

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## DIPLOMOVÁ PRÁCE



Bc. Petr Křišťan

### Hyperjemné interakce v magnetitu a maghemitu

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Helena Štěpánková, CSc.  
Studijní program: Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů

2010

Tímto způsobem bych rád poděkoval prof. RNDr. Heleně Štěpánkové, CSc. za odborné vedení této diplomové práce, poskytnutí studijních materiálů a cenných rad. Též bych chtěl poděkovat Mgr. Vojtěchu Chlanovi, Ph.D., Mgr. Karlu Kouřilovi a Mgr. Richardovi Řezníčkovi za praktické připomínky. V neposlední řadě děkuji Mgr. Vítovi Procházkovi, Ph.D. za Mössbauerova spektra, jejich vyhodnocení (spolu s Mgr. Janem Čudou) a za nepublikovaná data polních závislostí změřených na jiných maghemitových vzorcích. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Kateřině Polákové, Ph.D. za přípravu vzorků maghemitu a prof. Peterovi Görnertovi a Dr. Petře Payer za přípravu vzorků magnetitu.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných parametrů. Souhlasím se zapůjčením práce a jejím zveřejněním.

V Praze dne

Bc. Petr Křišťan

Název práce: Hyperjemné interakce v magnetitu a maghemitu

Autor: Bc. Petr Kříšťan

Katedra (ústav): Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Helena Štěpánková, CSc.

e-mail vedoucího: Helena.Stepankova@mff.cuni.cz

Abstrakt: Diplomová práce je zaměřena na studium submikronových a nanoskopických částic magnetických oxidů železa metodami jaderné magnetické rezonance (NMR). Prostřednictvím  $^{57}\text{Fe}$  NMR byly sledovány kompozitní vzorky typu bentonit/maghemit v závislosti na teplotě kalcinace ( $T_{\text{kalc}}$ ) při jejich přípravě a submikronové vzorky magnetitu s různým rozmezím velikosti částic. Bylo zjištěno, že s rostoucí  $T_{\text{kalc}}$  se zvyšuje rozlišení, což je pravděpodobně dané s vyšším stupněm uspořádání atomů/vakancí ve spinelové struktuře. Podařilo se pomocí integrálních intenzit NMR spekter kvantifikovat relativní obsah maghemitové fáze v jednotlivých vzorcích připravené série: tento obsah výrazně roste až k  $T_{\text{kalc}} \sim 420$  °C. Byl navržen a (na vzorku čistého maghemitu) vyzkoušen postup umožňující separovat spektra tetraedrických a oktaedrických poloh železa. Byla provedena analýza založená na předpokládaných modelech rozložení vakancí ve spinelové struktuře a její výsledky konfrontovány s experimentem.

Bylo zjištěno, že spektrum  $^{57}\text{Fe}$  NMR v submikronových vzorcích se výrazně liší od spektra monokrystalického magnetitu. Sledované vzorky mají tedy zjevně výrazně defektní krystalovou strukturu, resp. jinou (pravděpodobně maghemitu se blížíci) fázi.

Klíčová slova: NMR, magnetit, maghemit, nanokrystaly, elektronová struktura, magnetické oxidy, hyperjemné interakce

Title: Hyperfine interactions in maghemite and magnetite particles

Author: Bc. Petr Kříšťan

Department: Department of Low Temperature Physics

Supervisor: prof. RNDr. Helena Štěpánková, CSc.

Supervisor's e-mail address: Helena.Stepankova@mff.cuni.cz

Abstract: Thesis is aimed at studying of magnetic iron oxide particles of submicron and nanoscale dimensions by means of nuclear magnetic resonance (NMR).  $^{57}\text{Fe}$  NMR investigations were carried out in composite bentonite/maghemite with respect to temperature of calcination ( $T_{\text{calc}}$ ) during the sample preparation and in magnetite submicron powders with respect to various range of the particles size. One of the main findings is that increasing  $T_{\text{calc}}$  improves resolution in the NMR spectra, which is most likely connected with higher degree of atomic ordering in the spinel structure. Evaluating the integral intensities of NMR spectra allowed us to determine the relative content of maghemite phase in particular samples of the series: the content rapidly grows for  $T_{\text{calc}}$  up to  $\sim 420$  deg. An approach to distinguish signal from tetrahedral and octahedral irons was developed and tested on pure maghemite sample. Analysis based on vacancy-

distribution models was performed in the spinel structure and the results were compared to the experiment.

$^{57}\text{Fe}$  NMR spectra in submicron magnetite samples were found to differ markedly from spectrum of a single crystal. It was concluded that the investigated powders possess high amount of defects in the crystal structure or contain additional phase (probably closely related to the maghemite phase).

Keywords: NMR, magnetite, maghemite, nanocrystals, electronic structure, magnetic oxides, hyperfine interactions

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Magneticky uspořádané oxidy železa</b>	<b>3</b>
2.1	Magnetit . . . . .	3
2.2	Maghemit . . . . .	5
2.3	Magnetická struktura . . . . .	5
<b>3</b>	<b>NMR v magneticky uspořádaných materiálech</b>	<b>7</b>
3.1	Principy NMR . . . . .	7
3.1.1	Magnetický moment jádra . . . . .	7
3.1.2	Interakce s magnetickým polem . . . . .	8
3.1.3	Jev jaderné magnetické rezonance . . . . .	8
3.1.4	Vliv radiofrekvenčního pole . . . . .	9
3.1.5	Jaderná magnetizace . . . . .	9
3.1.6	Blochovy rovnice . . . . .	10
3.2	Pulsní sekvence . . . . .	11
3.2.1	Signál volné precese (FID) . . . . .	12
3.2.2	Dvouimpulsové spinové echo . . . . .	12
3.2.3	CPMG . . . . .	13
3.3	Spektrum NMR . . . . .	13
3.4	Spektrometr NMR . . . . .	13
3.5	NMR v magneticky uspořádaných látkách . . . . .	15
3.6	NMR v magnetitu . . . . .	16
3.7	NMR v nanokrystalických magnetických oxidech . . . . .	17
3.8	Magnetické částice v zobrazování jadernou magnetickou rezonancí (MRI)	23
<b>4</b>	<b>Měření a diskuse výsledků</b>	<b>24</b>
4.1	Vzorky . . . . .	24
4.2	Postup měření spekter . . . . .	25
4.3	Experimentální výsledky a diskuse pro kompozitní vzorky . . . . .	28
4.3.1	Spektra <sup>57</sup> Fe NMR . . . . .	28
4.3.2	Srovnání s publikovanými spektry maghemitu . . . . .	35
4.3.3	Integrální intenzity spekter . . . . .	35
4.3.4	Srovnání s výsledky Mössbauerovy spektroskopie . . . . .	42

4.3.5	Rozklad spektra maghemitu . . . . .	45
4.3.6	Rozbor krystalové struktury maghemitu . . . . .	49
4.4	Experimentální výsledky a diskuse pro vzorky magnetitu . . . . .	57
4.4.1	Spektra $^{57}\text{Fe}$ NMR . . . . .	57
4.4.2	Srovnání spekter a teplotních závislostí pro vzorky magnetitu . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>63</b>
	<b>Literatura</b>	<b>65</b>

# Kapitola 1

## Úvod

Mikroskopické a nanoskopické částice z magnetických sloučenin nalézají stále hojnější uplatnění v různých oborech přírodních věd, technických disciplin i výzkumných, léčebných a diagnostických postupů v medicíně [1]. Jako příklad jmenujme materiály pro ohřev tkání radiofrekvenčním polem, nosiče biologicky aktivních látek, materiály pro magnetické separace, transportery ovladatelné magnetickým polem nebo kontrastní látky pro zobrazování magnetickou rezonancí. Chování nanočástic magnetických látek je určeno několika faktory. Vedle intrinsických vlastností dané látky jsou to další parametry, například rozměry a tvar částic, přítomné strukturní defekty nebo nehomogenita složení.

Tyto materiály jsou běžně charakterizovány pomocí rtg a neutronové difrakce, elektronové mikroskopie a standardními makroskopickými magnetickými metodami, a v případě, že obsahují Fe, uplatňuje se také Moessbauerova spektroskopie, zejména při sledování procesů přípravy, viz např. [2], [3], [4]. Jaderná magnetická rezonance, přes svůj potenciál vysoké přesnosti v rozlišení interních polí a citlivosti na mikrostrukturu v okolí rezonujících jader, byla zatím pro studium magnetických nanomateriálů vzhledem ke své náročnosti aplikována jen sporadicky.

Předložená práce je zaměřena na studium submikronových a nanoskopických částic magnetických oxidů železa metodami jaderné magnetické rezonance. Byly sledovány kompozitní vzorky typu bentonit/maghemit v závislosti na parametrech přípravy a submikronové vzorky magnetitu s různým rozmezím velikosti částic. Bentonit je jílovitý materiál důležitý především pro své sorpční vlastnosti dané velkým povrchem (porozitou), povrchovým nábojem a schopností pojímat vodu. Díky těmto vlastnostem, viskozitě a plasticitě se využívá v mnoha průmyslových odvětvích. Uplatňuje se např. jako pojivo či při dekontaminaci kapalin, kde např. v kombinaci s magnetickým materiálem je možná magnetická separace od čištěného media po procesu sorpce. Vzhledem k tomu, že bentonit je zdraví neškodný, lze kompozit bentonit/oxid železa použít i jako kontrastní látku v zobrazování magnetickou rezonancí zažívacího traktu [5]. Kompozity bentonit/oxid železa je možno připravit smícháním bentonitu s předem připraveným oxidem [6], nebo syntéza oxidu může probíhat přímo v bentonitovém základě [7].

Práce je rozdělena do pěti kapitol. První část práce (kap. 2 a 3) obsahuje základní informace o studovaných strukturách, o jaderné magnetické rezonanci a její apli-

kaci na magnetické látky. Druhou část práce (kap. 4) tvoří experimentální část věnovaná popisu měřených vzorků a vlastních experimentů, analýze dat a diskusi výsledků. V závěru (kap. 5) jsou rekapitulovány hlavní výsledky.



# Kapitola 2

## Magneticky uspořádané oxidy železa

Oxidy železa se vyskytují v několika chemických a strukturních formách, mezi něž patří především magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), wüstit ( $\text{FeO}$ ) a méně časté  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nebo  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . V následujících odstavcích popíšeme základní strukturní a magnetické vlastnosti magnetitu a maghemitu, kterými se zabývá tato práce.

### 2.1 Magnetit

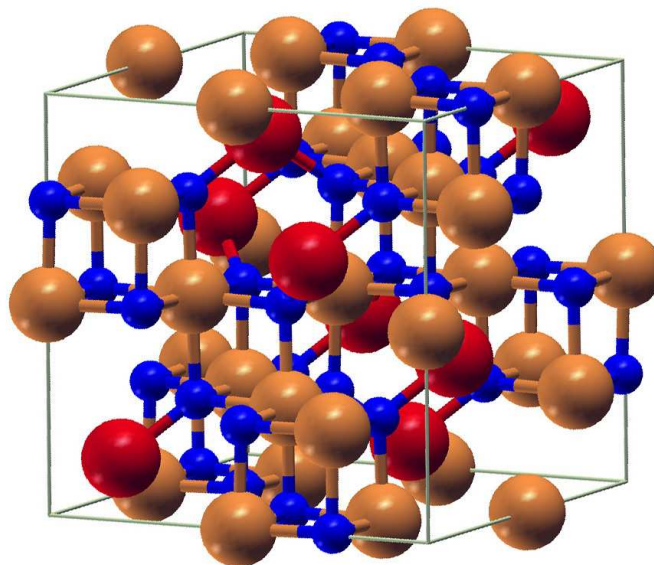
Chemický vzorec magnetitu je  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Krystalová struktura závisí na teplotě. V magnetitu byl zjištěn fázový přechod (nazývaný Verweyův) nastávající při teplotě přibližně 120-125 K. V čistém magnetitu jde o přechod prvního druhu, při kterém dochází ke změně krystalové struktury, projevuje se anomálie specifického tepla a skokově se mění elektrická vodivost. Podrobněji viz [8], [9], [10].

Nad Verweyovým přechodem má magnetit kubickou inverzní spinelovou strukturu (viz. obrázek 2.1) a patří do prostorové grupy  $Fd\bar{3}m - O_h^7$ . Základní buňka spinelové struktury je tvořena 32 ionty  $\text{O}^{2-}$ , které jsou uspořádány v plošně centrované kubické mřížce. Dále se v mřížce nachází 64 tetraedrických a 32 oktaedrických intersticiálních poloh. Trojmocné ionty železa  $\text{Fe}^{3+}$  jsou v 8 tetraedrických polohách. Tyto polohy vytváří pozice A. Pozice B tvoří 16 oktaedrických poloh zaplněných ionty železa s průměrnou valencí  $\text{Fe}^{2,5+}$ . Symetrie obsazených krystalografických pozic v krystalu magnetitu jsou uvedeny v tabulce 2.1.

Při teplotě pod Verweyovým přechodem tvoří magnetit monoklinickou strukturu s prostorovou grupou Cc. Osy elementární monoklinické buňky  $\vec{a}_m$ ,  $\vec{b}_m$  a  $\vec{c}_m$  odpovídají směrům  $[1\bar{1}0]$ ,  $[110]$  a  $[001]$  v kubické mřížce nad Verweyovým přechodem.

Tabulka 2.1: Obsazené krystalografické pozice v kubické struktuře magnetitu. Počátek umístěn v tetraedrické pozici.

Obsazená pozice	Multiplicita	Wyckoffův symbol	Symetrie	Souřadnice
$O^{2-}$	32	e	.3m	$(0,0,0)+(0,1/2,1/2)+(1/2,0,1/2)+(1/2,1/2,0)+$ $(x,x,x)$ $(x+3/4,x+1/4,-x+3/4)$ $(-x,-x+1/2,x+1/2)$ $(-x+1/4,-x+1/4,-x+1/4)$ $(-x+1/2,x+1/2,-x)$ $(x+1/4,-x+3/4,x+3/4)$ $(x+1/2,-x,-x+1/2)$ $(-x+3/4,x+3/4,x+1/4)$
$Fe^{3+}$	8	a	-43m	$(0,0,0)$ $(3/4,1/4,3/4)$
$Fe^{2,5+}$	16	d	-.3m	$(5/8,5/8,5/8)$ $(3/8,7/8,1/8)$ $(7/8,1/8,3/8)$ $(1/8,3/8,7/8)$



Obrázek 2.1: Inverzní spinelová struktura magnetitu  $Fe_3O_4$  podle [11], Fe(A) jsou označeny červenou barvou, Fe(B) oranžovou barvou a kyslíkové ionty modře.

## 2.2 Maghemit

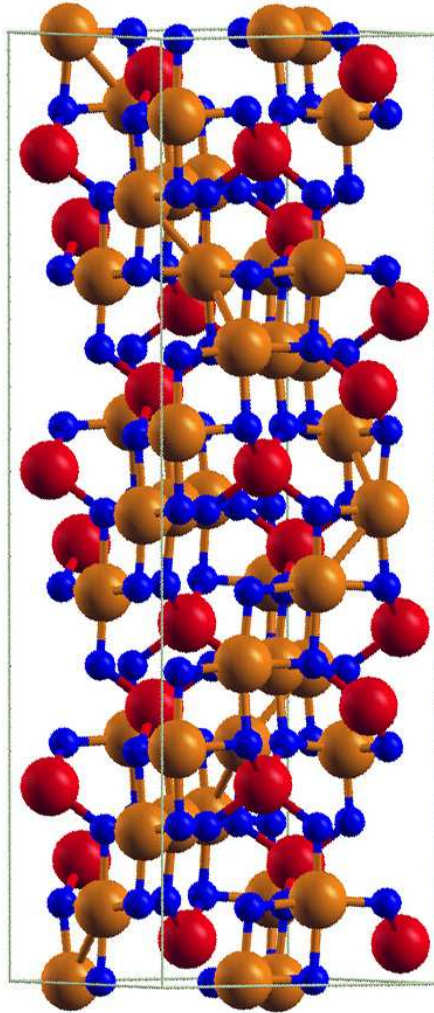
Chemický vzorec maghemitu je  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Maghemit je jednou z forem oxidu železa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , na rozdíl od  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematit) je maghemit teplotně metastabilní.

Strukturu maghemitu můžeme jednoduše popsat jako magnetit s vakancemi v oktaedrických polohách. Ionty železa obsazují dvě rozdílné krystalografické pozice tetraedrické pozice (A) a oktaedrické pozice (B). Jiný zápis maghemitu je  $\text{Fe}^A(\text{Fe}_{5/3}\delta_{1/3})^B$ , kde symbolem  $\delta$  označujeme vakance. Přítomnost vakancí v oktaedrických pozicích může snížit krystalovou symetrii.

## 2.3 Magnetická struktura

Magnetit se řadí mezi ferimagnetika. Při teplotě  $T_c \sim 860\text{K}$  dochází k přechodu z magneticky uspořádaného stavu do paramagnetického stavu. V magneticky uspořádaném stavu jsou magnetické momenty iontů železa v A pozicích antiparalelně orientovány vůči iontům železa v B pozicích [9]. Pod Verweyovým přechodem je v monoklinické mřížce magnetitu snadný směr magnetizace [001]. Počet magneticky neekvivalentních pozic je nyní roven počtu krystalograficky neekvivalentních pozic (8 neekvivalentních pozic A a 16 neekvivalentních pozic B). Mezi Verweyovým a spinovým reorientačním přechodem snadný směr magnetizace leží podél směru [001]. Pro tento případ jsou všechny pozice A i všechny pozice B magneticky ekvivalentní. Při teplotě nad spinovým reorientačním přechodem dojde k překlopení snadného směru magnetizace do směru [111]. Pozice A zůstanou magneticky ekvivalentní, ale pozice B se rozštěpí v poměru 1:3 na dvě magneticky neekvivalentní skupiny,  $B_1$  a  $B_2$ .

