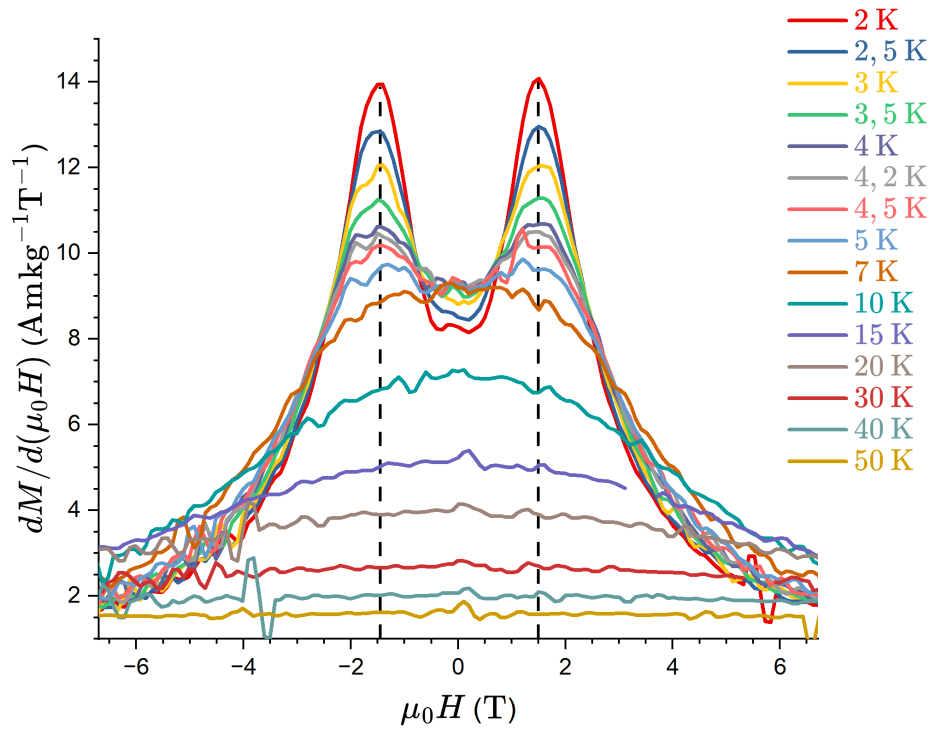
Obrázek 4.9: Magnetická izoterma při teplotě 2 K.



Obrázek 4.10: Magnetické izotermny vykreslené pro všechny naměřené teploty.



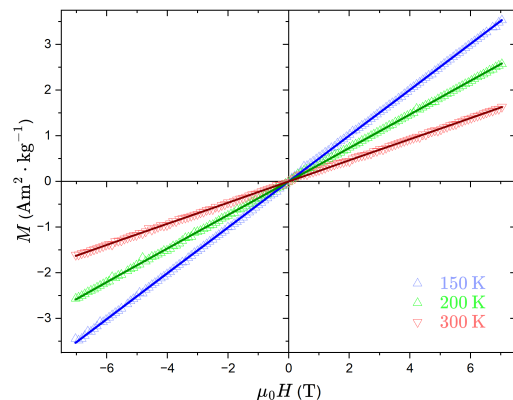
Obrázek 4.11: První kvadrant magnetických izoterm.



Obrázek 4.12: Vyhlazená derivace magnetických izoterem pro vybrané nízké teploty.

externího magnetického pole znamená, že se jedná o metamagnetický přechod. K přechodu dochází přibližně při velikosti externího magnetického pole 1,5 T. To, že se jedná o přechod od antiferomagnetické interakce, lze vidět ze závislosti magnetizace na vnějším magnetickém poli. Nejprve je totiž při zvyšování externího magnetického pole do velikosti přibližně 1 T závislost lineární, což odpovídá antiferomagnetickému uspořádání magnetických momentů (2.3).

V grafu derivace magnetických izoterem je pak křivka v intervalu přibližně  $B_{ext} \in [-1 \text{ T}, 1 \text{ T}]$  při nízkých teplotách konstantní. Podobnou informaci o magnetickém uspořádání lze získat i z teplotní závislosti magnetizace pro 0,1 T a 1 T velikost externího pole z grafů 4.3 a 4.4 v minulé podkapitole. Z magnetických izoterem v paramagnetické oblasti lze podobně jako v případě  $\chi_m^{-1}$  proložením přímkou (2.19) vypočítat efektivní magnetický moment na jeden atom železa. Je nutno si uvědomit, že na osách vykreslujeme hmotnostní magnetizaci. Hmotnost měřeného vzorku byla 2,71 mg. Proložením dostáváme pro teploty 150 K, 200 K a 300 K hod-



Obrázek 4.13: Závislosti hmotnostní magnetizace na velikosti vnějšího magnetického pole pro teploty 150 K, 200 K a 300 K proložené lineární závislostí 2.19.



noty  $\mu_{eff}^{150K} \approx 4,7 \mu_B$ ,  $\mu_{eff}^{200K} \approx 4,6 \mu_B$  a  $\mu_{eff}^{300K} \approx 4,5 \mu_B$ . Závislosti hmotnostní magnetizace na velikosti externího magnetického pole proložené lineární funkcí lze vidět na obrázku 4.13. Z molární magnetické susceptibility, jejíž hodnota je například pro teplotu 300 K pro ZFC křivku při  $B_{ext} = 7 \text{ T}$   $\chi_m = 1,0134 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  lze ze vztahu (Son a kol. (2020))

$$\mu_{eff} = 2,827 \sqrt{\chi_m T} \quad (4.2)$$

odhadnout efektivní magnetický moment připadající na jeden atom železa jako  $\mu_{eff} \approx 4,4 \mu_B$ , což je ve shodě s ostatními získanými hodnotami.

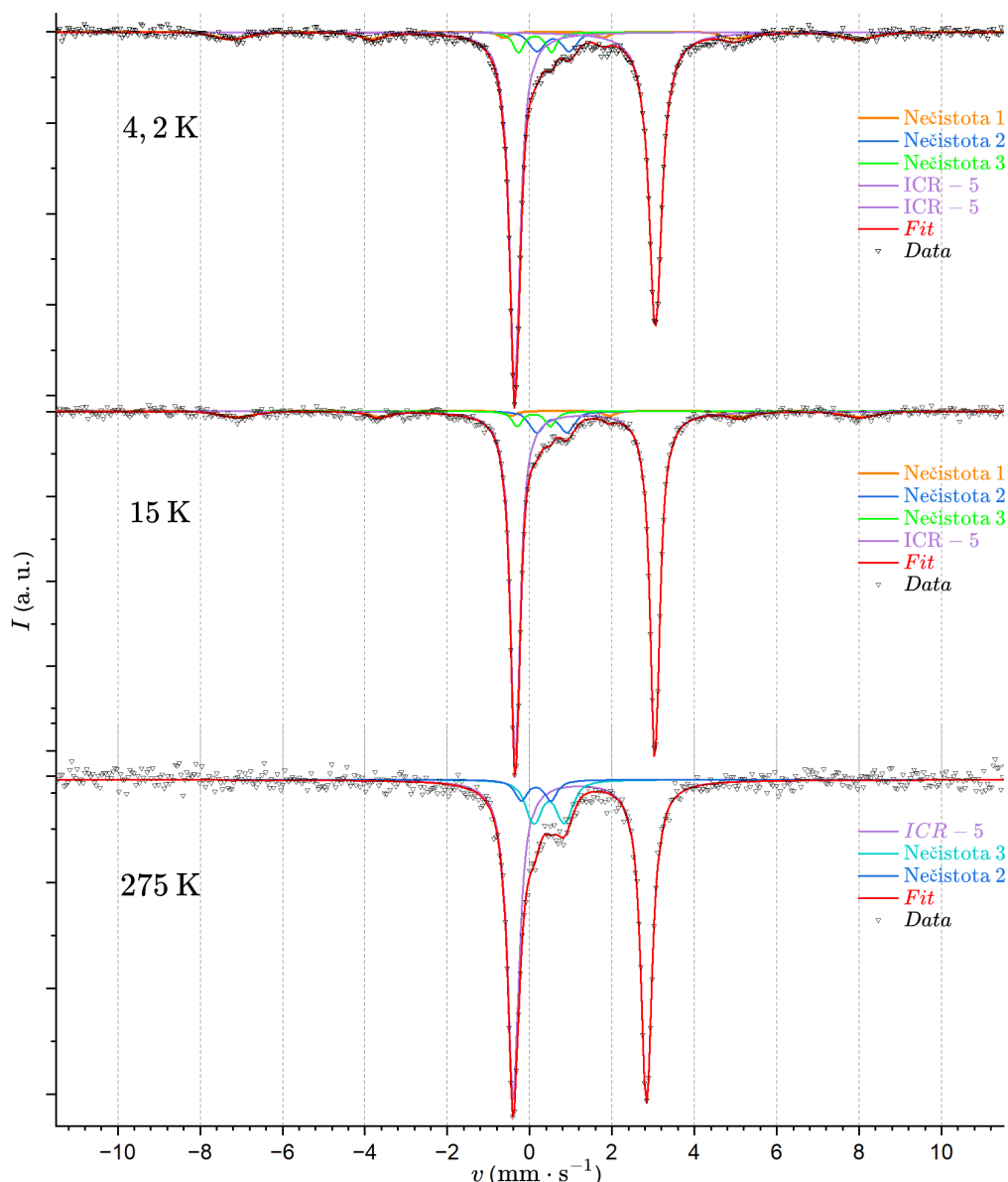
## 4.3 Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerovská spektra byla naměřena v transmisním uspořádání na práškových vzorcích. Využitý zářič byl  $^{57}\text{Co}$  ve rhodiové matici. Kalibrace spektrometru a určení izomerních posuvů bylo provedeno vůči spektru z tenké folie  $\alpha\text{-Fe}$  za pokojové teploty. Spektra při nízkých teplotách a externích magnetických polích byla měřena v lánžovém kryostatu firmy Janis. Směr externího magnetického pole byl kolmý ke směru  $\gamma$  záření. Spektra naměřená v rozmezí teplot od 100 K do 300 K byla měřena v dusíkovém kryostatu. Naměřená data byla zpracována v programu Confit (Žák a Jirásková (2006)). Ze souboru kalibrace byl odečten přepočet kanálů na  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Polovina velikosti kanálu v  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$  byla určena jako systematická nejistota, která činí  $0,02 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Celková udávaná nejistota vypočtených parametrů je odmocnina součtu kvadrátů systematické nejistoty a nejistoty vypočtené programem.