Maghemit je ferimagnetickým materiálem s dvěma podmřížemi odpovídajícími krystalografickým pozicím A a B. Magnetizace obou podmříží jsou orientovány antiparalelně (potvrzeno neutronovou difrakcí [4]). Curieova teplota  $T_c$  je  $\sim 918\text{K}$ .



Obrázek 2.2: Struktura maghemitu podle [4], Fe(A) jsou označeny červenou barvou, Fe(B) oranžovou barvou a kyslíkové ionty modře.

# Kapitola 3

## NMR v magneticky uspořádaných materiálech

### 3.1 Principy NMR

#### 3.1.1 Magnetický moment jádra

Vlastní moment hybnosti jádra  $\vec{I}$ , který nazýváme jaderným spinem, uvažujeme jako vektorový součet orbitálních a spinových momentů příslušných nukleonů. Pokud označíme  $\vec{l}_i$  operátor orbitálního momentu a  $\vec{s}_i$  spin  $i$ -tého nukleonu, lze psát.

$$\vec{I} = \sum_{i=1}^A (\vec{l}_i + \vec{s}_i). \quad (3.1)$$

Velikost jaderného spinu je dána hodnotou kvantového čísla  $I$ . Hodnota  $I$  může být rovna jen polocelým nebo celým nezáporným číslům  $(0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots)$ . Pak

$$|\vec{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}. \quad (3.2)$$

Složka jaderného spinu ve směru osy  $z$  je určena magnetickým kvantovým číslem  $m_I$ . Toto číslo může nabývat  $2I + 1$  různých hodnot  $m_I = I, I - 1, I - 2, \dots, -I$ . Pro složku jaderného spinu ve směru osy  $z$  proto píšeme

$$I_z = \hbar m_I. \quad (3.3)$$

Jádro s nenulovým spinem je gyromagnetickou částicí, pro niž

$$\hat{\vec{\mu}} = \gamma \hat{\vec{I}}, \quad (3.4)$$

kde  $\vec{\mu}$  je magnetický moment jádra a  $\gamma$  jaderný gyromagnetický poměr. Pro  $z$ -ovou složku  $\vec{\mu}$  platí

$$\hat{\mu}_z = \gamma \hat{I}_z. \quad (3.5)$$

### 3.1.2 Interakce s magnetickým polem

Po vložení jádra do vnějšího statického magnetického pole nastává interakce mezi jeho magnetickým momentem a magnetickým polem  $B_0$ . Hamiltonián má tvar

$$\hat{H}_0 = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}_0. \quad (3.6)$$

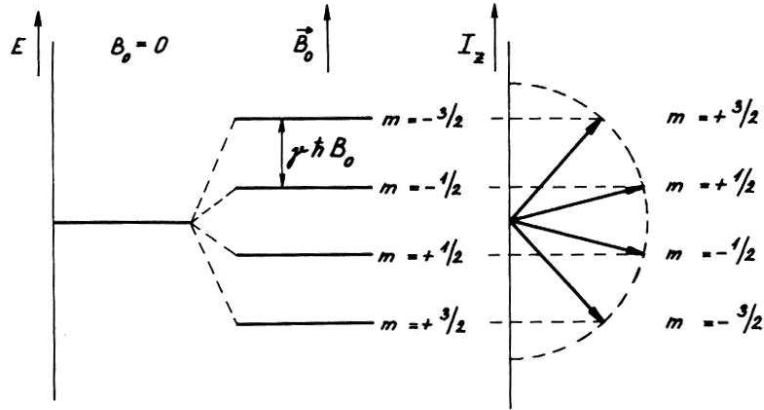
Pokud je magnetické pole ve směru osy  $z$ , tj.  $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ , můžeme výraz zjednodušit:

$$\hat{H}_0 = -\gamma \hat{I}_z B_0. \quad (3.7)$$

Vlastní hodnoty energie  $E_m$  jsou určeny jednotlivými hodnotami magnetického kvantového čísla  $m_I = I, I - 1, \dots, -I$

$$E_m = -\gamma \hbar m_I B_0. \quad (3.8)$$

Soustava  $2I + 1$  vlastních hodnot energie představuje Zeemanův multiplet ekvidistantních hladin energie odpovídajících jednotlivým prostorovým orientacím magnetického momentu jádra. Na obrázku 3.1 je uveden příklad struktury Zeemanova multipletu ( $I = 3/2, \gamma > 0$ ) a příslušné prostorové orientace magnetického momentu.



Obrázek 3.1: Zeemanův multiplet ( $I = 3/2$ ) a příslušné prostorové orientace magnetického momentu. Podle [12].

### 3.1.3 Jev jaderné magnetické rezonance

Pokud jádro, jež se nachází v základním stavu se spinem  $I$  a má gyromagnetický poměr  $\gamma$ , vložíme do vnějšího magnetického pole  $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ , můžeme stanovit podmínky, při kterých nastane přechod mezi jednotlivými hladinami Zeemanova multipletu. Dovolené přechody s nejnižší multipolaritou jsou magnetické dipólové přechody nastávající

mezi sousedními hladinami Zeemanova multipletu ( $\Delta m = \pm 1$ ). Tyto přechody jsou indukovány radiofrekvenčním polem orientovaným v rovině kolmé k ose  $z$ . Vzdálenost sousedních hladin Zeemanova multipletu je  $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ . Ze zákona zachování energie a Bohrovy podmínky musí pro frekvenci emitovaných či absorbovaných kvant platit

$$\omega_0 = \gamma B_0, \quad (3.9)$$

Jev spočívající v tom, že časově proměnné magnetické pole  $\vec{B}_1$  orientované v rovině kolmé k statickému magnetickému poli  $\vec{B}_0$  může indukovat tyto přechody, nazýváme magnetickou rezonancí. Výraz 3.9 udává základní podmínku pro vznik magnetické rezonance. Frekvenci  $\omega_0$  nazýváme Larmorovou frekvencí (frekvence Larmorovy precese).

### 3.1.4 Vliv radiofrekvenčního pole

Uvažujme vnější radiofrekvenční (rf) magnetické pole

$$\vec{B}_1 = (B_1 \cos \omega_z t, B_1 \sin \omega_z t, 0), \quad (3.10)$$

kde  $\omega_z$  je úhlová frekvence, spolu s vnějším statickým magnetickým polem  $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ . Nyní hamiltonián interakce magnetického momentu jádra s magnetickým polem nabývá tvaru

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \quad (3.11)$$

kde

$$\hat{H}_1 = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}_1 = -\gamma B_1 \left( \hat{I}_x \cos \omega_z t + \hat{I}_y \sin \omega_z t \right) = -\frac{\gamma B_1}{2} \left( \hat{I}^- e^{i\omega_z t} + \hat{I}^+ e^{-i\omega_z t} \right), \quad (3.12)$$

operátory  $\hat{I}^-$ , resp.  $\hat{I}^+$  jsou snižovací, resp. zvyšovací operátor. Jak jsme již dříve uvedli, radiofrekvenční pole může vyvolávat přechody mezi jednotlivými hladinami Zeemanova multipletu. V přiblížení časového poruchového počtu ( $B_1 \ll B_0$ ) je pravděpodobnost přechodu mezi stavy s kvantovými čísly  $m$  a  $m'$  úměrná maticovému elementu poruchy

$$P_{m',m} \sim |\langle m' | \hat{H}_1 | m \rangle|^2. \quad (3.13)$$

Ze zápisu hamiltoniánu 3.12 pomocí snižovacích a zvyšovacích operátorů je zřejmé, že jediné možné přechody jsou mezi sousedními hladinami, tedy  $m' = m \pm 1$ .

### 3.1.5 Jaderná magnetizace

Makroskopická jaderná magnetizace  $\vec{M}$  je definována jako součet magnetických momentů jednotlivých jader v objemu  $V$ .

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{\mu}_i}{V}, \quad (3.14)$$

kde  $N$  představuje počet jader v daném objemu. Ve stavu termodynamické rovnováhy je populace jednotlivých hladin Zeemanova multipletu  $p_m$  dána Boltzmannovým rozdělením. S využitím tohoto rozdělení a vztahu 3.13 lze určit rovnovážnou hodnotu jaderné magnetizace  $\vec{M}_0 = (0, 0, M_0)$  ve vnějším magnetickém poli  $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$

$$M_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{m=-I}^I m p_m = \frac{N \gamma \hbar}{V} \frac{\sum_{m=-I}^I m e^{-\frac{E_m}{k_B T}}}{\sum_{m=-I}^I e^{-\frac{E_m}{k_B T}}} = \frac{N \gamma \hbar}{V} I B_I \left( \frac{I \gamma \hbar B_0}{k_B T} \right), \quad (3.15)$$

kde  $B_I(x)$  představuje Brillouinovu funkci. Pro argument výrazně menší než 1 přejde vztah 3.15 na tvar

$$M_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2}{V} \frac{I(I+1) B_0}{3 k_B T}. \quad (3.16)$$

Tento výraz odpovídá Curieovu zákonu.

### 3.1.6 Blochovy rovnice

Fenomenologické pohybové rovnice popisující chování jaderné magnetizace  $\vec{M}$  v kondenzované látce ve vnějším magnetickém poli  $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$  (kde  $B_1 \ll B_0$ ,  $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ ,  $\vec{B}_1 = (B_1 \cos \omega_z t, B_1 \sin \omega_z t, 0)$ ,  $\omega_z$  je frekvence rf pole) formuloval Felix Bloch. Blochovy rovnice mají tvar [12]

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma \left( \vec{M} \times \vec{B} \right)_x - \frac{M_x}{T_2}, \quad (3.17)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma \left( \vec{M} \times \vec{B} \right)_y - \frac{M_y}{T_2}, \quad (3.18)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma \left( \vec{M} \times \vec{B} \right)_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}. \quad (3.19)$$

Veličina  $T_1$  je spin-mřížková relaxační doba,  $T_2$  spin-spinová relaxační doba.  $\vec{M}_0 = (0, 0, M_0)$  představuje rovnovážnou hodnotu magnetizace v poli  $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ .

Pravou stranu Blochových rovnic můžeme rozdělit na dvě části. První člen vyjadřuje působení torzního momentu vnějšího pole na jadernou magnetizaci. Pokud uvažujeme pouze pole  $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ , tj. není-li přítomno radiofrekvenční pole  $\vec{B}_1$ , koná jaderná magnetizace Larmorovu precesi kolem směru statického pole  $\vec{B}_0$ , tedy v našem případě kolem osy  $z$ . Frekvence precese je určena Larmorovou frekvencí

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0. \quad (3.20)$$



Je-li aplikováno radiofrekvenční pole popsané vztahem 3.10, je výhodné přejít do soustavy souřadnic rotující s frekvencí  $\omega_z$  vzhledem k laboratorní soustavě. Tímto postupem odstraníme z rovnic 3.17 až 3.19 časovou závislost pole  $\vec{B}$ . Toto pole je v nových rovnicích nahrazeno časově nezávislým polem, které nazýváme efektivní pole

$$\vec{B}_{ef} = \left( B_1, 0, B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma} \right). \quad (3.21)$$

Vlivem rf pole dochází ke vzniku Larmorovy precese kolem efektivního pole s frekvencí

$$\vec{\omega}_1 = -\gamma \vec{B}_{ef}. \quad (3.22)$$

Před zapnutím radiofrekvenční pole  $\vec{B}_1$  uvažujme  $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$  a  $\vec{M}_0 = (0, 0, M_0)$ . Zapnutí radiofrekvenčního pole  $\vec{B}_1$  o Larmorově frekvenci po dobu  $\tau$  způsobí stočení jaderné magnetizace na úhel vzhledem k ose  $z$

$$\Theta = -\gamma B_1 \tau. \quad (3.23)$$

Jak vidíme, je možno za pomoci radiofrekvenčního pulsu měnit úhel Larmorovy precese. Této vlastnosti se využívá při pulsních metodách měření jaderné magnetické rezonance.

Druhý člen na pravé straně Blochových rovnic 3.17–3.19 popisuje návrat jaderné magnetizace do stavu rovnováhy. Interakci jaderných spinů s mřížkou popisuje poslední člen Blochovy rovnice 3.19. Podélná relaxační doba  $T_1$ , nebo také jinak spin-mřížková relaxační doba, určuje rychlost přenosu energie spinového systému na mřížku po vychýlení jaderné magnetizace z rovnovážné polohy. Poslední členy v rovnicích 3.17 a 3.18 popisují postupný zánik příčných složek jaderné magnetizace. Zánik je způsoben jednak návratem magnetizace do rovnovážného směru (osa  $z$ ) a jednak fluktuacemi frekvencí Larmorovy precese magnetických momentů jednotlivých jader. Pokud uvažujeme ideálně homogenní pole  $\vec{B}_0$  v objemu vzorku, je charakteristickým časem příčná, nebo také jinak spin-spinová, relaxační doba  $T_2$ . V praxi ale nedosáhneme tak dokonalého magnetického pole. Důsledkem nehomogenit pole  $\vec{B}_0$  je rychlejší pokles příčné složky magnetizace charakterizovaný dobou  $T_2^*$ .

## 3.2 Pulsní sekvence

Experiment NMR se rozlišuje podle způsobu aplikace (doby trvání) excitačního radiofrekvenčního pole  $\vec{B}_1$ . Historicky starší jsou metody kontinuálních experimentů, kdy rf pole bylo přítomno během experimentu trvale. S rozvojem elektrotechniky a číslicového zpracování dat postupně začaly převládat pulsní metody, při nichž se rf pole aplikuje v pulsech, jejichž doba trvání  $\tau$  je podstatně kratší než relaxační doby  $T_1$ ,  $T_2$ . Detekce odezvy jaderné magnetizace se obvykle provádí v časovém intervalu po skončení pulsů, případně mezi pulsy.

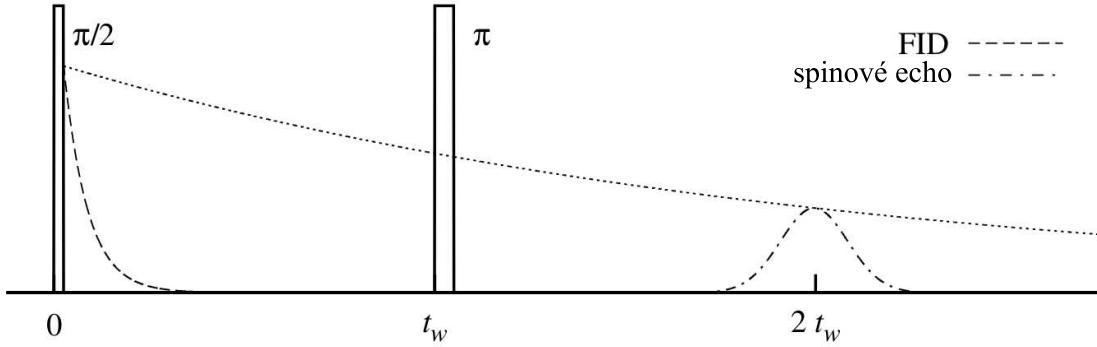
### 3.2.1 Signál volné precese (FID)

Předpokládejme, že na soustavu jaderných spinů ve statickém magnetickém poli  $\vec{B}_0$  působí v časovém intervalu  $(0, \tau)$  rf pole o Larmorově frekvenci  $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$ . Je-li doba trvání rf pulsu dána vztahem  $|\gamma| B_1 \tau = \frac{\pi}{2}$ , pak působením tohoto pulsu dojde k vychýlení vektoru jaderné magnetizace z rovnovážné polohy o úhel  $\frac{\pi}{2}$ . Takovýto puls nazýváme  $\frac{\pi}{2}$  puls. Po skončení pulsu můžeme příčnou složku magnetizace detekovat jako signál volné precese. V absolutně homogenním poli  $\vec{B}_0$  by amplituda  $A$  signálu volné precese klesala v čase  $t$  podle vztahu

$$A(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (3.24)$$

V praxi se však ve větší či menší míře uplatní nehomogenity pole  $\vec{B}_0$  mající za následek rychlejší pokles amplitudy signálu, daný efektivní příčnou relaxační dobou  $T_2^*$ , jak bylo uvedeno v odstavci 3.1.6. Pak

$$A(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right). \quad (3.25)$$



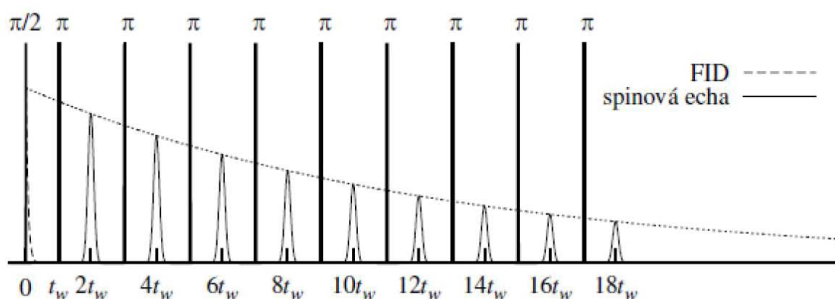
Obrázek 3.2: Signál volné precese (FID) a spinového echa.

### 3.2.2 Dvouimpulsové spinové echo

Uvažujme, že na vzorek působíme postupně dvěma pulsy. K předchozímu případu přidáme radiofrekvenční puls s Larmorovou frekvencí, jehož amplituda a délka odpovídají stočení jaderné magnetizace o  $\pi$ . Tento puls aplikujeme v intervalu  $(t_w, t_w + \tau_2)$ . Dále uvažujme  $t_w \leq T_2$ ,  $\tau_1, \tau_2 \ll T_1, T_2$ . Po aplikaci pulsu  $\pi$  dojde k překlopení příčných složek jaderné magnetizace o úhel  $\pi$  kolem směru  $\vec{B}_1$ . Po uplynutí doby  $t_w$  od  $\pi$  pulsu se fáze všech spinů vyrovnají. Účinek nehomogenity magnetického pole bude v tomto okamžiku zrušen a vzorek jeví nenulovou makroskopickou příčnou magnetizaci. Nyní je možné detekovat příčnou složku magnetizace jako signál spinového echa. Maximum amplitudy signálu spinového echa v tomto čase odpovídá vztahu 3.24.

### 3.2.3 CPMG

Pokud přidáme k předchozí pulsní sekvenci další  $\pi$  pulsy s tím, že zachováme časový rozestup  $2t_w$  mezi sousedními  $\pi$  pulsy, můžeme mezi každou dvojicí  $\pi$  pulsů detekovat signál spinového echa. Velikost amplitudy echa je dána vztahem 3.24. Tuto posloupnost pulsů nazýváme Carr-Purcellova sekvence. V současnosti se používá zdokonalená verze, označovaná CPMG, podle prvních písmen autorů Carr–Purcell–Meiboom–Gill. Metoda CPMG odstraňuje problémy spojené s nepřesnostmi v nastavení délky  $\pi$  pulsů [13] vhodným nastavením fází  $\frac{\pi}{2}$  a  $\pi$  pulsů.



Obrázek 3.3: Pulsní sekvence CPMG. Podle [14].

## 3.3 Spektrum NMR

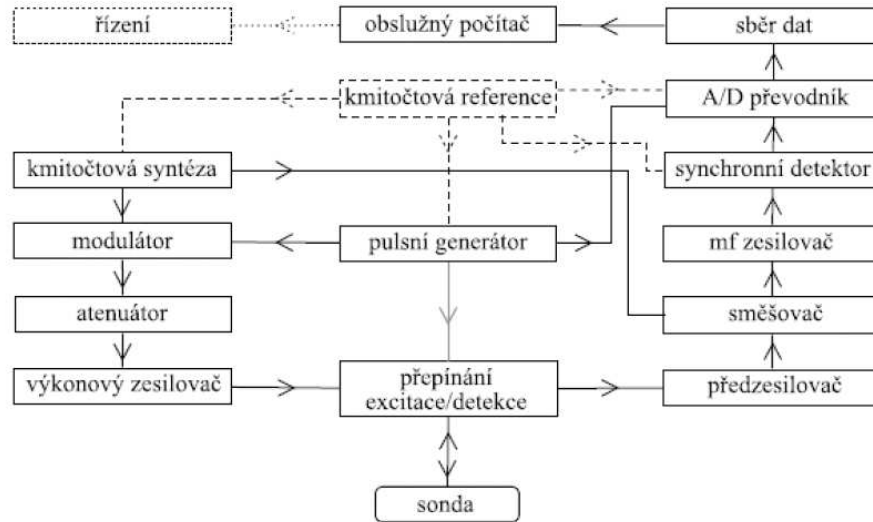
Spektrum NMR ukazuje rozdělení Larmorových frekvencí jaderných momentů ve vzorku. Abychom dostali toto spektrum pulsních metod, musíme převést měřenou časovou závislost intenzity detekovaného signálu na frekvenční závislost. K tomu nám poslouží Fourierova transformace signálu FID nebo spinového echa. V případě metody CPMG, je-li možno detekovat jednotlivá spinová echa vznikající mezi sousedními pulsy, lze nejprve sečíst intenzity v odpovídajících si bodech spinových ech a součet dělit celkovým počtem ech. Dostáváme tak průběh obdobný jedinému spinovému echu s tím rozdílem, že jsme získali výrazně lepší poměr signál-šum. Na tvaru spektra se může nicméně projevit případná závislost spin-spinové relaxační doby  $T_2$  na frekvenci.

## 3.4 Spektrometr NMR

Blokové schéma pulsního spektrometru je vyobrazeno na obrázku 3.4. Spektrometr musí být schopen podle zvolené pulsní sekvence aplikovat na vzorek radiofrekvenční pole a detekovat odezvu jaderné magnetizace.

Měřený vzorek se vkládá do radiofrekvenční cívky v sondě spektrometru. Radiofrekvenční cívka je součástí rezonančního elektrického obvodu, který je laděn proměnnou kapacitou na frekvenci rf pole. Na rezonanční obvod je impedančně přizpůsobenou vazbou v době excitace jaderného systému přiváděno rf napětí a v době detekce je

snímáno napětí indukované precesí jaderné magnetizace. V některých případech, např. u poměrně intenzivního signálu, avšak vyskytujícího se v široké spektrální oblasti, je vhodné poněkud odlišné uspořádání, kdy rf cívka je samostatná, tj. není součástí rezonančního obvodu. Pak je detekovaný signál sice výrazně slabší, ale není nutné přeladovat rezonanční obvod při změnách excitační frekvence.



Obrázek 3.4: Blokové schéma pulsního spektrometru NMR. Podle [14].

Synchronizaci a délky excitačních pulsů zajišťuje pulsní generátor. Radiofrekvenční signál příslušné frekvence a fáze je generována za pomoci kmitočtové syntézy, v modulátoru jsou z něj vyrobeny pulsy a ty jsou přes nastavitelný atenuátor přiváděny na vstup výkonového zesilovače.

V době excitace musí být zaručeno, že vstup předzesilovače je spolehlivě oddělen. V tento okamžik je výstupní signál z výkonového zesilovače připojen na sondu. V době detekce signálu NMR je tomu naopak. Indukované napětí ze sondy, která obsahuje cívku s měřeným vzorkem, odpovídá precesnímu pohybu příčné složky jaderné magnetizace.

Signál z předzesilovače se následně směšuje s druhým signálem poskytovaným frekvenční syntézou o frekvenci dané součtem (popřípadě rozdílem) excitační frekvence a mezifrekvence. Takto získaný signál je opět zesílen, a to v mezifrekvenčním zesilovači. Signál ze zesilovače je připojen na vstup synchronního kvadrurního detektoru. Signál z detektoru je přiveden na A/D převodník, který data uloží do paměti.

Na takto získaných datech je možné provést koherentní sumaci (pulsní sekvence je možné vícekrát opakovat s opakovací dobou dostatečně velkou vzhledem k spin-mřížkové relaxační době), to znamená, že získaný signál z jednotlivých opakování sekvence je možné v časově si odpovídajících bodech sčítat a získat tak lepší poměr signál/šum. Data jsou v poslední fázi přenesena do počítače a uložena.

V případě pulsní sekvence, která vyžaduje koherenci jednotlivých pulsů, a zejména pak pro možnost realizace koherentního sumování je nezbytné zajistit vzájemnou koherenci vysokofrekvenčních signálů a synchronizaci hodinových signálů digitálních ob-

vodu spektrometru. K těmto účelům nám slouží dostatečně časově a teplotně stabilní kmitočtová reference.

### 3.5 NMR v magneticky uspořádaných látkách

NMR v magneticky uspořádaných materiálech má oproti nemagnetickým látkám několik výrazně odlišných vlastností. Spontánní uspořádání elektronových magnetických momentů způsobuje, že lokální magnetické pole přítomné na jádrech má značně velkou střední hodnotu i při nulovém vnějším magnetickém poli. Lokální pole je dáno především magnetickou hyperjemnou interakcí jader a elektronů. Z těchto důvodů může jev jaderné magnetické rezonance nastat i v nulovém vnějším poli. Rezonanční frekvence  $\omega_0$  je určena lokálním polem  $B_{loc}$ .

$$\omega_0 = \gamma B_{loc}. \quad (3.26)$$

Hodnoty lokálních polí na jádrech v magnetikách se pohybují v rozmezí  $10^0$ – $10^2$  T, což vede k rezonančním frekvencím jednotek MHz až k jednotkám GHz. Hyperjemné pole vytvářené elektronovými magnetickými momenty lze popsat vztahem

$$\hat{B}_h = -\frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi} \sum_i \left( \frac{\hat{l}_i}{r_i^3} + \frac{\hat{s}_i}{r_i^3} - \frac{3 \left( \hat{s}_i \cdot \vec{r}_i \right) \vec{r}_i}{r_i^5} + \frac{8\pi}{3} \hat{s}_i \delta \left( \vec{r}_i \right) \right), \quad (3.27)$$

kde  $\mu_0$  je permeabilita vakua,  $\mu_B$  značí Bohrov magneton,  $\hat{l}_i$  orbitální momenty,  $\vec{r}$  polohy vzhledem k jádru a  $\hat{s}_i$  spiny jednotlivých elektronů. První člen v tomto vztahu představuje magnetické pole vytvářené orbitálním pohybem elektronů. Zbylé členy odpovídají poli interakce jádra s elektronovým spinem, přitom poslední člen je Fermiho kontaktní interakce.

Experimentálním studiem hyperjemných polí můžeme získat cenné informace o elektronové struktuře, o krystalovém a magnetickém uspořádání studované látky.

Další důležitou vlastností NMR v magnetikách je jev zesílení radiofrekvenčního pole. Radiofrekvenční pole, v kterém se vzorek nachází, vyvolá ve vzorku časově proměnné procesy magnetování. V důsledku zmíněných procesů dochází ve vzorku ke změnám (oscilacím) směru magnetických momentů elektronů, a tedy i hyperjemného pole. Takto vzniklé rf pole má větší amplitudu než amplituda pole vnějšího. Proto zavádíme faktor zesílení vztahem

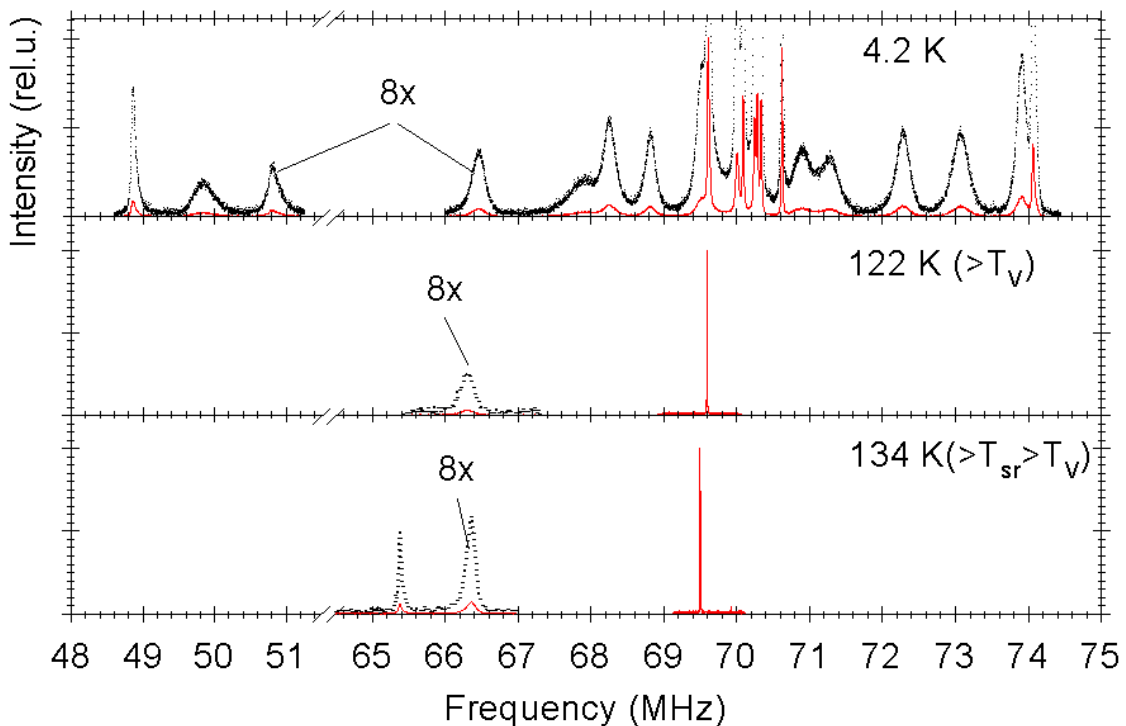
$$\eta = \frac{B_2}{B_1}. \quad (3.28)$$

kde  $B_2$  je amplituda zesíleného rf pole na jádrech a  $B_1$  je amplituda vnějšího pole uvnitř vzorku. Faktor zesílení je zpravidla odlišný pro jádra atomů v magnetických doménách, kde je zesílení zapříčiněno rotací magnetizace, a pro jádra atomů ve stěnách, kde je zesílení způsobeno jejich pohybem.

Pro rezonující jádra atomů ležících v polohách s nižší symetrií může hyperjemné pole vykazovat anizotropii, tj. závislost na směru magnetického momentu iontu. V magnetických oxidech železa leží pro  $^{57}\text{Fe}$  rezonanční frekvence v intervalu 45–80 MHz. Anizotropie pro trojmocné kationty bývá v rozmezí 0–2 MHz, přitom významnější orbitální příspěvek může anizotropii hyperjemné interakce zvýšit.

### 3.6 NMR v magnetitu

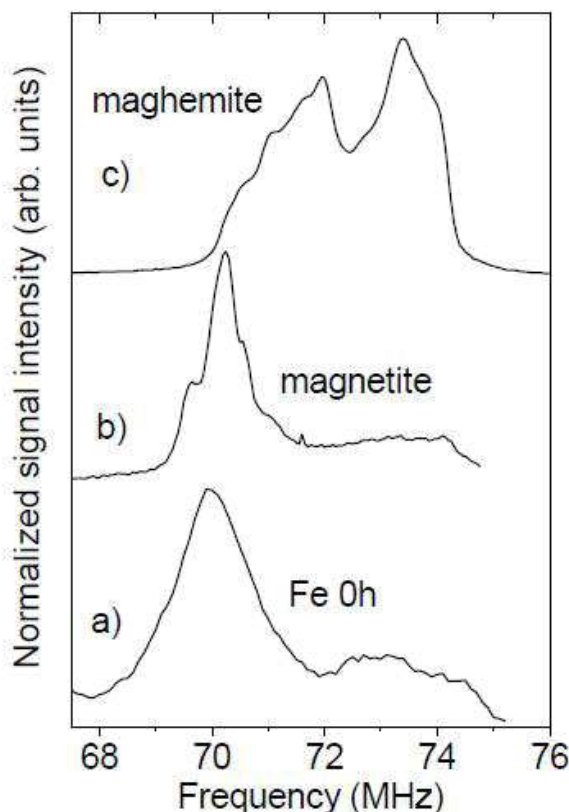
NMR jader  $^{57}\text{Fe}$  lze využít pro studium krystalové, elektronové a magnetické struktury magnetitu. Jednotlivé spektrální čáry ve spektru NMR odpovídají skupinám magneticky ekvivalentních krystalografických poloh iontů železa v krystalu s daným směrem magnetizace. Integrální intenzita těchto čar je dána počtem rezonujících jader v této skupině. Díky výše zmíněným fázovým přechodům se budou spektra monokrystalu magnetitu lišit pro různé teploty. Spektra pod Verweyovým přechodem, mezi Verweyovým a spinovým reorientačním přechodem a nad spinovým reorientačním přechodem ukazuje obrázek 3.5.



Obrázek 3.5: Spektrum NMR čistého monokrystalu magnetitu pro teploty pod Verweyovým přechodem  $T_V$ , mezi Verweyovým a spinovým reorientačním přechodem  $T_{SR}$  a nad spinovým reorientačním přechodem, podle [15].

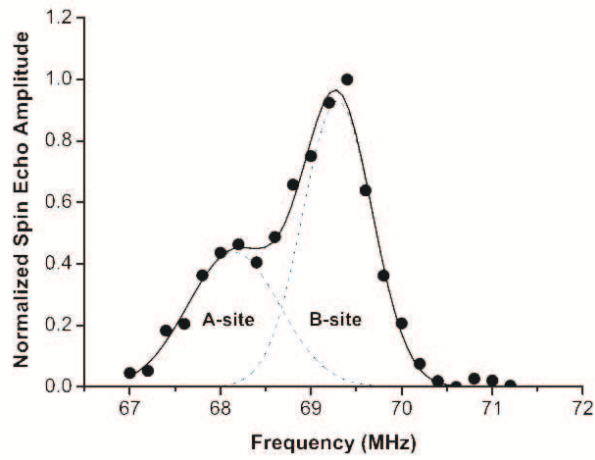
### 3.7 NMR v nanokrystalických magnetických oxidech

Ačkoliv nanočástice magnetických oxidů železa nacházejí v oblasti magnetických rezonancí uplatnění, a to především pro získání kontrastu v zobrazování magnetickou rezonancí (MRI), NMR na jádrech  $^{57}\text{Fe}$  v samotných nanočásticích oxidů byla studována spíše jen ojediněle. V práci [16] byla prostřednictvím NMR  $^{57}\text{Fe}$  provedeného při 4,2 K identifikována magnetitová oxidová vrstva na povrchu Fe nanočástic, viz obrázek 3.6.