### 4.3.1 Výsledky a interpretace dat

#### Teplotní závislost spekter v nulovém vnějším magnetickém poli

Popišme nejprve modely použité pro proložení naměřených dat. Prokládání bylo provedeno v programu Confit. S měnící se teplotou bylo nutno uzpůsobovat model pro lepší vystižení prvků spektra. Teploty, pro které jsou v této práci vykresleny grafy, byly vybrány tak, aby na nich byly dobře vidět jednotlivé prvky spekter. Pro proložení naměřených dat za teploty 275 K byly použity tři dublety. Jeden dublet vystihuje vzorek ICR-5, zatímco druhý a třetí jsou vloženy do modelu proto, aby pokryly absorpci nečistot. Dva dublety pro nečistoty jsou třeba, neboť se jeden z dubletů s klesající teplotou mění v sextet a druhý dublet zůstává. To nejspíše znamená, že nečistoty jsou ve vzorku alespoň dvě. Pro teplotu 15 K byly zvoleny tři dublety a sextet. Sextet se v modelech uplatňuje až při nižších teplotách, neboť teprve tehdy se jedna z nečistot magneticky uspořádává. Pro teplotu 4,2 K byl zvolen model podobný jako pro 15 K. Namísto hlavního dubletu však byly zvoleny dva singlety s různými šířkami a intenzitami. ICR-5 už je totiž ochlazen pod teplotu  $T_N = 4,6 \text{ K}$ , je antiferomagneticky uspořádané (viz 4.2.1) a spektrální čáry se tedy začínají štěpit. Teplota je však ještě stále příliš vysoká pro viditelné rozštěpení. Zeemanovské štěpení energetických hladin se tak projevuje pouze rozšířením absorpčních peaků. Nerovnoměrné štěpení je způsobeno členem  $\sqrt{1 + \tan^2(\theta)}$  v rovnicích 3.42. Jednotlivé čáry ve spektru se pak zdají být různě intenzivní. Pokud bychom ale vzali v úvahu integrální intenzitu, byla by



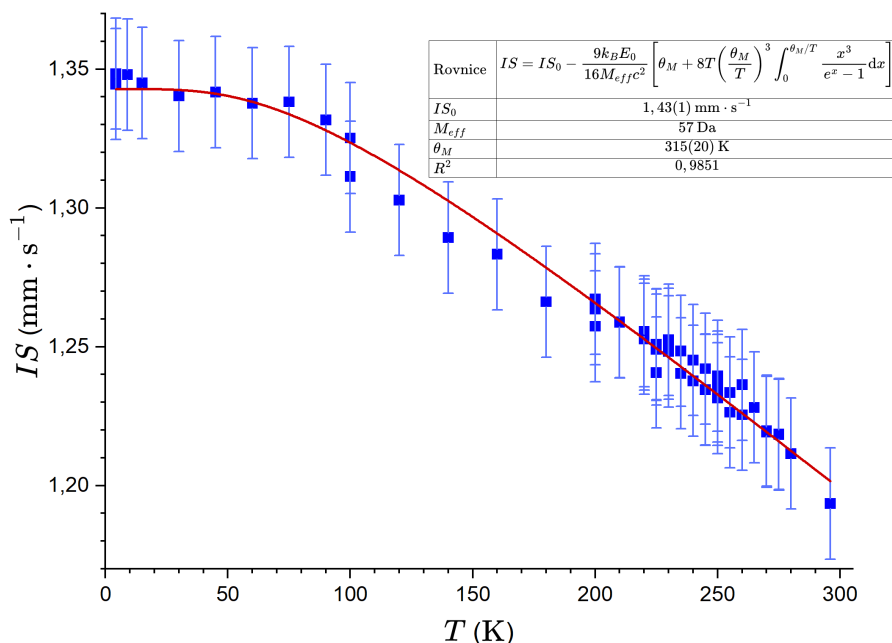
Obrázek 4.14: Vybraná spektra naměřená při teplotách 4,2 K, 15 K a 275 K.

pro obě větve spektra stejně veliká. Výběr proložených spekter při různých teplotách lze zhlédnout na obrázku 4.14. Odpovídající hyperjemné parametry jsou přiloženy v tabulce 4.2. V případě dubletů a sextetů vypočítal program Confit izomerní posuv a kvadrupólové štěpení sám. V případě dvou singletů při teplotě 4,2 K musel být výpočet proveden ručně. Vzdálenost singletů je kvadrupólové štěpení. Izomerní posuv získáme tak, že spočítáme vzdálenost středu obou singletů od středu rychlostní osy. Z těchto spekter je možno zjistit, či odhadnout mnoho důležitých informací. Z teplotní závislosti izomerního posuvu lze například díky vztahu pro SOD 3.15 řádově odhadnout Mössbauerovu teplotu. Lze také odhadnout, při jaké teplotě se magneticky uspořádává jedna z nečistot, což je užitečné zejména pro to, abychom při analýze magnetických vlastností věděli, nad jakými teplotami se vzorek nachází v paramagnetické oblasti. Z velikosti izomerního posuvu lze zjistit v jakém oxidačním čísle se atomy železa v ICR-5 nachází.