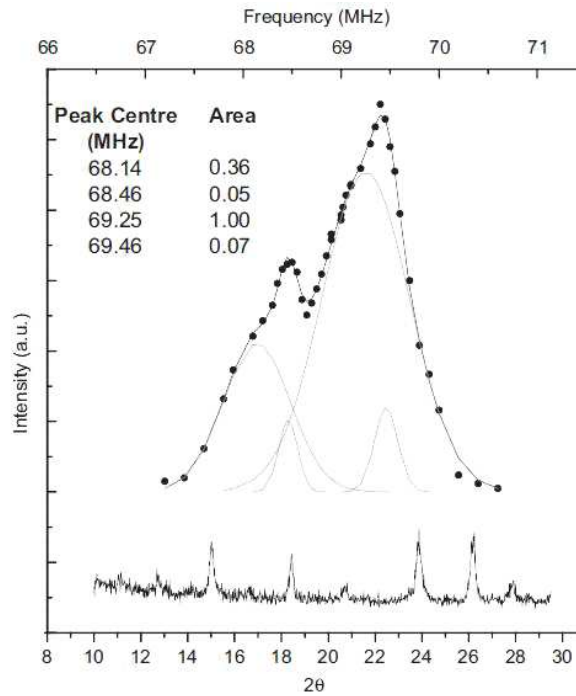


Obrázek 3.6: NMR spektra při 4,2 K oxidů železa a) vrstva oxidu na částicích Fe, b) magnetit, c) maghemit. Podle [16].

V pracích zabývajících se přímo oxidy železa byla měřena spektra submikronových vzorků hematitu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [11] [18], maghemitu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [17], [11] [18] a hexagonálního feritu  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [15]. V citované práci [17] je uvedeno spektrum komerčně prodáváného maghemitu se submikronovými částicemi měřené při pokojové teplotě (obrázek 3.7), v publikaci [11] jsou uvedena spektra  $^{57}\text{Fe}$  komerčně vyráběného nanočásticového hematitu a komerčních maghemitů tetragonální a kubické fáze (v případě kubické fáze byl měřený produkt prodáván pod označením "magnetite nanopowder"). Tato měření (obrázek 3.8) byla provedena při pokojové teplotě. V nulovém vnějším poli byla nalezena rezonance  $^{57}\text{Fe}$  maghemitu v oblasti 67–71 MHz. Spektra maghemitu jsou v práci [17] měřena též v externím magnetickém poli (viz obrázek 3.11) a interpretována z pohledu příspěvků tetraedrické a oktaedrické podmřížky. V práci [11] je navrženo možné uspořádání vakancí v tetragonální a kubické fázi a vliv na spektra.

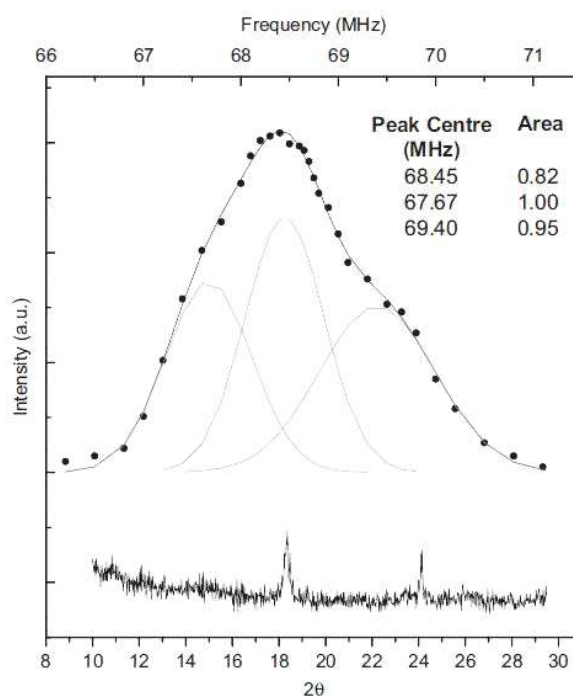


Obrázek 3.7:  $^{57}\text{Fe}$  NMR spektrum maghemitu při pokojové teplotě [17].

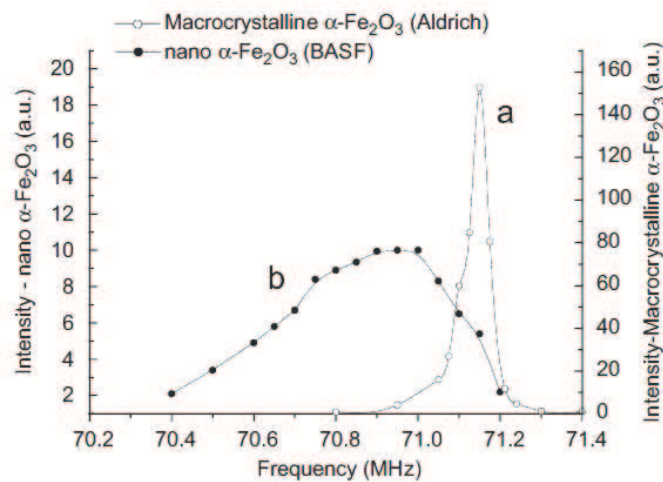


Obrázek 3.8:  $^{57}\text{Fe}$  NMR spektrum maghemitu měřené při pokojové teplotě a rtg difraktoqram, připsáno tetragonální struktuře [11].





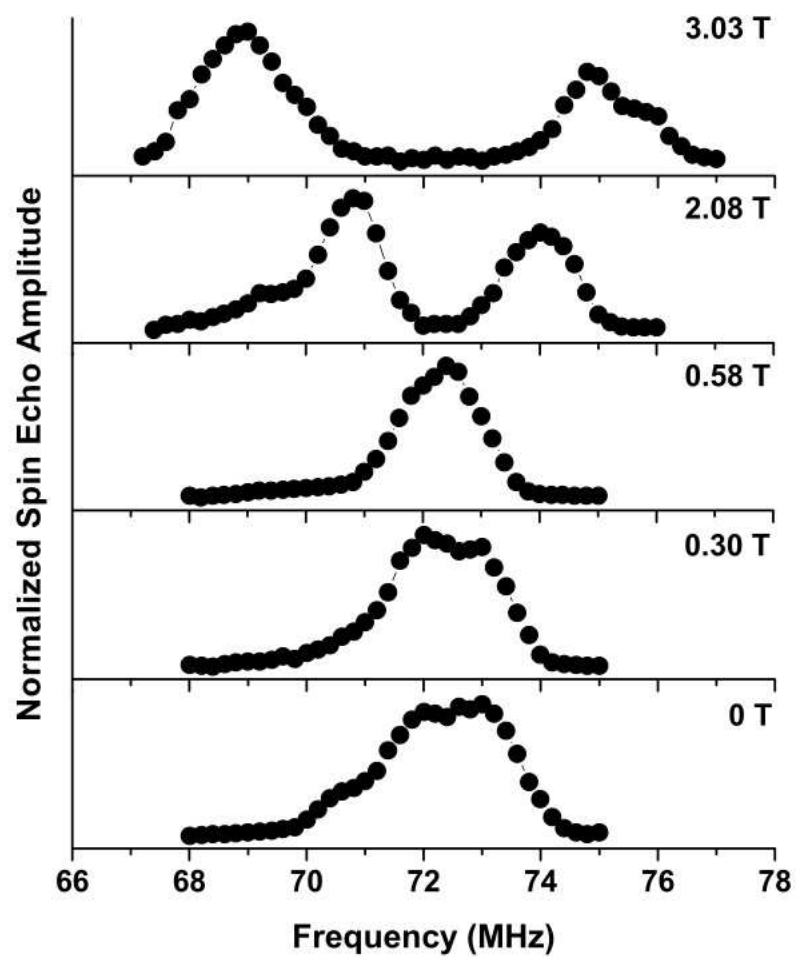
Obrázek 3.9:  $^{57}\text{Fe}$  NMR spektrum maghemitu měřené při pokojové teplotě a rtg difraktoqram, připsáno kubické struktuře [11].



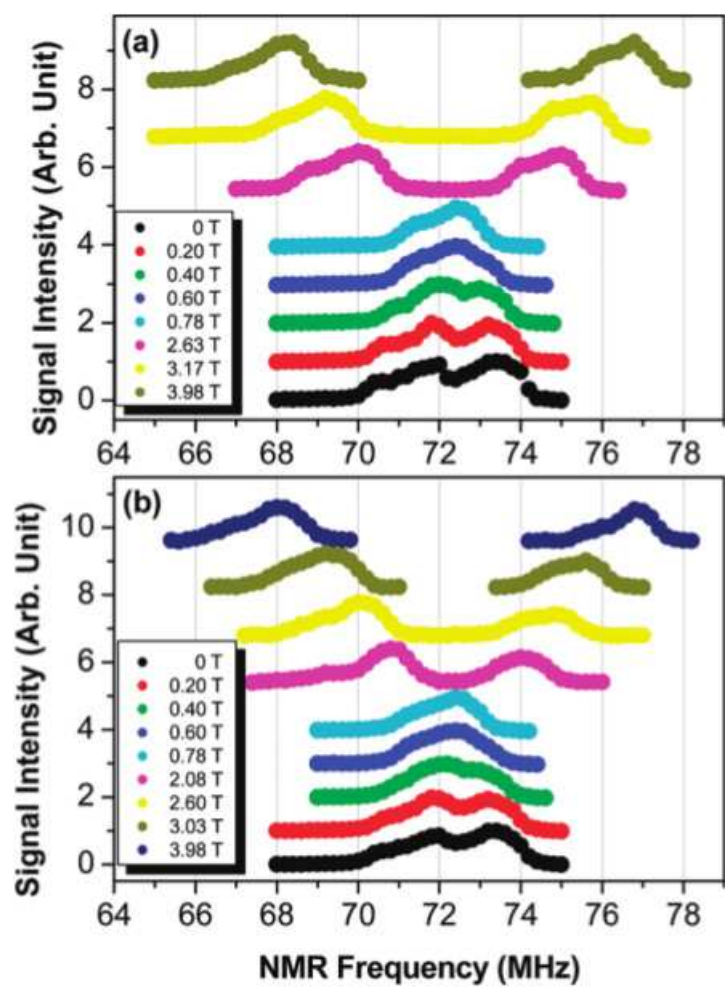
Obrázek 3.10:  $^{57}\text{Fe}$  NMR spektrum hematitu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  měřené při pokojové teplotě: a)krystalický hematit b)nanokrystalický hematit [11].

V průběhu práce na diplomovém úkolu byla publikována práce [19], kde autoři prezentují  $^{57}\text{Fe}$  spektra maghemitových vzorků, připravených dvěma různými technikami. Prvním z nich byly nanostrukturní tyčinky komerčního maghemitu z Kojundo Chemical Lab o průměrné velikosti částic menší než  $1\ \mu\text{m}$ . Jako druhý vzorek byly použity nanočástice maghemitu připravené žháním magnetitu o velikosti 39 nm za teploty  $300\ \text{°C}$  po dobu 12 h. Autoři provedli měření spektra při 4,2 K v závislosti na magnetickém poli (viz obrázek 3.12) a usoudili na kantování magnetických momentů. Dále odhadují relativní zastoupení poloh A a B podle integrálních intenzit spekter. Konkrétně pro tetraedrické polohy bylo určeno 39% pro komerční maghemit a 38% pro nanokrystalický maghemit.

NMR spektrum submikronových částic hematitu v práci [11] vykazuje rozšíření a mírný posun spektrální čáry oproti hematitu s většími krystalky (obrázek 3.10). V práci [15] byla systematicky sledována série vzorků hexagonálního feritu připravených krystalizací ze skelné fáze, což je technologie poskytující velmi dobře definované částice. Při snižování dimenze krystalků byl rozlišen vliv vnitřních polí makroskopického původu, jako je např. demagnetizační pole a jeho distribuce, od vlivu mikroskopického původu, který může být spojen i s vlastnostmi povrchové vrstvy.



Obrázek 3.11:  $^{57}\text{Fe}$  NMR spektra v závislosti na externím magnetickém poli při 4,2 K, převzato [17].



Obrázek 3.12:  $^{57}\text{Fe}$  NMR spektra (a) nanočástice a (b) komerční maghemit v závislosti na externím magnetickém poli při 4,2 K., převzato [19].

## 3.8 Magnetické částice v zobrazování jadernou magnetickou rezonancí (MRI)

Při zobrazování magnetickou rezonancí (MRI) se obvykle využívá jaderné magnetické rezonance  $^1\text{H}$  atomů vodíku přítomných v zobrazovaném objektu. Rezonanční frekvence, a následně i úhel fáze získaný během precese magnetizace v určitém časovém intervalu, jsou závislé na velikosti aplikovaného magnetického pole. V prostoru sledovaného objektu je třeba zajistit magnetické pole s definovaným nehomogenním průběhem, který se navíc záměrně změní během aplikovaných pulsních sekvencí. Prostorové souřadnice jsou pak zakódovány v detekovaném signálu magnetické rezonance prostřednictvím fázových úhlů a rezonančních frekvencí; konkrétními detaily používaných metodik se zde nemůžeme zabývat. Zdůrazňeme však, že pro zobrazování magnetickou rezonancí je velmi významné, že relaxační rychlosti v různých tkáních se liší. Toho lze využít pro získání kontrastu obrazu tím, že jednotlivým bodům v obrazu přiřadíme intenzity závislé na podélné relaxaci ( $T_1$  vážený obraz) či příčné relaxaci ( $T_2$  vážený obraz) v korespondujícím místě objektu. Současná MRI je schopná zobrazovat nejen statické situace, ale též může sledovat dynamické chování, např. proudění tekutin (angiografie) nebo difusi.

Superparamagnetické nanočástice slouží jako kontrastní látky tím, že ve svém okolí vytvářejí dodatečné magnetické pole, a tak jsou schopny pozměnit rychlost poklesu příčné složky jaderné magnetizace. Vzhledem k jejich velkému magnetickému momentu jsou vyvolané změny intenzivnější ve srovnání s vlivem paramagnetických atomů nebo komplexů, které navíc jsou málo specifické a poskytují jen krátký čas k monitorování, neboť se rychle akumulují v játrech.

Vhodně povrchově upravené magnetické nanočástice mohou sloužit jako specifické markery pro detekci morfologických a fyziologických změn. MRI může identifikovat nanočásticemi označené buňky a jejich chování po transplantaci do organismu. Magnetické nanočástice používané pro MRI jsou v komerční nabídce firem; škála nabízených produktů se liší rozdílnými velikostmi i materiály jejich obalu podle jejich určení [20].

# Kapitola 4

## Měření a diskuse výsledků

### 4.1 Vzorky

V předložené práci jsou předmětem studia vzorky obsahující nanokrystalické a sub-mikronové částice oxidů železa. Jedná se o vzorky magnetitu a o kompozitní vzorky bentonit/oxid železa (maghemit).

Vzorky magnetitu MAG99 a MAG165 byly připraveny v Innovent Jena v Německu (prof. P. Görnert, Dr. P. Payer). Tyto vzorky se od sebe lišily rozmezím velikostí nanočástic. Rozměry jednotlivých vzorků magnetitu jsou uvedeny v tabulce 4.1. Vzorky byly připraveny metodou vysychání železného hydroxidového gelu za zvýšené teploty (90 °C). Byl použit chlorid železa interagující s KOH a KNO<sub>3</sub> jako oxidanty.

Tabulka 4.1: Měřené vzorky magnetitu.

Označení	Rozměry částic [nm]
MAG99	70–220
MAG165	110–170

Vzorky série VB7 až VB14 obsahující maghemit byly připraveny na Přírodovědné fakultě Univerzity Palackého v Olomouci. Jedná se o originální, dosud nepublikovanou přípravu, kterou provedla Dr. K. Poláková. Syntéza výsledného kompozitu skládajícího se z nanočástic oxidů železa vmezeřených (inkorporovaných) do bentonitového minerálu probíhala na vzduchu v laboratorní muflové peci. Detaily přípravy: Prášek prekursoru obsahujícího železo (octan železnatý, Sigma Aldrich) byl homogenizován v achátové misce. Poté bylo vždy naváženo stejné množství 1 g tohoto prekursoru, který byl důkladně promíchán s 2 g bentonitu (Tánda, a.s.) na vzduchu. Následovala syntéza: Produkty byly připraveny izotermickou kalcinací připravených práškových směsí v pevné fázi na vzduchu po dobu 1 hodiny při různých teplotách (320 °C, 340 °C, 360 °C, 380 °C, 400 °C, 420 °C, 440 °C a 460 °C) viz tabulka 4.2.

Tabulka 4.2: Měřené kompozitní vzorky bentonit/maghemit.

Označení	Teplota přípravy $T_{kalc}$ [°C]	Doba žíhání [h]	Homotnost měřeného vzorku s bentonitem [g]
VB7	320	1	0,168±0,001
VB8	340	1	0,189±0,001
VB9	360	1	0,199±0,001
VB10	380	1	0,160±0,001
VB11	400	1	0,147±0,001
VB12	420	1	0,166±0,001
VB13	440	1	0,150±0,001
VB14	460	1	0,168±0,001

## 4.2 Postup měření spekter

NMR spektra  $^{57}\text{Fe}$  ( $I=1/2$ ,  $\gamma=1,38$  MHz/T) byla měřena na speciální konfiguraci komerčního spektrometru AVANCE Bruker bez vnějšího magnetického pole užitím CPMG pulsní sekvence. Koherentní spektrometr umožňoval akumulaci dat v časové doméně a následnou Fourierovou transformaci. Pro měření spekter nanokrystalických vzorků byla použita laděná i neladěná sonda. Signál ze vzorku MAG99 při 4,2 K byl změřen na neladěné sondě, v ostatních případech byla zvolena laděná sonda. Konstrukce radiofrekvenční cívky pro sondy byla provedena dle použitého vzorku a frekvenčního pásma.

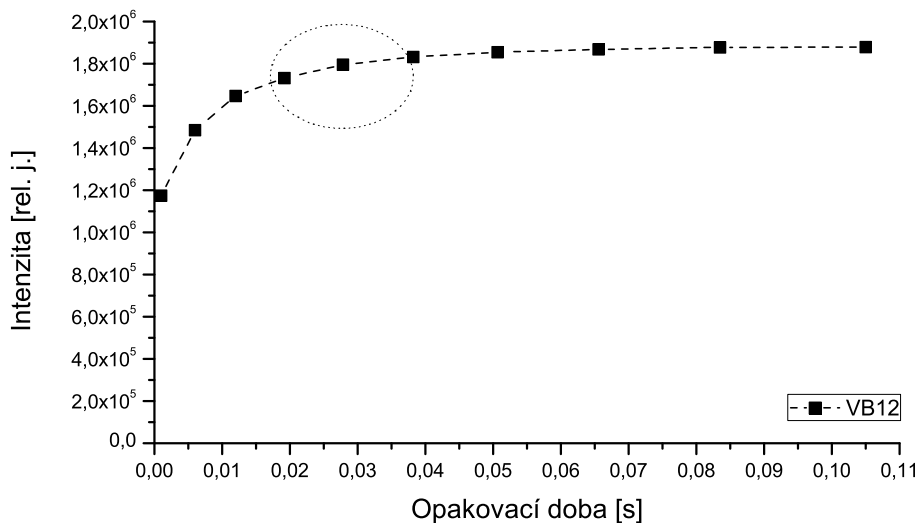
U série vzorků VB byla snaha změřit celou sérii se stejnou cívkou a stejným množstvím vzorku. Všechny měřené vzorky vykazovaly rychlé spin-mřížkové relaxace, které se s rostoucí teplotou kalcinace zvětšovaly viz tabulka 4.3. Pro jednotlivé vzorky byla nastavena opakovací doba v rozsahu od 10 ms do 30 ms. Volba optimální délky opakovací doby je znázorněna na obrázku 4.1. Počet opakování pulsní sekvence pro koherentní sumaci byl volen v řádu jednotek tisíců až desítek tisíc. Počet opakování byl určen na základě poměru signál/šum pro příslušný vzorek a teplotu. Délka  $\pi/2$  pulsu v pulsní sekvenci pro vzorek MAG99 byla  $1 - 2\mu\text{s}$ , pro MAG165  $1\mu\text{s}$  a pro sadu vzorků VB  $2\mu\text{s}$ . Amplituda rf pole byla pro měření nastavena tak, aby odpovídala maximu intenzity signálu NMR měřeného v závislosti na útlumu atenuátoru pro zvolenou délku pulzu (obrázek 4.2).

Počet spinových ech (typicky desítky) byl dán počtem pulsů v pulsní sekvenci a byl volen s ohledem na rychlost spin-spinové relaxace a interval mezi sousedními pulsy. Interval mezi pulsy měl délku v řádech desítek až stovek  $\mu\text{s}$ . To postačovalo k detekci časového průběhu jednotlivých spinových ech v pulsní sekvenci.

Měřená spektra jsou široká a to má za následek, že není možné excitovat celé spektrum při jedné frekvenci pulsu radiofrekvenčního pole. Z tohoto důvodu bylo měření prováděno po frekvenčních krocích pokrývajících celé měřené spektrum. Ve všech měřeních byl zvolen frekvenční krok 100kHz. Výsledné spektrum je zkonstruováno z hodnot Fourierovy transformace na excitačních frekvencích, nebo jako obálka z dílčích spekter, které odpovídají jednotlivým krokům. Konstrukce takového spektra je znázorněna

na obrázku 4.3.

Časová závislost signálu po středování a sumaci jednotlivých ech zahrnuje žádoucí signál (spinové echo uprostřed časového intervalu) a převážně samotný šum (po okrajích časového intervalu). Abychom zbytečně nezvyšovali šum ve Fourierově transformaci časové závislosti, časový interval vhodným způsobem redukuje.



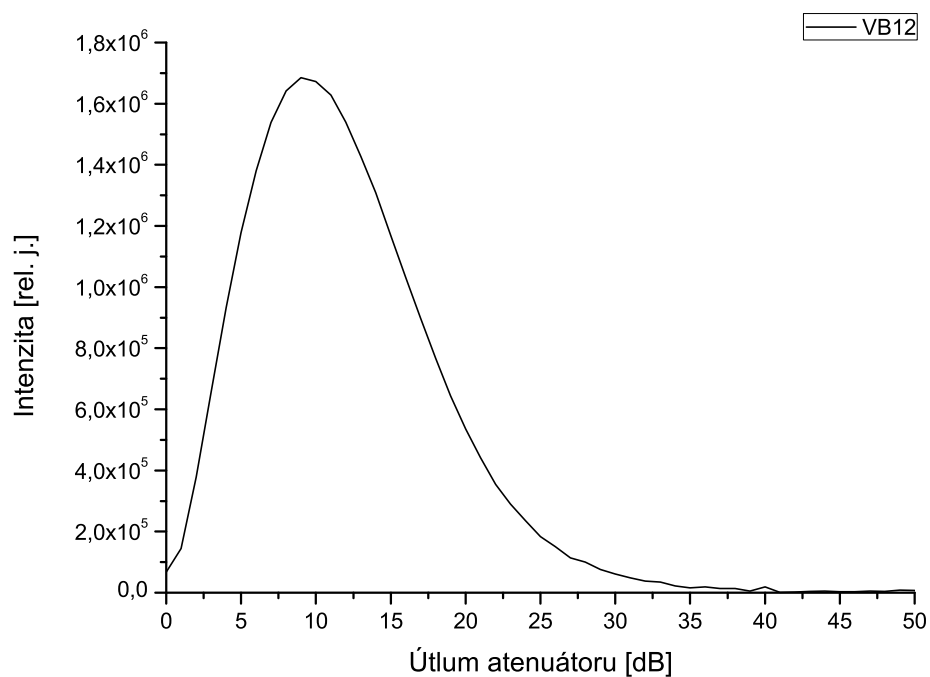
Obrázek 4.1: Příklad závislosti intenzity NMR signálu na opakovací době pulsní série  $D_1$  (vzorek VB12, frekvence 71,4 MHz, teplota 4.2 K). Optimální volba hodnoty  $D_1$  pro měření spektra (daného vzorku při dané teplotě) je označena kroužkem. Spojovací čára je nakreslena jen pro vedení oka.

Spektra při teplotách 4,2 K byla měřena za pomoci Dewarovy nádoby s kapalným heliem, v kterém byla ponořena sonda s měřeným vzorkem. Měření při 77 K bylo provedeno obdobným způsobem jako tomu bylo v předchozím případě, ale jako chladicí kapaliny bylo využito kapalného dusíku. Ostatních teplot bylo dosaženo za pomoci průtokového heliového kryostatu.

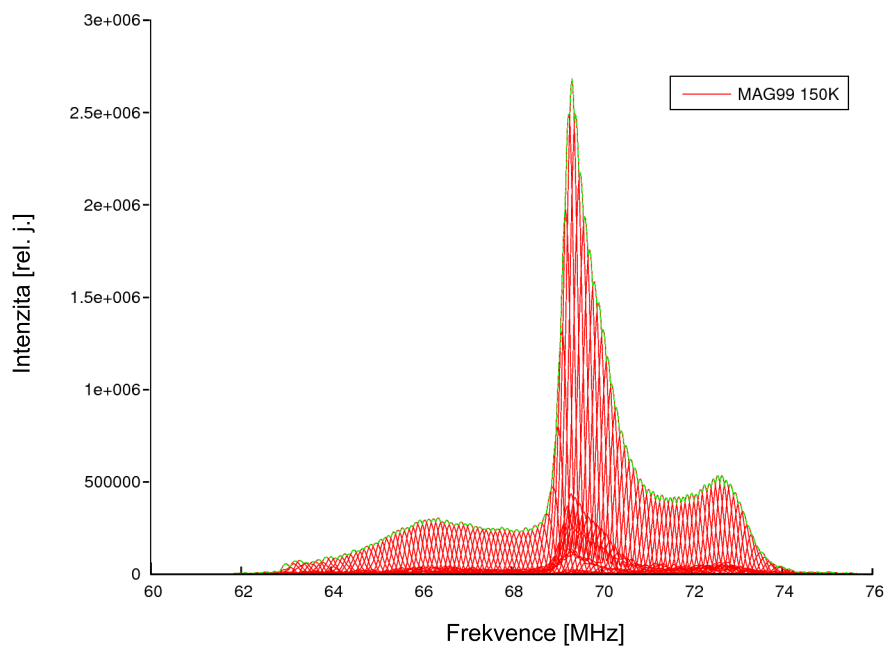
Tabulka 4.3: Opakovací doby  $D_1$  pro jednotlivé vzorky.

Vzorek	$D_1$ [ms]
VB7	10
VB8	12
VB9	12
VB10	15
VB11	15
VB12	30
VB13	30
VB14	30





Obrázek 4.2: Příklad závislost intenzity signálu na útlumu atenuátoru (vzorek VB12 na frekvenci 71,4 MHz při teplotě 4.2 K).



Obrázek 4.3: Ukázka konstrukce spektra NMR z jednotlivých kroků ( $^{57}\text{Fe}$  NMR spektrum vzorku MAG99 při 150 K).

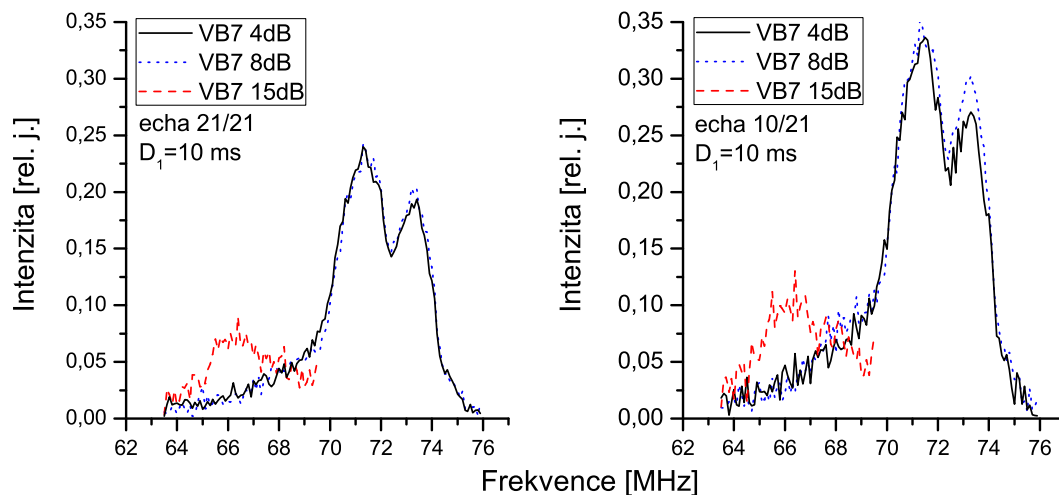
## 4.3 Experimentální výsledky a diskuse pro kompozitní vzorky

### 4.3.1 Spektra $^{57}\text{Fe}$ NMR

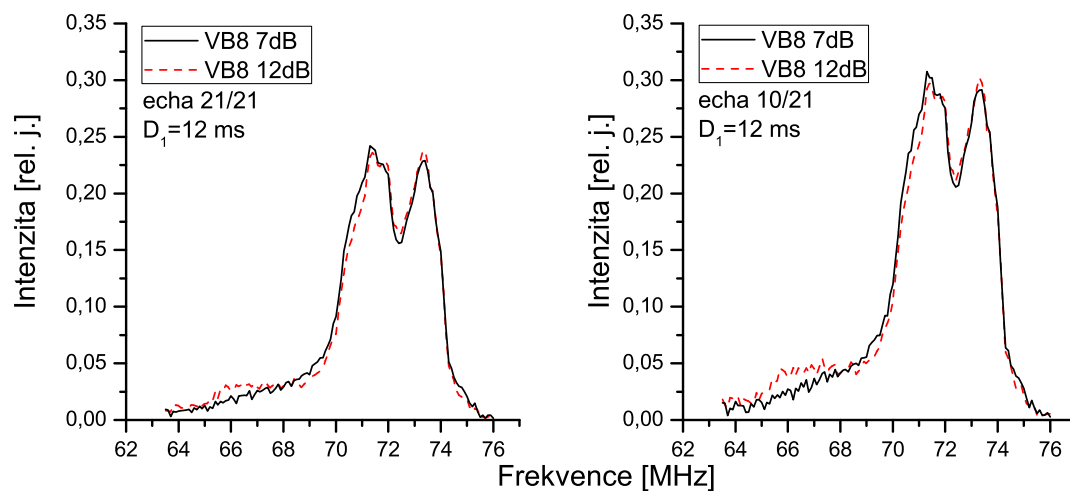
Na obr. 4.4 až 4.11 jsou znázorněna spektra  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorků VB7 až VB14 změřená při 4,2 K. Při nastavení excitačních podmínek byla věnována pozornost optimalizaci amplitudy rf pole (regulované útlumem atenuátoru) v měřeném frekvenčním oboru. Pokud různé části spektra vykazovaly nestejně optimální amplitudy rf pole, spektra byla změřena při dvou či třech odlišných hodnotách amplitud (obrázky 4.4 až 4.6). Ve spektrech vzorků VB7 a VB8 je tak možno pozorovat signál v okolí frekvence 66 MHz, který je excitován slabším rf polem, než spektrum ve frekvenční oblasti typické pro maghemit; ostatní rozdíly jsou nevýrazné.

Vliv závislosti spin-spinové relaxace na spektrální průběh byl sledován prostřednictvím dvou různých způsobů vyhodnocení časové závislosti signálu, kdy se sumace prováděla jednak ze všech měřených ech (echa 1–21, grafy na obr. 4.4 až 4.6) a jednak z první části (1–10, grafy vpravo). Vliv spin-spinových relaxací na spektra přehledně znázorňuje obr. 4.12, kde jsou zobrazena spektra všech vzorků sady VB. Z obr. 4.12 je zřejmé, že spin-spinová relaxace nemění zásadním charakterem spektrální průběhy, přitom pro znázorněná spektra se spin-spinová relaxace s rostoucí teplotou  $T_{\text{kalc}}$  kalcinace mírně prodlužuje. Pro široké nerozlišené spektrum v okolí 66 MHz (excitace nižším rf polem) byla pozorovaná rychlejší spin-spinová relaxace. Pokles amplitud spinových ech v CPMG sekvenci nemá přesně exponenciální průběh, a proto jsme spin-spinovou relaxaci charakterizovali jen pomocí parametru  $t_{1/2}$ , který jsme zavedli jako dobu měřenou od počátku pulsní sekvence, za kterou amplituda spinového echa poklesne na polovinu. Závislost  $t_{1/2}$  na teplotě kalcinace  $T_{\text{kalc}}$  je uvedena na obr. 4.15 pro tři různé excitační frekvence.

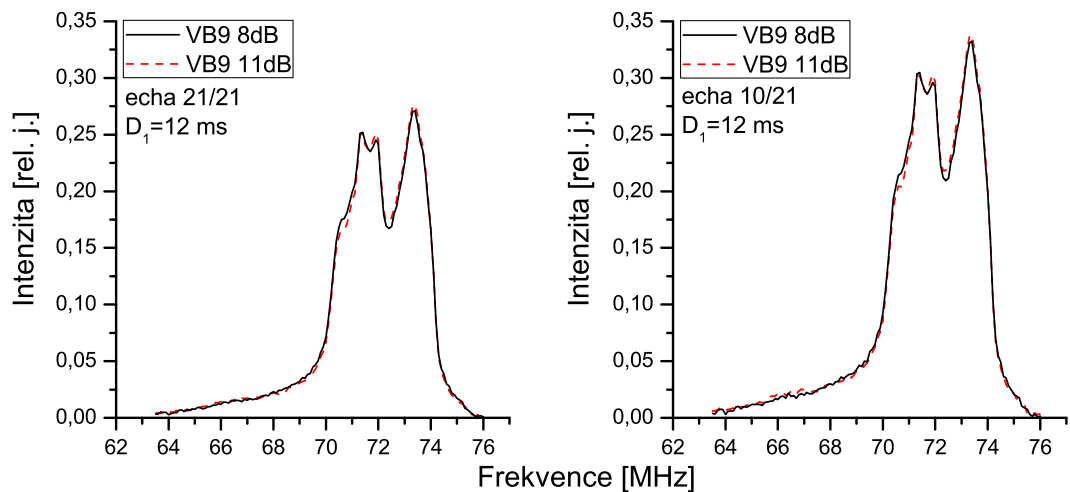
Vývoj spektrálních průběhů v závislosti na  $T_{\text{kalc}}$  je patrný z obr. 4.13 a 4.14. S rostoucí  $T_{\text{kalc}}$  slábne subspektrum v okolí 66 MHz a zvyšuje se rozlišení spektrálních čar v maghemitovém spektrálním intervalu, přitom nedochází k patrným frekvenčním posunům význačných spektrálních rysů.