Teplotní závislost izomerního posuvu je zobrazena v grafu 4.15. Hodnoty izo-

Tabulka 4.2: Přehled hyperjemných parametrů ICR-5 pro teploty zobrazené v grafu 4.14

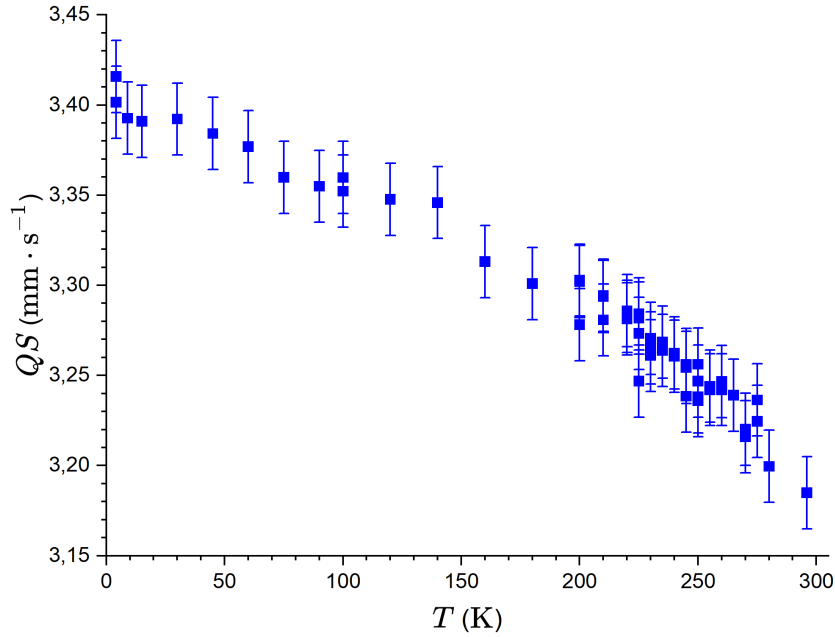
$T$ (K)	4,2	15	275
$IS$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	1,34(2)	1,34(2)	1,22(2)
$QS$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	3,42(2)	3,39(2)	3,24(2)



Obrázek 4.15: Teplotní závislost izomerního posuvu proložená závislostí 3.15. Nejistoty uvedené v tabulce jsou pouze nejistoty proložení.

merního posuvu se pohybují mezi  $1,19(2) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  až  $1,34(2) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . To odpovídá vysokospinovému železu  $\text{Fe}^{2+}$  ve stavu ( $S = 2$ ) (Gütlich (2011)). Data byla měřena ve dvou různých kryostatech, tedy i různými spektrometry, proto je při teplotě 100 K malý skok v měřených hodnotách, který však nepřesahuje velikost experimentální nejistoty. Proložením závislosti 3.15 dostáváme pro zafixovanou efektivní hmotnost atomů železa  $M_{eff} = 57 \text{ Da}$  Mössbauerovu teplotu  $315(20) \text{ K}$ . Tato metoda však slouží pouze k řádovému odhadu Mössbauerovy teploty. Debyeovy teploty některých dalších metalo-organických sítí jsou například pro MOF-5  $\theta_D = 100 \text{ K}$  nebo pro MOF-74  $\theta_D = 170 \text{ K}$  (Huang a kol. (2007), Canepa a kol. (2015)). Ačkoliv je proložením vypočtená hodnota  $\theta_M = 315(20) \text{ K}$  pouze odhad Mössbauerovy teploty a nikoliv Debyeovy teploty, se kterou je tato hodnota srovnávána, a uvedené metalo-organické sloučeniny jsou na rozdíl od ICR-5 porézní, k řádovému porovnání Mössbauerových/Debyeových teplot jednotlivých sloučenin poslouží dostatečně.

Zajímavou vlastností ICR-5 je teplotní závislost kvadrupólového štěpení na obrázku 4.16. Tato závislost nezávisela na drobných změnách fitačního modelu nečistot. Proto se nejspíše jedná o skutečný jev a nikoliv o vadu použitých modelů. Teplotní závislost kvadrupólového štěpení se dá vysvětlit tím, že energetické hladiny atomů kyslíku okolo atomů železa jsou téměř degenerované. Elektronů mezi nimi pak mohou přecházet díky jejich termální energii (Gütlich (2011)). Závislost



Obrázek 4.16: Teplotní závislost kvadrupólového štěpení.

popisující tento jev je lineární kombinací mnoha exponenciál. Proložení nebylo provedeno, neboť nebyly provedeny experimenty, které by některé z parametrů exponenciál změřily. Naměřené hodnoty kvadrupólového štěpení jsou v rozsahu  $3,18(2) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  až  $3,40(2) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Za předpokladu  $\eta = 0$  to odpovídá hodnotám  $V_{zz} = 19,2(1)\cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$  a  $V_{zz} = 20,5(1)\cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ . V použitém modelu nejsme schopni od sebe oddělit  $\eta$  a  $V_{zz}$ , proto je pro nenulový  $\eta$  nutno vzít v úvahu vztah 3.21. Kladné znaménko  $V_{zz}$  lze určit z toho, že se při teplotě 4,2 K zeemanovsky štěpí více levá větev spektra. To značí, že se zde nachází absorpční peaky přechodů s nižší energií a tedy to, že  $V_{zz}$  je kladné (viz obrázek 3.3).

### Určení původu některých nečistot

Množství nečistot je nejvhodnější určit ze spektra naměřeného při nejnižší možné teplotě. Důvodem jsou rozdílné teplotní závislosti Lamb-Mössbauerova faktoru ICR-5 a nečistot ve vzorku. Na tomto rozdílu přestane v limitě nulové teploty záležet. Pro námi pořízená měření je nejnižší teplota 4,2 K. Podle intenzit dubletů a sextetu při této teplotě je celkové množství nečistot 21(2) %. Z obrázku 4.14 je patrné, že vzorek obsahuje alespoň dvě nečistoty. Jedna z nich se s klesající teplotou uspořádává. Stane se tak přibližně mezi teplotami 120 K a 140 K. Sextet se v modelu objevuje až při teplotě 120 K. Ze spekter je těžké dělat odhady izomerních posuvů a kvadrupólových štěpení jednotlivých nečistot, jelikož jsou mezi sebou silně korelovány. Nejlepší návaznost mezi různými měřeními byla totiž dosažena pomocí modelu, jenž obsahuje dva dublety přeložené přes sebe, jak lze vidět na obrázku 4.14. Jednoznačně je možné určit pouze izomerní posuv, kvadrupólové štěpení a magnetické štěpení sextetu, neboť se čtyři jeho vnější čáry nachází mimo ostatní prvky spektra. Při teplotě 4,2 K je jeho izomerní posuv  $IS = 0,53(4) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , kvadrupólové štěpení  $QS = -0,10(4) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  a magnetické štěpení  $B_{eff} = 47,0(3) \text{ T}$ . Naměřené hodnoty byly zadány do databáze mosstool

(Byrne). Ta následně odkázala na studie, které nalezené výsledky publikovaly. Hyperjemné parametry sextetu získané proložení spektra zhruba odpovídají oxohydroxidům. Například pro Goethit je při teplotě 4,2 K izomerní posuv přibližně  $0,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , kvadrupólové štěpení  $-0,20 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  a magnetické štěpení 49 T (Larese-Casanova a kol. (2010)). Oxohydroxidy jsou přijatelným původcem nečistoty způsobující sextet ve spektru také proto, že obsahují pouze ty prvky, které již ve sloučenině jsou, nebo se do ní mohly jednoduše dostat ze vzduchu. Oxohydroxidy mohly vzniknout oxidací atomů železa na povrchu krystalitů ICR-5. Goethit se navíc antiferomagneticky uspořádává při teplotě 120 K, což odpovídá teplotě, při které se sextet ve spektrech objevuje. Pravděpodobně se tedy jedná o Goethit.

Dublet, který se pohybuje okolo izomerního posuvu  $0 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  by mohl odpovídat dvojmocnému železu v nízkospinovém ( $S = 0$ ) stavu (Gütlich (2011)).