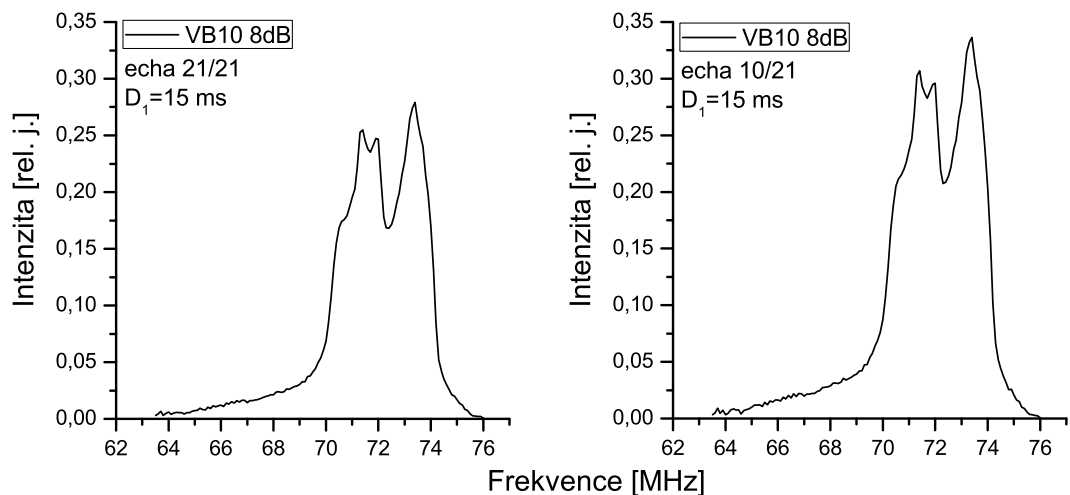
Obrázek 4.4: Spektra (62–77 MHz)  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku VB7 při 4,2 K pro jednotlivé amplitudy rf pole (udávané v obrázku jako útlum atenuátoru v dB). V obrázku je uveden údaj o počtu zpracovaných ech (1–21 pro levý obr. a 1–10 pro pravý obr.) a opakovací doba  $D_1$ .



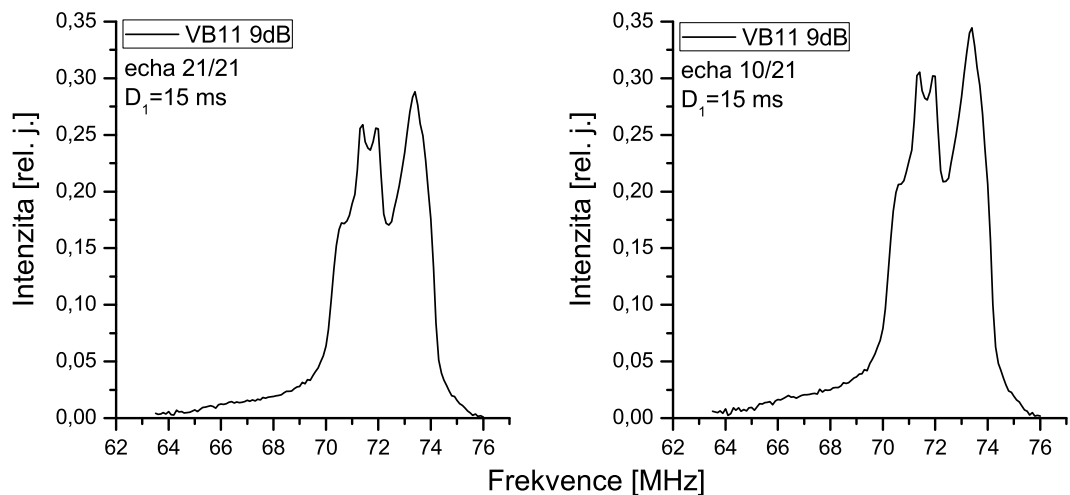
Obrázek 4.5: Spektra (62–77 MHz)  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku VB8 při 4,2 K pro jednotlivé amplitudy rf pole (udávané v obrázku jako útlum atenuátoru v dB). V obrázku je uveden údaj o počtu zpracovaných ech (1–21 pro levý obr. a 1–10 pro pravý obr.) a opakovací doba  $D_1$ .



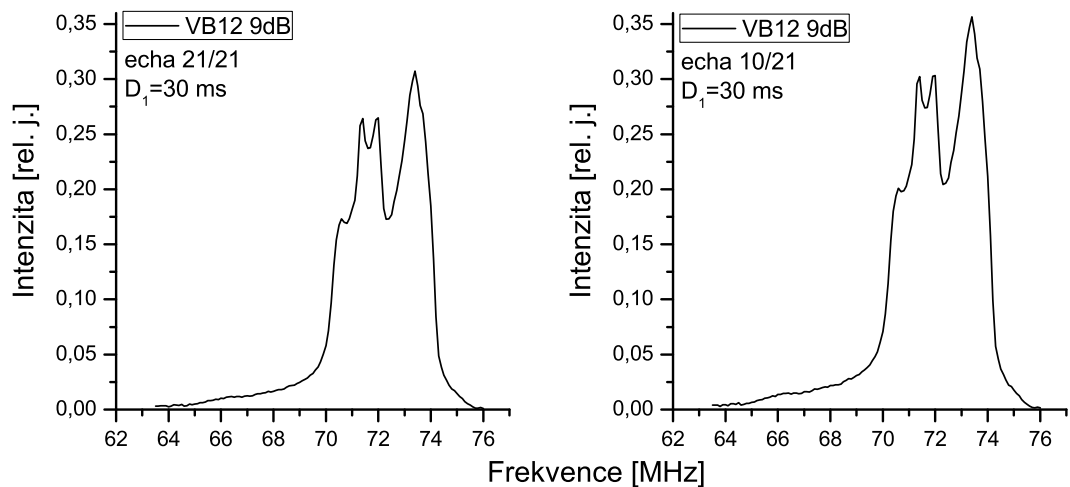
Obrázek 4.6: Spektra (62–77 MHz)  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku VB9 při 4,2 K pro jednotlivé amplitudy rf pole (udávané v obrázku jako útlum atenuátoru v dB). V obrázku je uveden údaj o počtu zpracovaných ech (1–21 pro levý obr. a 1–10 pro pravý obr.) a opakovací doba  $D_1$ .



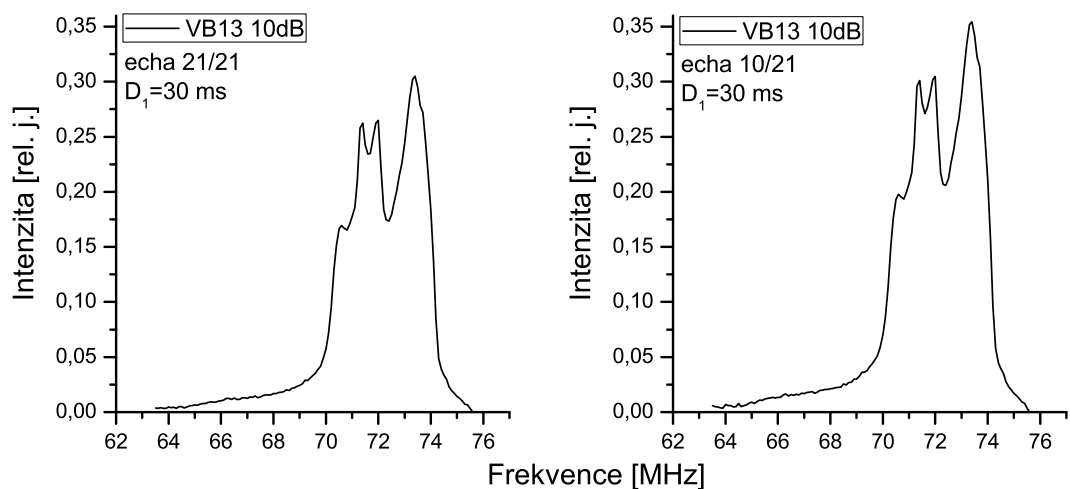
Obrázek 4.7: Spektra (62–77 MHz)  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku VB10 při 4,2 K pro útlum atenuátoru 8 dB. V obrázku je uveden údaj o počtu zpracovaných ech (1–21 pro levý obr. a 1–10 pro pravý obr.) a opakovací doba  $D_1$ .



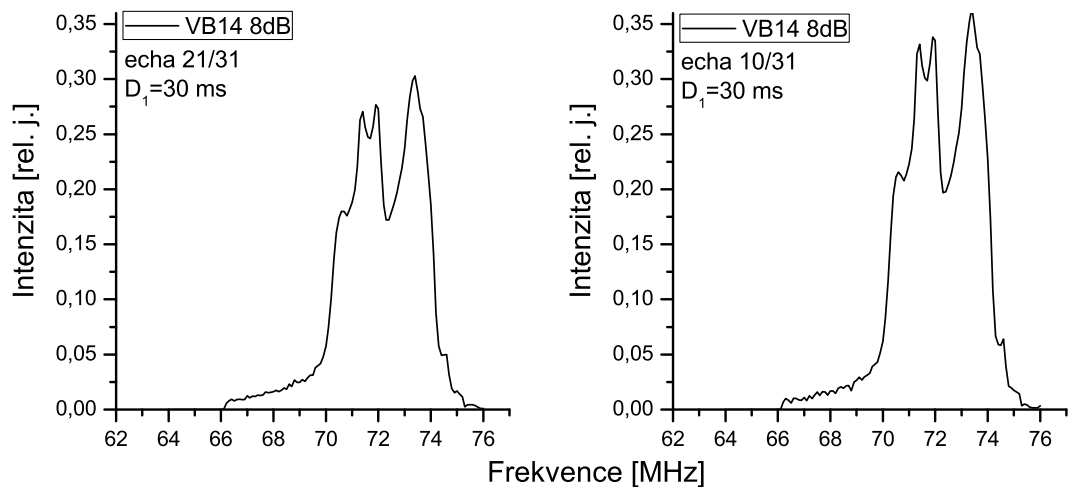
Obrázek 4.8: Spektra (62–77 MHz)  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku VB11 při 4,2 K pro útlum atenuátoru 9 dB. V obrázku je uveden údaj o počtu zpracovaných ech (1–21 pro levý obr. a 1–10 pro pravý obr.) a opakovací doba  $D_1$ .



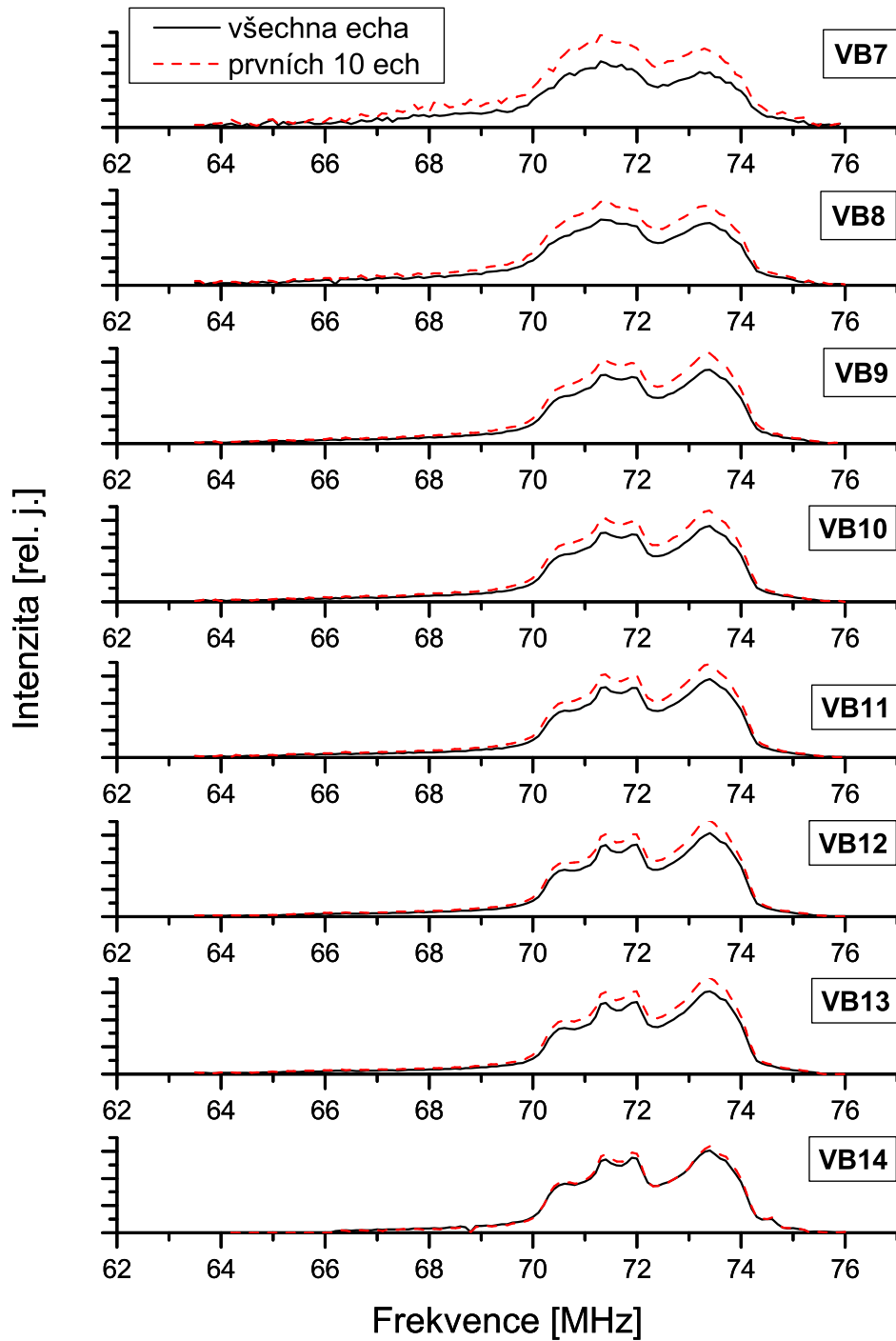
Obrázek 4.9: Spektra (62–77 MHz)  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku VB12 při 4,2 K pro útlum atenuátoru 9 dB. V obrázku je uveden údaj o počtu zpracovaných ech (1–21 pro levý obr. a 1–10 pro pravý obr.) a opakovací doba  $D_1$ .



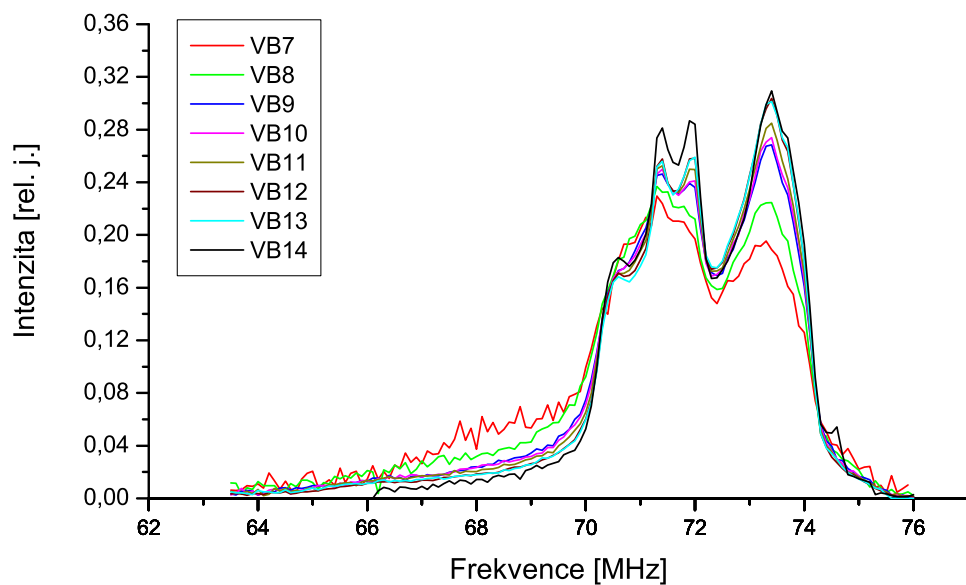
Obrázek 4.10: Spektra (62–77 MHz)  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku VB13 při 4,2 K pro útlum atenuátoru 10 dB. V obrázku je uveden údaj o počtu zpracovaných ech (1–21 pro levý obr. a 1–10 pro pravý obr.) a opakovací doba  $D_1$ .



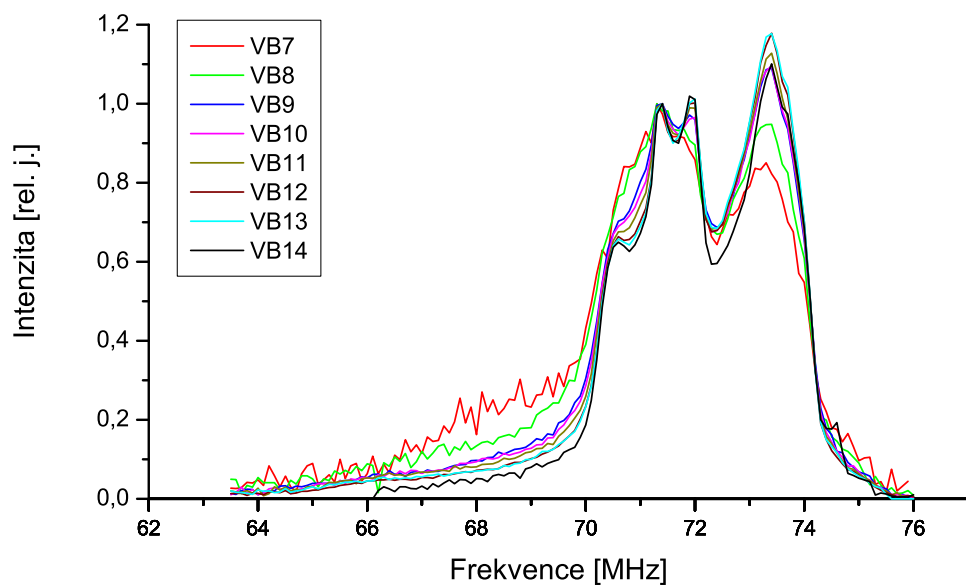
Obrázek 4.11: Spektra (62–77 MHz)  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku VB14 při 4,2 K pro útlum atenuátoru 8 dB. V obrázku je uveden údaj o počtu zpracovaných ech (1–31 pro levý obr. a 1–10 pro pravý obr.) a opakovací doba  $D_1$ .



Obrázek 4.12: Spektra (62–77 MHz)  $^{57}\text{Fe}$  NMR pro vzorky VB7–14 (spektrum vyhodnocené ze všech ech je vykresleno plnou čarou a normováno na jednotku plochy, spektrum vyhodnocené z prvních 10 ech je vykresleno přerušovanou čarou).

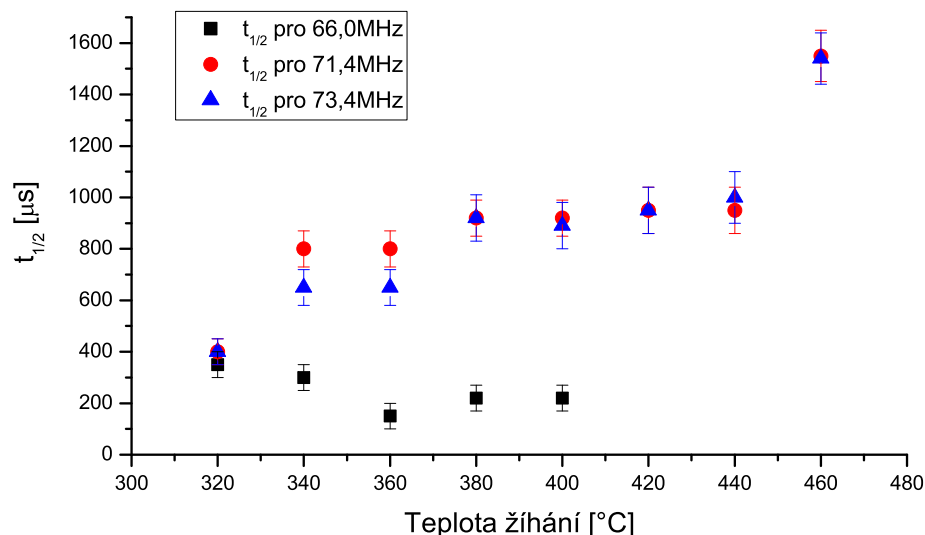


Obrázek 4.13: Spektra (62–77 MHz)  $^{57}\text{Fe}$  NMR pro vzorky VB7–14 (spektrum vyhodnocené z prvních 10 ech normovaných na jednotku plochy).



Obrázek 4.14: Spektra (62–77 MHz)  $^{57}\text{Fe}$  NMR pro vzorky VB7–14 (spektrum vyhodnocené z prvních 10 ech normovaných na jednotkovou amplitudu na 71,4 MHz).





Obrázek 4.15: Závislost parametru  $t_{1/2}$  pro vzorky VB7–VB14 na teplotě žihání  $T_{kalc}$  pro různé excitační frekvence.

### 4.3.2 Srovnání s publikovanými spektry maghemitu

Srovnání spekter  $^{57}\text{Fe}$  NMR kompozitních vzorků sady VB (měřených s optimální excitací zjištěnou pro 71,4 MHz) a publikovaných spekter tetraedrického maghemitu [17], [19], viz kapitola 3.7, ukazuje shodu frekvenční oblasti rezonance i spektrálních průběhů. Široké spektrum kolem 66 MHz nalezené u vzorků VB7 a VB8 při nižší optimální amplitudě rf pole odpovídá patrně jiné amorfní nebo krystalické fázi obsahující trojmocné kationty Fe, jejíž podíl s rostoucí  $T_{kalc}$  postupně slábně. Spektra vzorků VB s vyšší  $T_{kalc}$  vykazují lépe rozlišené detaily oproti spektrům [17], [19].

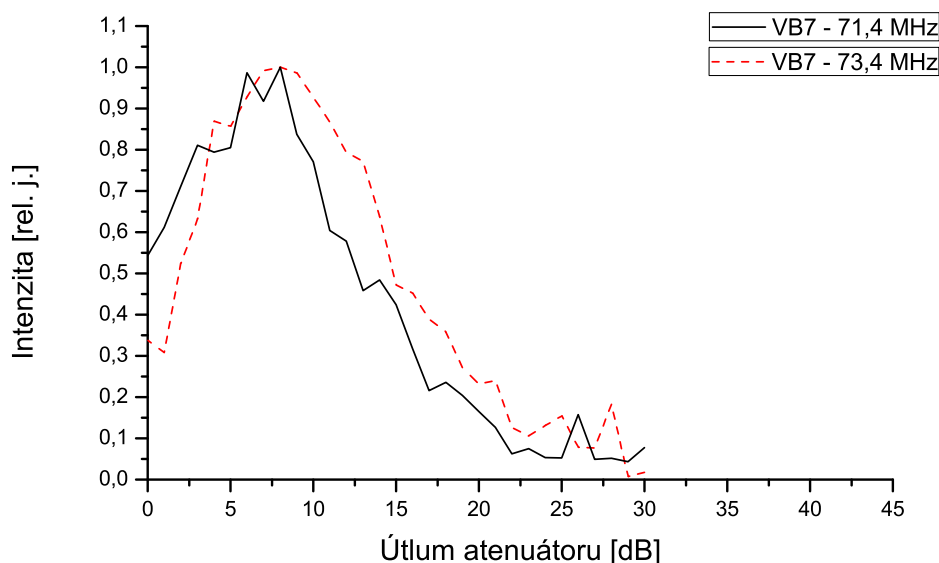
### 4.3.3 Integrální intenzity spekter

Zatímco pro diamagnetické látky je poměrně jednoduché provést věrohodné porovnání intenzit spekter NMR různých vzorků a stanovit obsah dané sloučeniny v měřeném vzorku, u spekter NMR magnetických materiálů je tato otázka obecně dosti obtížná, u vzájemně velmi odlišných materiálů až neřešitelná. V případě kompozitů VB jsme se pokusili o kvantitativní analýzu s cílem určit relativní obsah maghemitové fáze v jednotlivých vzorcích této sady. V co možná největší míře jsme unifikovali a optimalizovali podmínky experimentu (stejná rf cívka, cca stejné množství vzorku, stejné časové parametry pulsních sekvencí, optimální excitace na vybraných frekvencích, omezení vlivu rozdílných rychlostí relaxací apod.). Pro věrohodnost porovnání intenzit je dále rozhodující celá závislost intenzity signálu na amplitudě rf pole (nastavení útlumu atenuátoru). Tabulka 4.4 ukazuje, že tato závislost měla pro měřené vzorky VB pro frekvence 71,4 MHz a 73,4 MHz přibližně stejnou šířku, přitom významnější odchylka

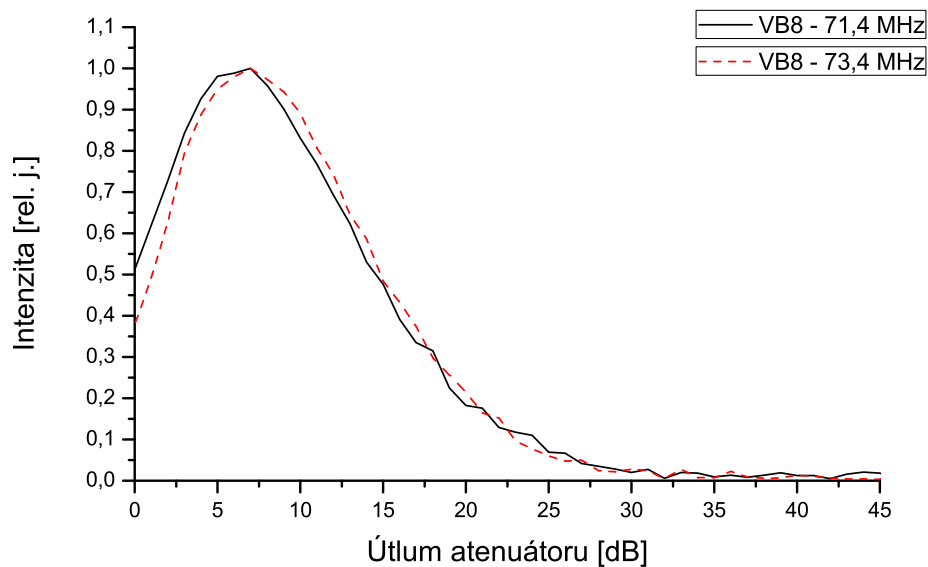
je jen u VB7, kde se patrně ještě promítá vliv širokého spektra jiné fáze. Detailněji je možno závislosti intenzity na útlumu atenuátoru prohlédnout na obr. 4.16 až 4.23, kde jsou zobrazeny pro jednotlivé vzorky a frekvence excitace. Na základě zhodnocení těchto závislostí jsme odhadli, že přesnost určení relativních podílů rezonujících jader z integrálních intenzit spekter jednotlivých vzorků sady VB je  $\sim 15\%$ . Na obr. 4.24 jsou znázorněna spektra, kde původní hodnoty spektrálních intenzit (dané výstupem softwaru spektrometru) jsou pouze normované na jednotku hmotnosti vzorku. Je vidět, že s rostoucí  $T_{\text{kalc}}$  roste plocha spektra maghemitu až k maximumu pro VB12 ( $420\text{ }^\circ\text{C}$ ); graf integrálních intenzit versus  $T_{\text{kalc}}$  je na obr. 4.25.

Tabulka 4.4: Šířky křivky v poloviční výšce pro závislosti intenzity NMR signálu na útlumu atenuátoru (dB).

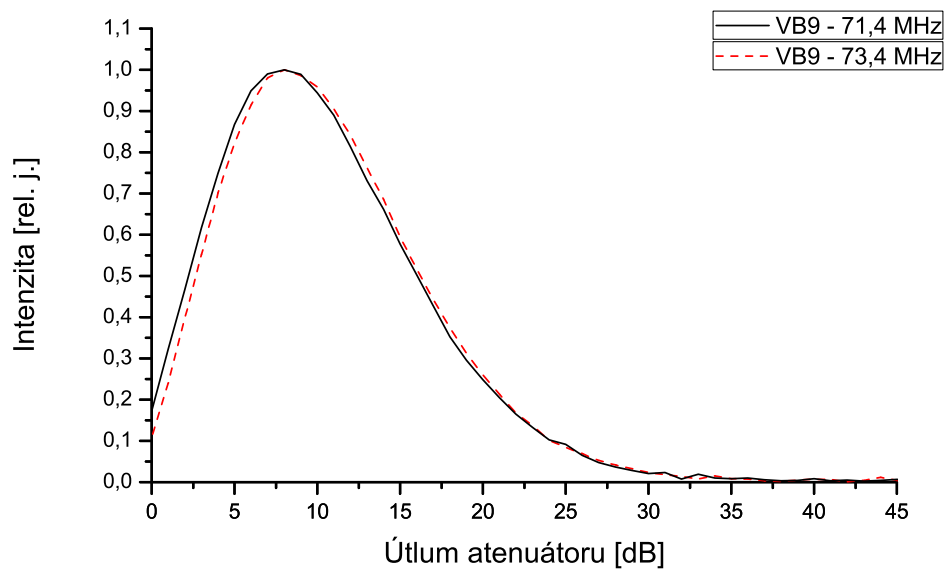
Vzorek	Frekvence		
	66,0 MHz	71,4 MHz	73,4 MHz
VB7	18,0 dB	16,0 dB	13,0 dB
VB8	20,0 dB	12,0 dB	14,0 dB
VB9	20,0 dB	14,0 dB	14,0 dB
VB10	21,0 dB	14,0 dB	13,5 dB
VB11	20,0 dB	13,5 dB	13,5 dB
VB12	-	13,5 dB	13,5 dB
VB13	-	13,5 dB	13,5 dB
VB14	-	13,0 dB	13,0 dB



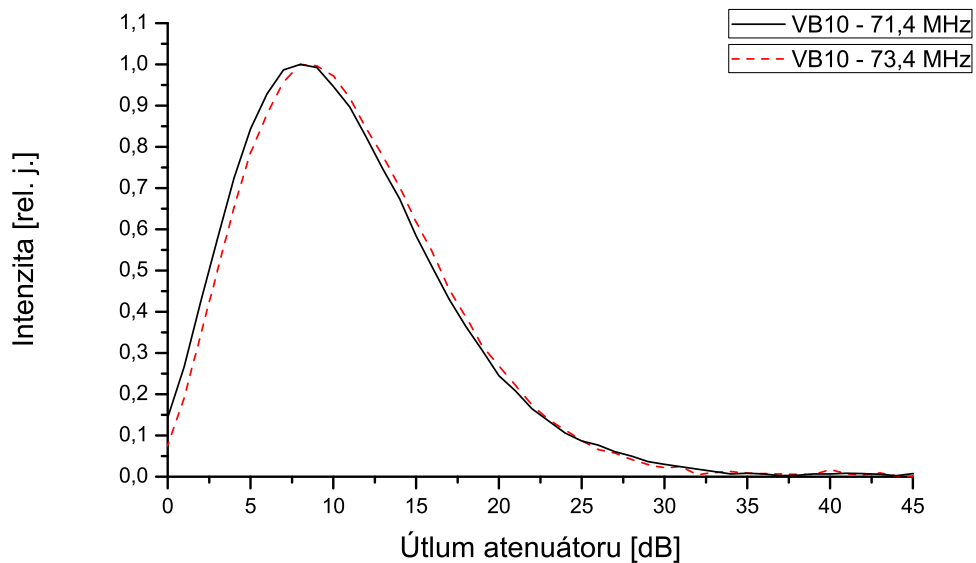
Obrázek 4.16: Závislost intenzity signálu na útlumu atenuátoru pro vzorek VB7 na frekvenci 71,4 MHz a 73,4 MHz při teplotě 4,2 K.



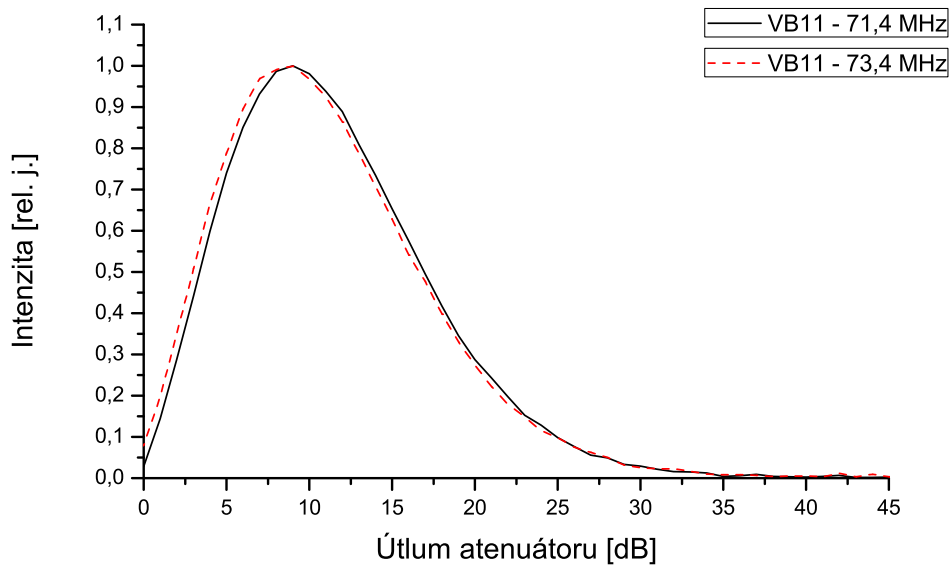
Obrázek 4.17: Závislost intenzity signálu na útlumu atenuátoru pro vzorek VB8 na frekvenci 71,4 MHz a 73,4 MHz při teplotě 4,2 K.



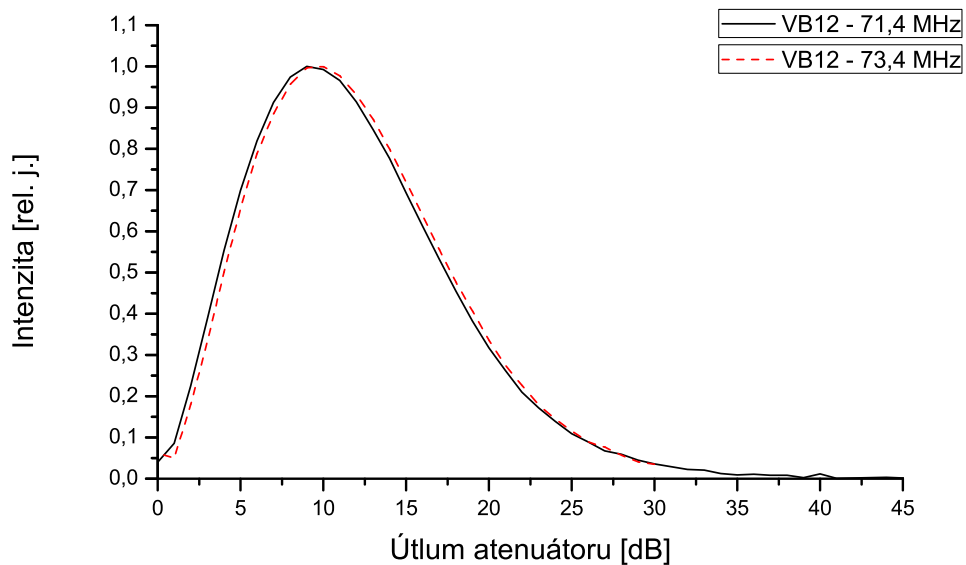
Obrázek 4.18: Závislost intenzity signálu na útlumu atenuátoru pro vzorek VB9 na frekvenci 71,4 MHz a 73,4 MHz při teplotě 4,2 K.