### Teplotní závislost spekter v externím magnetickém poli $B_{ext} = 3 \text{ T}$

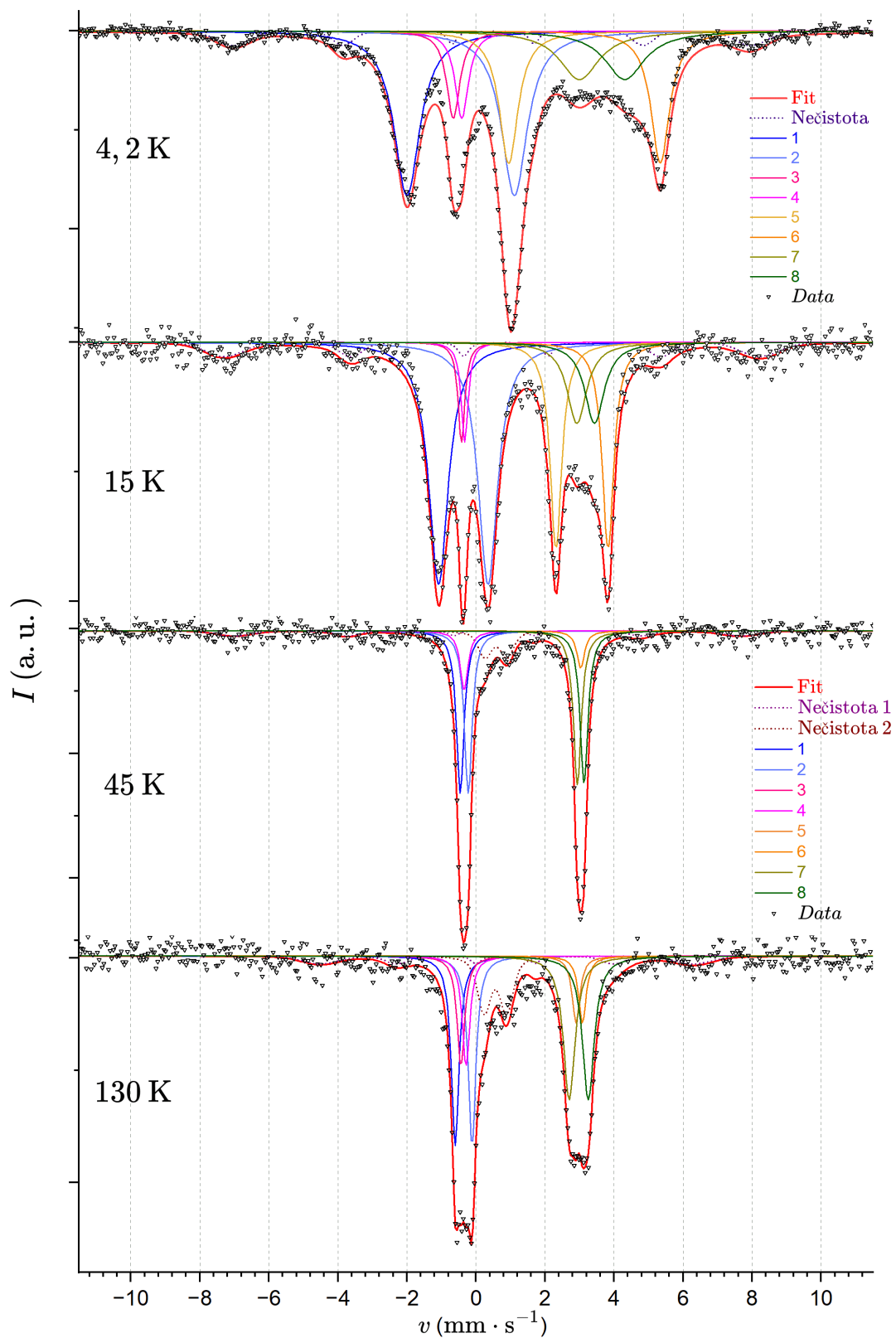
Pro vyhodnocení spekter naměřených v externím magnetickém poli o velikosti 3 T byl pro odhadnutí hyperjemných parametrů použit program Confit. Pro proložení dat byl použit model s osmi singlety (viz 3.42), jedním sextetem a dubletem. Osm singletů bylo zvoleno, neboť byla silnější kvadrupólová interakce narušena slabší magnetickou poruchou a parametr asymetrie nejspíše nebyl nulový. Proto se ve spektru objevovaly přechody  $+\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$  a  $-\frac{3}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ , které mají běžně malou intenzitu a jsou v prvním přiblížení zakázány, neboť zde musí být rozdíl  $m_I$  menší, nebo roven 1. Sextet a dublet jsou v modelu pro pokrytí nečistot. Spektra pro vybrané teploty jsou k vidění na obrázku 4.17. Při prokládání dat bylo ale myšleno na aproximaci, v níž je kvadrupólová interakce mnohem větší, než magnetická interakce a parametr asymetrie  $\eta = 0$ . Polohy zakázaných přechodů nejsou ve výpočtech hyperjemných parametrů použity.

Očíslujme pro srozumitelnost absorpční peaky od toho s nejnižší energií po ten s nejvyšší energií. Protože jsou v této aproximaci energie hladin  $|\frac{3}{2}, +\frac{3}{2}\rangle$  a  $|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$ ,  $|\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$  a  $|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  nebo  $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$  a  $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  stejně daleko od energií neporušených magnetickou interakcí (viz 3.39-3.41 a obrázek 3.2), budou stejně velké i pravděpodobnosti přechodů mezi nimi, a díky tomu i stejně velké intenzity odpovídajících absorpčních peaků. Jinak řečeno, následující dvojice budou mít stejné intenzity: (1, 4); (2, 3); (5, 8) a (6, 7). Zafixování šířek pro tyto dvojice je dobré pro lepší kontrolu nad proložení. V grafu 4.17 jsou peaky stejné intenzity a šířky znázorněny podobnými barvami.

Nyní můžeme z rovnice 3.42 vypočítat hyperjemné parametry. Výhodné je počítat pouze s vnějšími peaky jednotlivých větví spektra, protože mají větší intenzitu a lépe se tak identifikují. Vypočtení všech v modelu dostupných hyperjemných

Tabulka 4.3: Přehled hyperjemných parametrů ICR-5 pro teploty zobrazené v grafu 4.17.

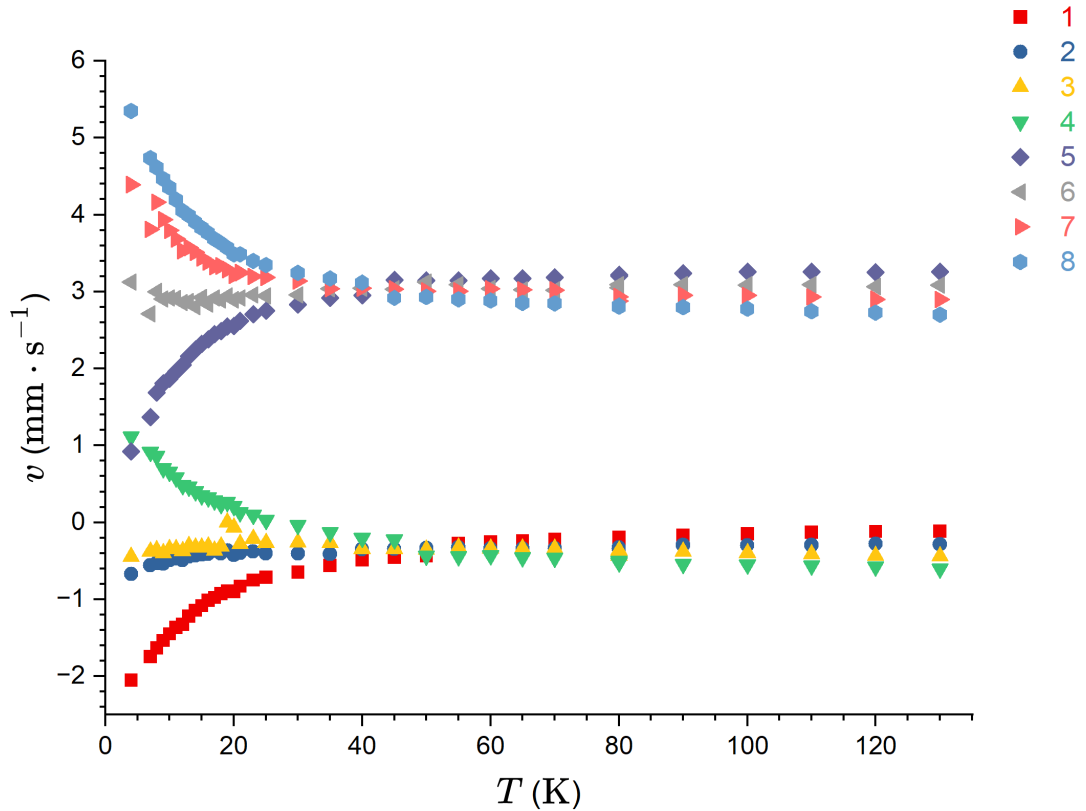
$T$ (K)	4,2	15	45	130
$IS$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	1,33(4)	1,35(3)	1,35(3)	1,31(3)
$QS$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	3,60(5)	3,44(3)	3,37(5)	3,34(4)
$B_{eff}$ (T)	17(1)	8(1)	1,3(7)	2,6(1)



Obrázek 4.17: Mössbauerovská spektra vzorku ICR-5 v externím poli pro vybrané teploty 4,2 K, 15 K, 45 K a 130 K. Vrchní legenda koresponduje s horními dvěma grafy, spodní s dolními dvěma grafy.

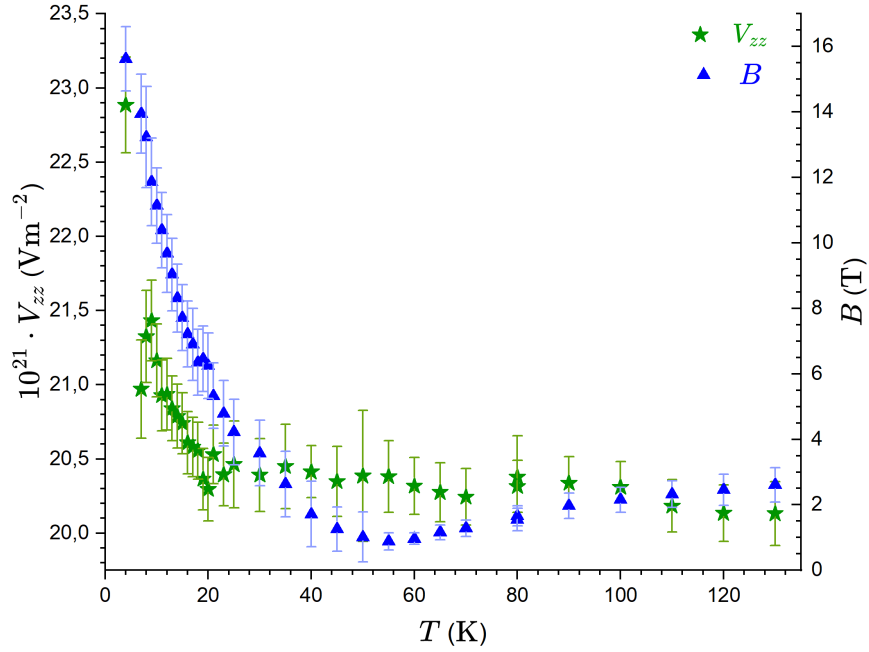
parametrů pouze z poloh čar je však problematické. Sice známe znaménko  $V_{zz}$ , a víme proto, že se přechody do  $|\frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2}\rangle$  nacházejí v pravé větvi spektra, ale nevíme, zda je úhel  $\theta$  větší, nebo menší, než  $90^\circ$ . Nevíme tedy, jestli je přechod  $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$  ten s nejnižší energií ( $\theta < 90^\circ$ ), nebo ten s nejvyšší energií ( $\theta > 90^\circ$ ) v rámci své větve spektra. Tento problém nelze vyřešit bez nějakého jiného způsobu určení úhlu  $\theta$ . Velikost  $V_{zz}$  a velikost střední hodnoty magnetického pole na jádrech železa  $\langle B_{eff} \rangle$  zůstává pro obě varianty velikosti úhlu  $\theta$  stejná. Vzorek je práškový a musíme proto mít na paměti, že vypočtené hodnoty hyperjemných parametrů jsou střední hodnoty distribuce těchto parametrů. Teplotní závislost  $\langle B_{eff} \rangle$  je vykreslena v grafu 4.19. Z grafu je patrné, že jsou hodnoty  $V_{zz}$  při teplotách nižších, než 20 K určeny velmi nepřesně. Na vině je několik faktorů. Jednak spolu v použitém modelu nejsou polohy absorpčních peaků nijak explicitně korelovány a při prokládání tak nemusí minimum  $\chi^2$  být globálním minimem, jednak přestává s klesající teplotou platit aproximace malé velikosti magnetické interakce vůči velikosti kvadrupólové interakce.

Pokud vykreslíme polohy osmi singletů proložených do spekter, dostaneme obrázek 4.18. Je nutno zdůraznit, že v oblasti, kde se spektrum téměř degeneruje na dublet, je vzájemná korelace poloh absorpčních peaků vysoká. Jejich obarvení je tak v této oblasti velmi nejisté.



Obrázek 4.18: Teplotní závislost poloh singletů proložených do spekter vzorku ICR-5 v externím magnetickém poli 3 T.

Závislost velikosti magnetického pole na teplotě je velmi zajímavá, neboť se okolo 50 K blíží  $\langle B_{eff} \rangle$  k nule, což odpovídá kompenzaci hyperjemného pole  $\mathbf{B}_{hf}$  na jádrech s externím magnetickým polem  $\mathbf{B}_{ext}$ . Situace je znázorněna ve spektru



Obrázek 4.19: Teplotní závislost velikosti efektivního magnetického pole a velikosti  $V_{zz}$  na jádrech  $^{57}\text{Fe}$  spočtené dle modelu 3.42.

naměřeném při teplotě 45 K na obrázku 4.17. V aproximaci nulového parametru asymetrie tato situace nastává právě, když je  $\langle B_{eff} \rangle = 0$ , nebo  $\langle \cos(\theta) \rangle = 90^\circ$ . Nejspíše tedy okolo teploty 50 K dochází k přechodu přes  $\theta = 90^\circ$ , nebo ke změně znaménka  $\langle B_{eff} \rangle$  na jádře. Z rovnic 3.42 pak nutně plyne, že se energetické hladiny musí prohodit, jak je znázorněno v grafu 4.18.

S rostoucí teplotou se  $\langle B_{eff} \rangle$  blíží k velikosti 3 T. To je očekávané, neboť s rostoucí teplotou klesá význam výměnných interakcí mezi atomy železa a převládají teplotní fluktuace. Látka se tak stává paramagnetickou.

S teplotou klesající po 50 K střední hodnota velikosti efektivního magnetického pole roste. Což poukazuje na probíhající magnetické uspořádávání vzorku ICR-5.



# 5. Diskuze

## 5.1 Korelace parametrů proložení teplotní závislosti inverzní molární susceptibility.

Parametry proložení v rovnici 4.1 jsou korelované. Pokusme se tedy najít alespoň některé z parametrů proložení jinými způsoby, než fitováním. Začneme u diamagnetické susceptibility. Zabývejme se nejprve samotnou sloučeninou ICR-5. Její linker obsahuje bifenylen, který je tvořen dvěma aromatickými kruhy. Aromatickými kruhy prochází prstencové proudy, díky nimž je jejich diamagnetismus silnější, než u jednotlivých atomů (Gomes a Mallion (2001)). Spočítáme-li diamagnetický příspěvek v ICR-5 dle vztahu 2.14 a tabulek Pascalových konstant uvedených v práci Bain a Berry (2008), přičemž příspěvek bifenylenu je převzat z Dauben a kol. (1969), dostaneme  $\chi_{dia} \approx -2,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Použité hodnoty parametrů jsou uvedeny v tabulce 5.1.

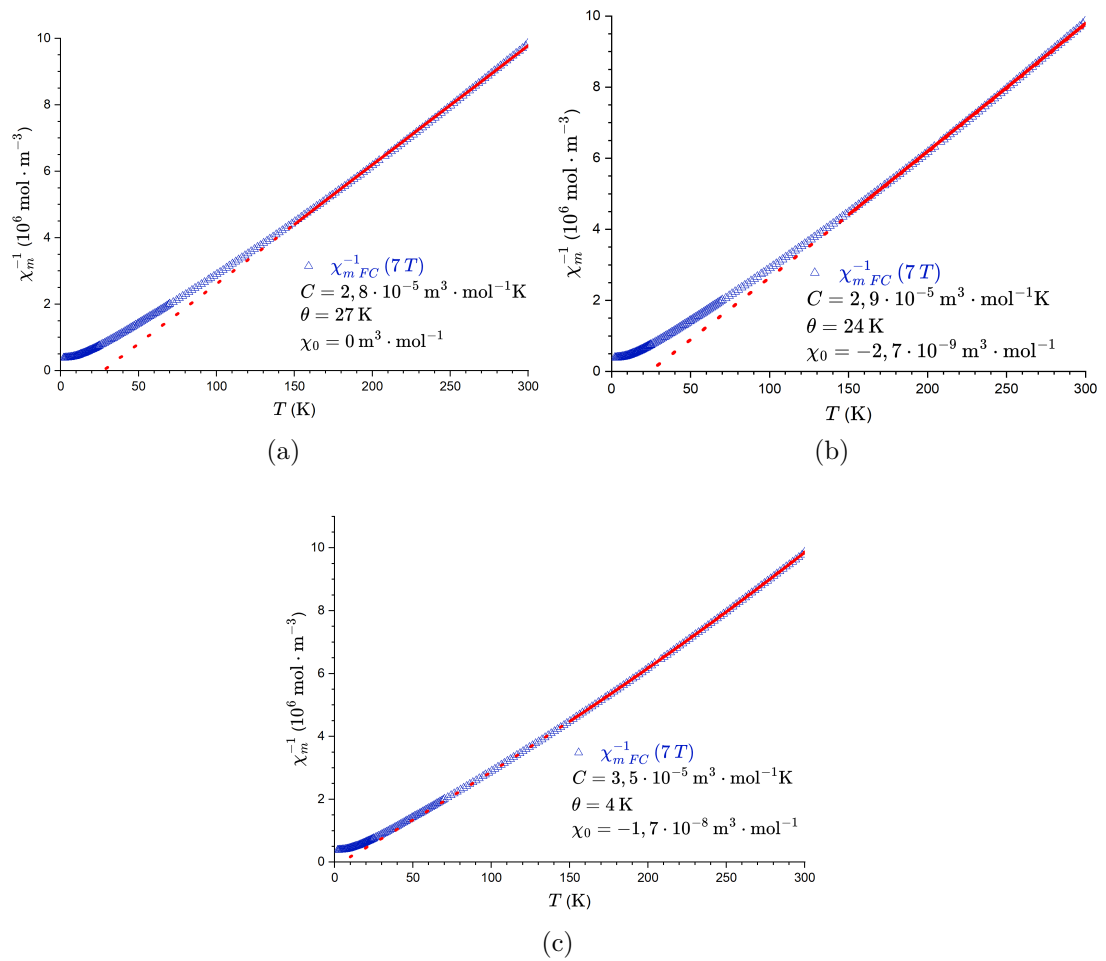
Tabulka 5.1: Přehled diamagnetických susceptibilit komponent ICR-5.

Prvek	$\chi_{dia}$ ( $10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ )
H	-0,037
Fe <sup>2+</sup>	-0,163
P	-0,330
O	-0,058
C	-0,075
Bifenylen	-1,294

Očekávaným původem nečistoty obsahující nízkospinové ( $S = 0$ ) Fe<sup>2+</sup> jsou okraje krystalitů. Počítáme proto jeho diamagnetický příspěvek stejně, jako ten pro ICR-5. Typ nečistoty byl určen pomocí Mössbauerovy spektroskopie z izomerního posuvu dubletu s relativní intenzitou okolo 10 % (4.3.1).

Velikost efektivního magnetického momentu na jeden atom železa v ICR-5 můžeme díky znalosti množství nečistot opravit. Efektivní magnetický moment na jeden atom železa před opravou je spočítaný z proložených parametrů v obrázku 5.1. Při opravě je také nutno myslet na 10 % příměsi goethitu, který obsahuje trojmocné železo Fe<sup>3+</sup>. Jeho efektivní magnetický moment je pro atomy železa obklopené oktaedrem z kyslíků mezi 5,6 – 6,1  $\mu_B$  (Mugiraneza a Hallas (2022)). Jelikož nemáme žádnou bližší informaci, budeme počítat s průměrnou hodnotou 5,85  $\mu_B$ .

Proložení závislosti  $\chi_m^{-1}$  můžeme provést několika způsoby. Prvním je proložení Curieovým-Weissovým zákonem bez uvážení diamagnetické nečistoty, druhým proložení modelem 4.1 se zafixovanou velikostí diamagnetické nečistoty  $\chi_{dia} = -2,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  a třetím bude proložení modelem 4.1, ve kterém se fituje i diamagnetický příspěvek. Hodnoty Curieovy-Weissovy konstanty  $C \approx 2,8 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}$ ,  $C \approx 2,9 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}$  a  $C \approx 3,5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}$  postupně odpovídají po opravě na nečistoty efektivním magnetickým momentům  $\mu_{eff} \approx 4,5 \mu_B$ ,  $\mu_{eff} \approx 4,6 \mu_B$  a  $\mu_{eff} \approx 5,1 \mu_B$ . Opravená hodnota  $\mu_{eff}$  vypočtená z proložení magnetických izoterem (4.13) je  $\mu_{eff} \approx 5,0 \mu_B$  a opravená hodnota vypočtená ze



Obrázek 5.1: Proložení teplotní závislosti  $\chi_m^{-1}$  Curie-Weissovým zákonem (a), modifikovaným Curieovým-Weissovým modelem (4.1) se zafixovanou hodnotou  $\chi_0$  (b) a modifikovaným Curieovým-Weissovým modelem s volnými parametry (c). Čárkovaně je provedena extrapolace příslušnou funkcí.

vztahu 4.2 je  $\mu_{eff} \approx 4,8 \mu_B$ . Korelace parametrů proložení byla pro oba případy využití modelu 4.1 velká. Výsledky jsou tedy diskutabilní.

Dosud vždy vyšla Curieova teplota kladná, což znamená, že je nejspíše nejsilnější interakce feromagnetická.

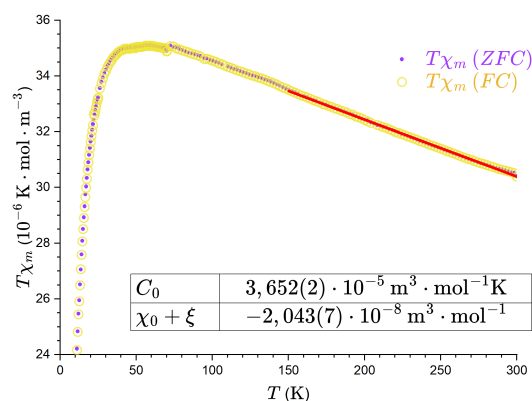
Veškeré pokusy o odhadnutí některého z parametrů jiným způsobem selhávají. Situaci lze lépe nahlédnout ze závislosti  $T\chi_m(T)$  v grafu 5.2. Budeme opět vycházet z rovnice 4.1, která po vynásobení  $T$  nabude tvaru

$$T\chi_m = \frac{C}{T - \theta}T + \chi_0 T. \quad (5.1)$$

V grafu 5.2 je teplotní závislost v oblasti nad 150 K proložena přímkou.

To odpovídá provedení limity  $T \rightarrow \infty$ , v níž konstanta  $C$  je Curieova konstanta v limitě  $T \rightarrow \infty$ . Odpovídá efektivnímu magnetickému momentu na jeden iont železa  $\mu_{eff} = 5,3 \mu_B$  a je v relativní shodě s hodnotou spočtenou proložení magnetických izoterm Curieovým-Weissovým zákonem v paramagnetické oblasti. V oblasti mezi 150 K a 300 K nemusí být nutně dobře splněna podmínka  $T \rightarrow \infty$

Ve vzorku tedy buď musí existovat další diamagnetický příspěvek, který je řádově větší, než ten spočtený podle Pascalových konstant, nebo **není** pro ICR-5 Curieův-Weissův zákon vhodný model a je potřeba použít jiné modely. Například modely pro nízkodimenzionální struktury (Mugiraneza a Hallas (2022)).



Obrázek 5.2: Teplotní závislost molární magnetické susceptibilitě násobené teplotou při externím magnetickém poli 7 T. Uvedené nejistoty jsou pouze numerického původu.

## 5.2 Magnetická struktura ICR-5

Pro rozbor magnetické struktury ICR-5 bude nejprve vhodné připomenout si celkovou strukturu. Vzdálenost mezi nejbližšími železy je  $3,42(2) \text{ \AA}$ , vzdálenost mezi druhými nejbližšími  $4,19(2) \text{ \AA}$  a vzdálenost mezi třetími nejbližšími  $5,10(1) \text{ \AA}$ . Vzdálenost mezi žebříky v sousedních rovinách je  $10,5(1) \text{ \AA}$  a vzdálenost mezi žebříky v jedné rovině je  $14,6(1) \text{ \AA}$ . Železa jsou uspořádána ve dvou blízkých řetízích. Toto uspořádání se nazývá žebříkové.

Pokud budeme předpokládat, že jsou interakce mezi stejně vzdálenými atomy železa vždy stejného typu, tedy buď feromagnetické, nebo antiferomagnetické, můžeme počet modelů žebříku omezit na čtyři. Všechny jsou schematicky znázorněny pro kolineární orientace magnetických momentů na obrázcích 5.3a, 5.3b, 5.3c, 5.3d. Pokud se podíváme na první dva obrázky, všimneme si, že se liší pouze vzájemným posunutím řetízků. Důležitá informace spočívá ještě v druhu vazby, která mezi jednotlivými atomy železa je. Nejbližší atomy železa jsou spolu vázány dvěma ekvivalentními kyslíky, zatímco ostatní atomy železa mezi sebou

mají vazbu kyslík-fosfor-kyslík. Výměnná interakce mezi nejbližšími železy bude tedy nejsilnější. Úhel Fe-O-Fe je  $102,4(8)^\circ$ . V případě, že se úhel blíží  $90^\circ$  bývá supervýměna přes kyslík feromagnetického charakteru (Kanamori (1959)).

Z nízkoteplotní závislosti magnetizace neumíme přímo určit, zda se uspořádání uskutečňuje uvnitř spinových žebříků, či mezi nimi. Záleží na tom, zda je výměnná, nebo dipól-dipólová interakce mezi železy spojenými vazbou O-P-O silnější, než dipól-dipólová interakce mezi celými spinovými žebříky.

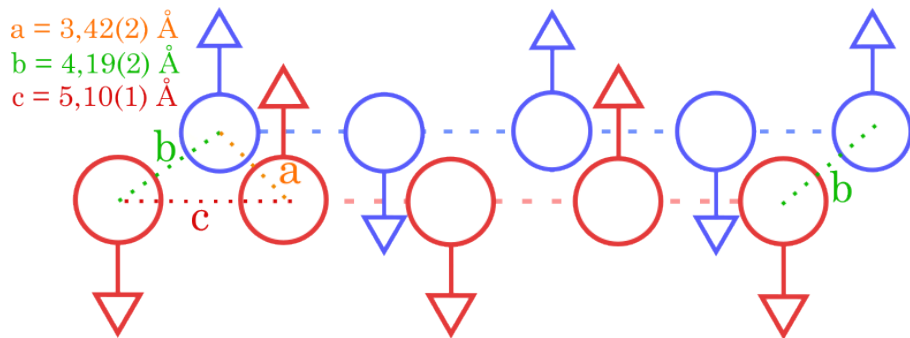
V případě, že se jedná o první možnost - tedy uspořádání uvnitř žebříku můžeme usuzovat následující.

Z teplotní závislosti magnetizace 4.8 víme, že při teplotě pod 4,6 K zaujmou při velikosti magnetického pole menší, než 1 T žebříky jedno ze tří možných anti-feromagnetických uspořádání. Vzhledem k tomu, že je interakce mezi nejbližšími magnetickými momenty nejsilnější a extrapolace vysokoteplotní části  $\chi_m^{-1}$  vždy naznačuje feromagnetickou interakci 4.8, přikláníme se k variantě 5.3a. V antiferomagnetickém uspořádání nemají žebříky téměř žádný celkový magnetický moment. Vzhledem k velkým vzdálenostem mezi spinovými žebříky pak spolu pravděpodobně interagují jen velmi slabě a neuspořádávají se spontánně ani při teplotě 2 K. Otázkou zůstává, zda dvojice paralelních magnetických momentů v uspořádání 5.3a fluktuují společně při teplotě vyšší, než Néelova teplota, tedy zda se chovají paralelně orientované dvojice superparamagneticky.

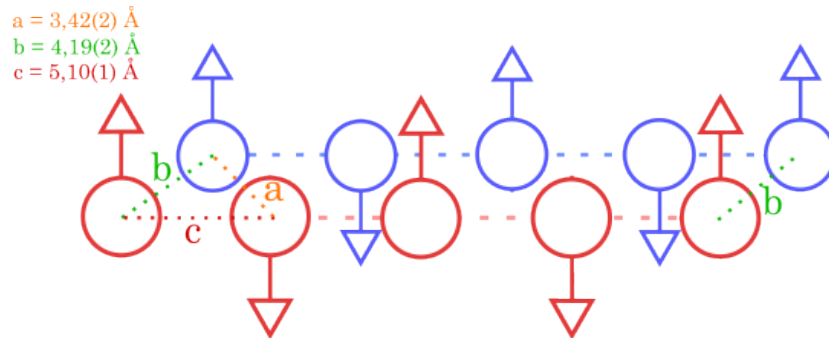
V případě, že se jedná o druhý případ, jsou spinové žebříky uspořádány feromagneticky (5.3d) a vzájemně se uspořádávají antiferomagneticky.

Ve vnějším magnetickém poli větším, než 1,5 T je převažující interakce feromagnetická. Buď se při metamagnetickém přechodu přejde z uspořádání 5.3a k uspořádání 5.3d (případ uspořádání magnetických momentů uvnitř spinového žebříku), nebo se vůči sobě původně antiparalelně uspořádané feromagnetické spinové žebříky v konfiguraci 5.3d natáčí vlivem vnějšího magnetického pole.

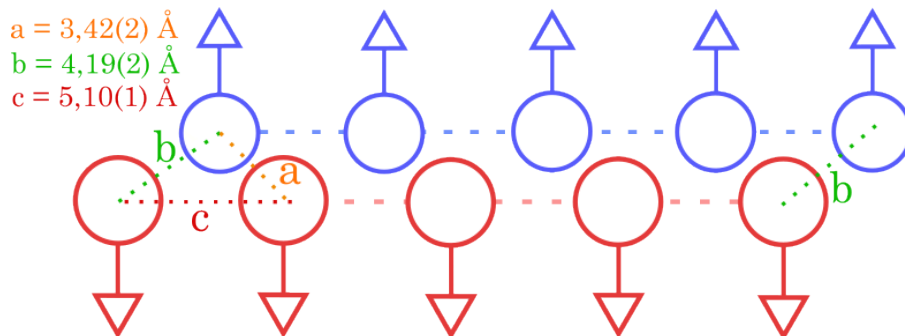
Mezi těmito možnostmi bohužel prozatím nelze rozhodnout a bude proto potřeba v dalším zkoumání vynaložit úsilí i v tomto směru.



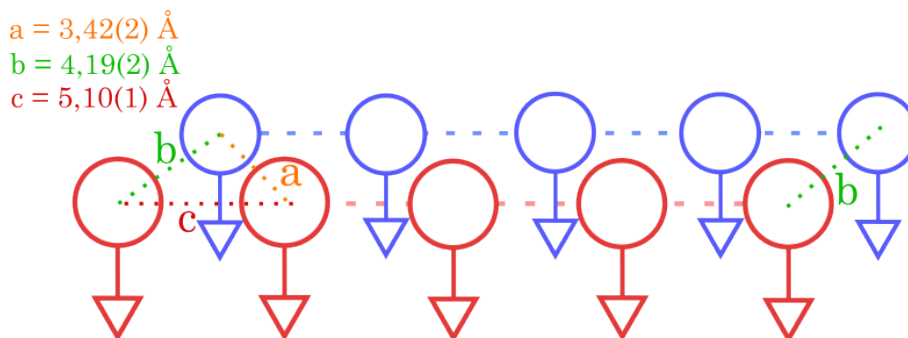
(a) **Nejbližší** atomy železa jsou orientovány shodně, zatímco ostatní opačně.



(b) **Druhé nejbližší** atomy železa jsou orientovány shodně, zatímco ostatní opačně.



(c) **Nejvzdálenější** atomy železa v řetízku jsou orientovány shodně, zatímco ostatní opačně.



(d) **Všechny** atomy železa v řetízku jsou orientovány shodně.

Obrázek 5.3: Schematické modely kolineárních žebříkových struktur dvou řetízků ve sloučenině ICR-5.

# Závěr

Z maxima teplotní závislosti magnetizace a lineárního průběhu magnetických izoterem při polích menších, než 1 T bylo zjištěno, že se při působení externího magnetického pole do 0,1 T ICR-5 antiferomagneticky uspořádává při teplotě 4,6 K. Magnetické uspořádání bylo potvrzeno rozšířením absorpčních čar ve spektru naměřeném pomocí Mössbauerovy spektroskopie při teplotě 4,2 K v nulovém externím magnetickém poli. Z grafu derivace magnetických izoterem podle velikosti magnetického pole vyplývá, že ICR-5 prochází při teplotách nižších, než 7 K metamagnetickým fázovým přechodem z antiferomagnetického uspořádání do feromagnetického uspořádání. Z teplotní závislosti  $\langle B_{eff} \rangle$  v externím magnetickém poli 3 T bylo zjištěno, že se při teplotě 50 K externí magnetické pole kompenzuje s hyperjemným magnetickým polem na jádrech  $^{57}\text{Fe}$ .

Z mössbauerovských spektrech naměřených v nulovém vnějším magnetickém poli bylo z izomerního posuvu dubletu sloučeniny ICR-5, jehož hodnota se nacházela v rozmezí  $1,19(2) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  až  $1,35(2) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , určeno, že se dvojmocné ionty železa  $\text{Fe}^{2+}$  nacházejí ve vysokospinovém stavu ( $S = 2$ ).

Z mössbauerovského spektra naměřeného při teplotě 4,2 K bylo určeno, že vzorek obsahoval okolo 20 % nečistot, z toho přibližně polovina nečistot odpovídá Goethitu a druhá polovina nízkospinovému iontu železa  $\text{Fe}^{2+}$  ( $S = 0$ ).

Pro další zkoumání vzorku ICR-5 jsou připravovány experimenty Mössbauerovy spektroskopie v rozmezí teplot 2 K až 4 K, kde je očekáváno spontánní magnetické uspořádání. Dalšími kroky pro zpracování mössbauerovských spekter byla numerická diagonalizace statického hamiltoniánu obsahujícího i parametr asymetrie  $\eta$  (například pomocí programu Mosswinn (Klencsár)) nebo proložení teplotní závislosti molární susceptibility pomocí vhodného modelu pro nízkodimenzionální struktury.

# Seznam použité literatury

- BAIN, G. A. a BERRY, J. F. (2008). Diamagnetic corrections and pascal's constants. *Journal of Chemical Education*, **85**(4), 532. doi: 10.1021/ed085p532. URL <https://doi.org/10.1021/ed085p532>.
- BAKURU, V. R., DMELLO, M. E. a KALIDINDI, S. B. (2019). Metal-organic frameworks for hydrogen energy applications: Advances and challenges. *Chem-PhysChem*, **20**(10), 1177–1215. ISSN 1439-7641. doi: 10.1002/cphc.201801147.
- BATTEN, S. R., CHAMPNESS, N. R., CHEN, X.-M., GARCIA-MARTINEZ, J., KITAGAWA, S., ÖHRSTRÖM, L., O'KEEFFE, M., SUH, M. P. a REEDIJK, J. (2012). Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm*, **14**(9), 3001. ISSN 1466-8033. doi: 10.1039/c2ce06488j.
- BRITANNICA. Paramagnetism | Magnetic Moment, Ferromagnetism & Diamagnetism — britannica.com. <https://www.britannica.com/science/paramagnetism>. [Citováno 20-02-2024].
- BYRNE, J. mosstool. <http://mosstool.com/database.html>. [Citováno 13-04-2024].
- BŮŽEK, D., ONDRUŠOVÁ, S., HYNEK, J., KOVÁŘ, P., LANG, K., ROHLÍČEK, J. a DEMEL, J. (2020). Robust aluminum and iron phosphinate metal–organic frameworks for efficient removal of bisphenol a. *Inorganic Chemistry*, **59**(8), 5538–5545. ISSN 1520-510X. doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c00201.
- CALLEN, H. B. (1985). *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Wiley, New York, NY [u.a.], 2. ed. edition. ISBN 0471610569.
- CANEPA, P., TAN, K., DU, Y., LU, H., CHABAL, Y. J. a THONHAUSER, T. (2015). Structural, elastic, thermal, and electronic responses of small-molecule-loaded metal–organic framework materials. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 986–995. doi: 10.1039/C4TA03968H. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA03968H>.
- CEJNAR, P. (2013). *A Condensed Course of Quantum Mechanics*. Charles University in Prague, Karolinum Press, Prague. ISBN 9788024623214.
- DANIŠ, S. (2019). *Atomová fyzika a elektronová struktura látek*. Matfyzpress. ISBN 978-80-7378-376-1.
- DAUBEN, H. J., WILSON, J. D. a LAITY, J. L. (1969). Diamagnetic susceptibility exaltation in hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, **91**(8), 1991–1998. ISSN 1520-5126. doi: 10.1021/ja01036a022.
- GOMES, J. A. N. F. a MALLION, R. B. (2001). Aromaticity and ring currents. *Chemical Reviews*, **101**(5), 1349–1384. doi: 10.1021/cr990323h. URL <https://doi.org/10.1021/cr990323h>. PMID: 11710225.
- GÜTLICH, P. (2011). *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN 9783540884286.

- HERCHEL, R., TUČEK, J. a TRÁVNÍČEK, Z. (2009). *Střídavá susceptibilita a vysokoteplotní magnetická měření a jejich využití v chemii a fyzice*. Přírodovědecká fakulta UP v Olomouci.
- HUANG, B., NI, Z., MILLWARD, A., MCGAUGHEY, A., UHER, C., KAVIANY, M. a YAGHI, O. (2007). Thermal conductivity of a metal-organic framework (mof-5): Part ii. measurement. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **50**(3), 405–411. ISSN 0017-9310. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.10.001>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0017931006005485>.
- HYNEK, J., BRÁZDA, P., ROHLÍČEK, J., LONDESBOROUGH, M. G. S. a DEMEL, J. (2018). Phosphinic acid based linkers: Building blocks in metal-organic framework chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**(18), 5016–5019. ISSN 1521-3773. doi: [10.1002/anie.201800884](https://doi.org/10.1002/anie.201800884).
- JAKLEVIC, R. C., LAMBE, J., SILVER, A. H. a MERCEREAU, J. E. (1964). Quantum interference effects in josephson tunneling. *Physical Review Letters*, **12**(7), 159–160. ISSN 0031-9007. doi: [10.1103/physrevlett.12.159](https://doi.org/10.1103/physrevlett.12.159).
- KANAMORI, J. (1959). Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **10**(2), 87–98. ISSN 0022-3697. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90061-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90061-7). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369759900617>.
- KLENCŠÁR, Z. Moss Winn 4.0. <http://www.mosswinn.com/english/index.html>.
- KUŽEL, R., SAXLOVÁ, M. a ŠTERNBERK, J. (1985). *Úvod do fyziky kovů II*. SNTL - Nakladatelství technické literatury.
- KÜNDIG, W. (1967). Evaluation of mössbauer spectra for 57fe. *Nuclear Instruments and Methods*, **48**(2), 219–228. ISSN 0029-554X. doi: [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(67\)90320-5](https://doi.org/10.1016/0029-554X(67)90320-5). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029554X67903205>.
- LARESE-CASANOVA, P., HADERLEIN, S. B. a KAPPLER, A. (2010). Biomineralization of lepidocrocite and goethite by nitrate-reducing fe(ii)-oxidizing bacteria: Effect of ph, bicarbonate, phosphate, and humic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**(13), 3721–3734. ISSN 0016-7037. doi: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.03.037>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703710001778>.
- MOMMA, K. a IZUMI, F. (2011). VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, **44**(6), 1272–1276. doi: [10.1107/S0021889811038970](https://doi.org/10.1107/S0021889811038970). URL <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- MUGIRANEZA, S. a HALLAS, A. M. (2022). Tutorial: a beginner’s guide to interpreting magnetic susceptibility data with the curie-weiss law. *Communications Physics*, **5**(1). ISSN 2399-3650. doi: [10.1038/s42005-022-00853-y](https://doi.org/10.1038/s42005-022-00853-y).



- SCHRÖDER, C., KLINGELHOEFER, G., MORRIS, R., BERNHARDT, B., BLUMERS, M., FLEISCHER, I., RODIONOV, D., GIRONÉS, J. a DE SOUZA, P. (2011). Field-portable mössbauer spectroscopy on earth, the moon, mars, and beyond. *Geochemistry Exploration Environment Analysis*, **11**, 129–143. doi: 10.1144/1467-7873/09-IAGS-018.
- SEDLÁK, B. a KUZ'MIN, R. N. (1978). *Jaderné resonanční metody*. Státní pedagogické nakladatelství, n. p., Praha.
- SON, K., KIM, R. K., KIM, S., SCHÜTZ, G., CHOI, K. M. a OH, H. (2020). Metal organic frameworks as tunable linear magnets. *physica status solidi (a)*, **217**(12), 1901000. doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.201901000>. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.201901000>.
- STRYJEWSKI, E. a GIORDANO, N. (1977). Metamagnetism. *Advances in Physics*, **26**(5), 487–650. doi: 10.1080/00018737700101433. URL <https://doi.org/10.1080/00018737700101433>.
- VLECK, J. H. V. (1932). *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. OXFORD AT THE CLARENDON PRESS.
- WOLFGANG a RAMAKANTH, A. N. (2009). *Quantum Theory of Magnetism*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin/Heidelberg. ISBN 9783540854166.
- ŠTERNBERK, J. (1979). *Úvod do magnetismu pevných látek*. Státní pedagogické nakladatelství, Praha.
- ŽÁK, T. a JIRÁSKOVÁ, Y. (2006). Confit: Mössbauer spectra fitting program. *Surface and Interface Analysis*, **38**(4), 710–714. ISSN 1096-9918. doi: 10.1002/sia.2285.