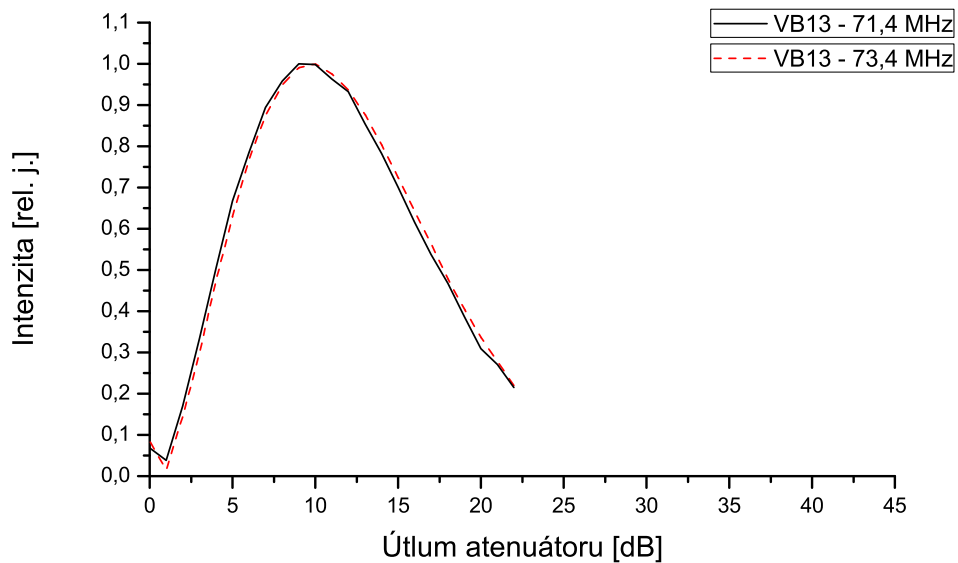
Obrázek 4.19: Závislost intenzity signálu na útlumu atenuátoru pro vzorek VB10 na frekvenci 71,4 MHz a 73,4 MHz při teplotě 4,2 K.



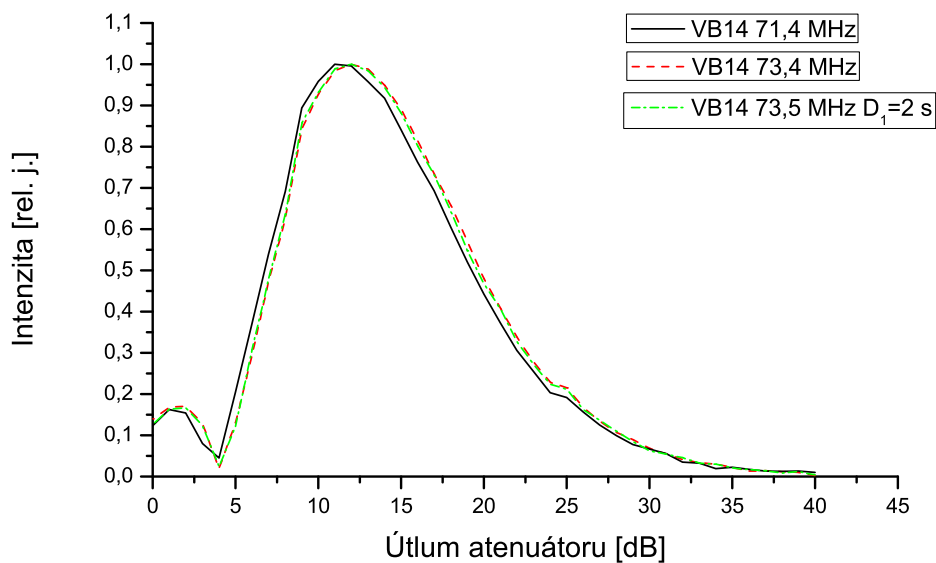
Obrázek 4.20: Závislost intenzity signálu na útlumu atenuátoru pro vzorek VB11 na frekvenci 71,4 MHz a 73,4 MHz při teplotě 4,2 K.



Obrázek 4.21: Závislost intenzity signálu na útlumu atenuátoru pro vzorek VB12 na frekvenci 71,4 MHz a 73,4 MHz při teplotě 4,2 K.



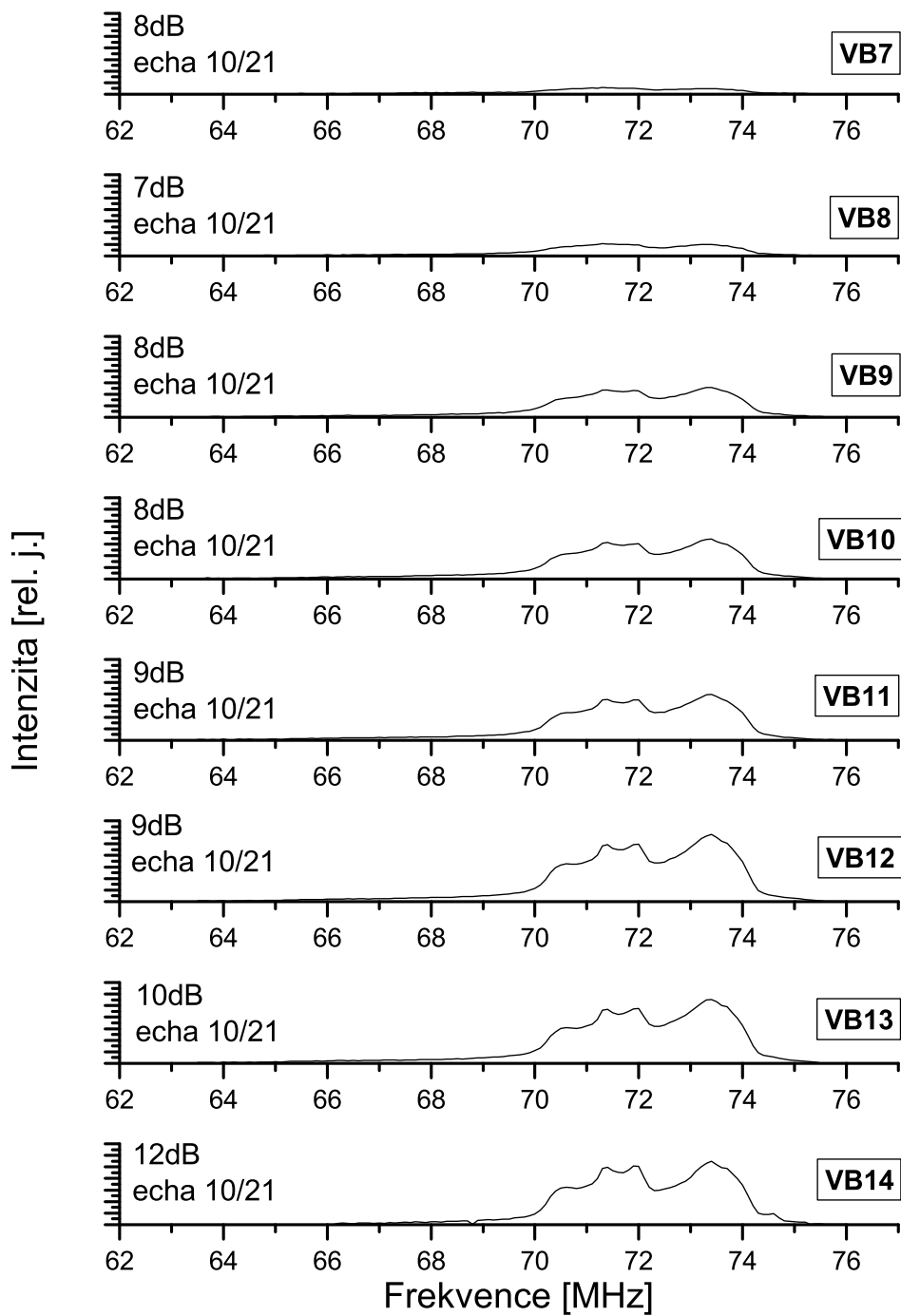
Obrázek 4.22: Závislost intenzity signálu na útlumu atenuátoru pro vzorek VB13 na frekvenci 71,4 MHz a 73,4 MHz při teplotě 4,2 K.



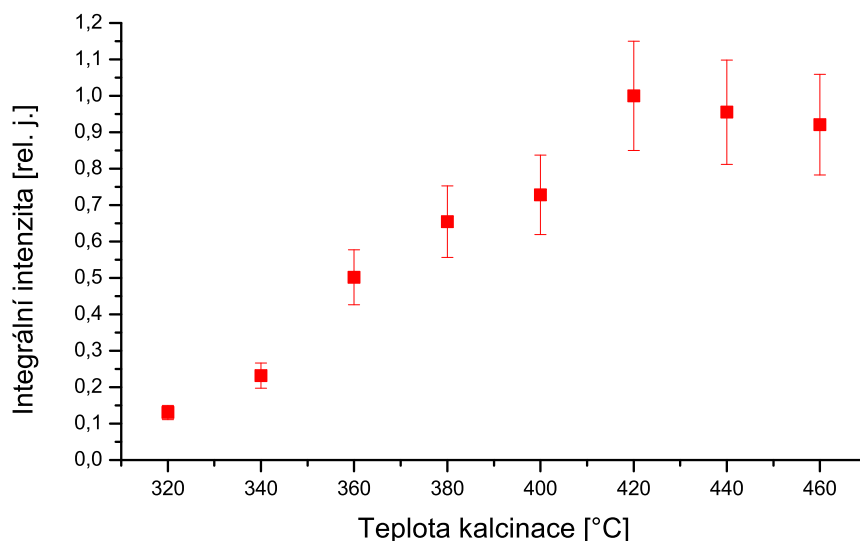
Obrázek 4.23: Závislost intenzity signálu na útlumu atenuátoru pro vzorek VB14 na frekvenci 71,4 MHz, 73,4 MHz a 73,5 MHz ( $D_1=2$  s) při teplotě 4,2 K. (Pozn. Toto měření bylo provedeno v jiné konfiguraci spektrometru, vodorovná osa byla dodatečně kalibrována a odpovídající posun je 2 dB).

Tabulka 4.5: Závislost integrálních intenzit na teplotě přípravy vzorku.

Teplota žíhání [°C]	Integrální intezita [rel. j.]
320	0,13
340	0,23
360	0,50
380	0,65
400	0,73
420	1,00
440	0,96
460	0,92



Obrázek 4.24: Spektra vzorků (VB7 až VB14) při 4.2 K normovaná na jednotku hmotnosti. Excitace pro amplitudu rf pole byla zvolena v maximumu signálu pro 71,4 MHz.



Obrázek 4.25: Závislost integrálních intenzit  $^{57}\text{Fe}$  NMR spekter vzorků VB7 až VB14 na teplotě kalcinace.

#### 4.3.4 Srovnání s výsledky Mössbauerovy spektroskopie

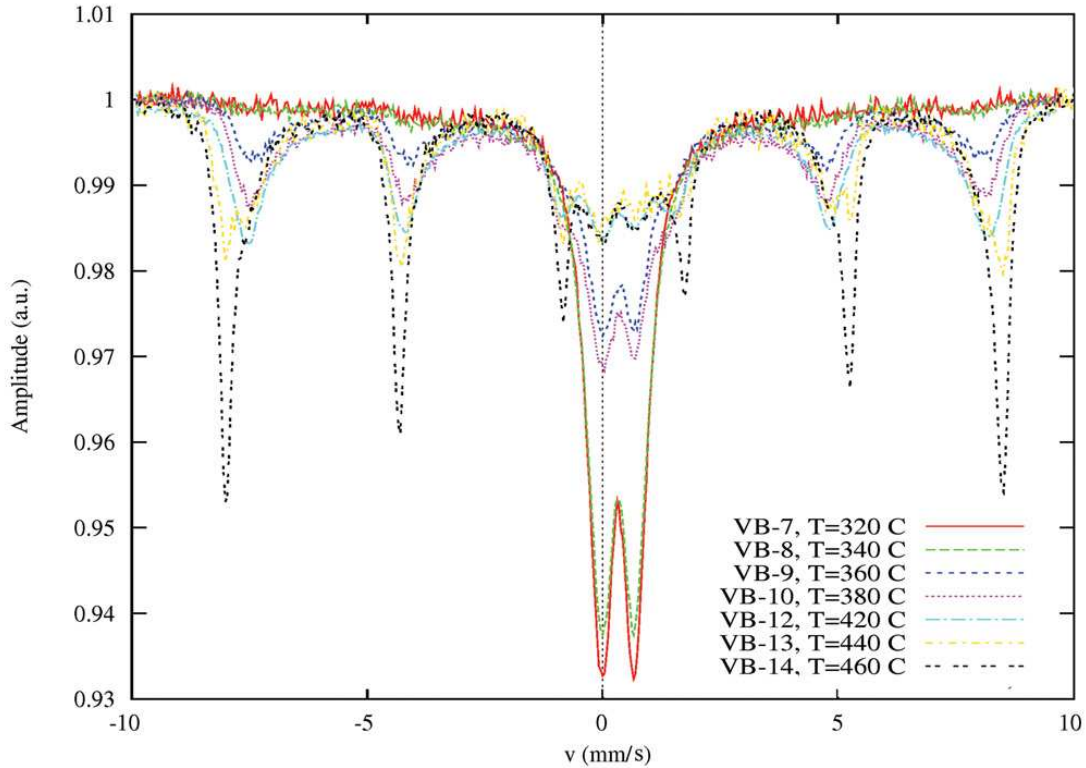
Spolu s připravenými kompozitními vzorky sady VB nám byla poskytnuta Mössbauerova spektra  $^{57}\text{Fe}$  změřená při pokojové teplotě, viz obr. 4.26, resp. jejich vyhodnocení. Je zřejmé, že Mössbauerova spektra se v závislosti na  $T_{\text{kalc}}$  výrazně mění od převažujícího dubletu pro VB7 až k sextetům přítomným pro nejvyšší teploty. Analýza takové sady spekter je zřejmě dosti složitá a byla provedena několika způsoby:

1. Rozkladem spektra na široký singlet (který může zahrnovat příspěvek částic superparamagnetických při pokojové teplotě), kvadrupólově rozštěpený dublet, sextet připsaný maghemitu (A a B pozice nerozlišeny) a sextet připsaný hematitu, u některých vzorků byla vyhodnocována distribuce hyperjemných polí.
2. Rozkladem spektra na kvadrupólově rozštěpený dublet, sextet připsaný maghemitu (A a B pozice nerozlišeny) s fixovaným kvadrupólovým štěpením a sextet s fixovanými hyperjemnými parametry (hyperjemné magnetické pole, kvadrupólové štěpení) připsaný hematitu.
3. Rozkladem spektra na kvadrupólově rozštěpený dublet, sextet připsaný maghemitu (A a B pozice nerozlišeny) s fixovaným kvadrupólovým štěpením, sextet připsaný hematitu.
4. Podobně jako 3, ale s uvolněnými parametry kvadrupólového štěpení pro maghemit.

Obsahy maghemitové fáze stanovené postupy 1 až 4 se pro daný vzorek dosti lišily, viz obr. 4.27. Pro postup 1 je na obr. zakreslen také podíl singletu a součet podílu



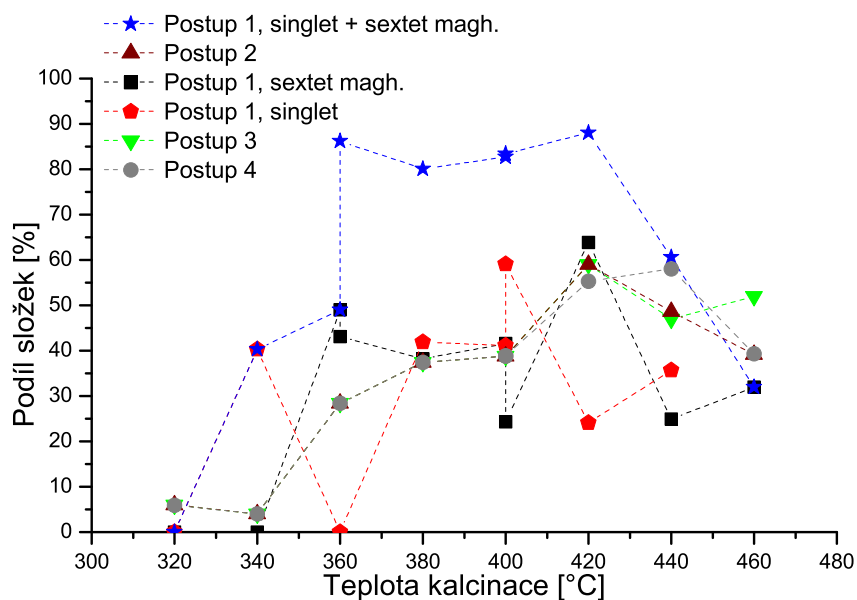
singletu a maghemitového sextetu, a to vzhledem k jejich předpokládané silné korelaci. Z grafů je zřejmá tendence růstu obsahu maghemitu zhruba až do teploty  $T_{\text{kalc}}=420\text{ }^{\circ}\text{C}$  použité pro vzorek VB12.



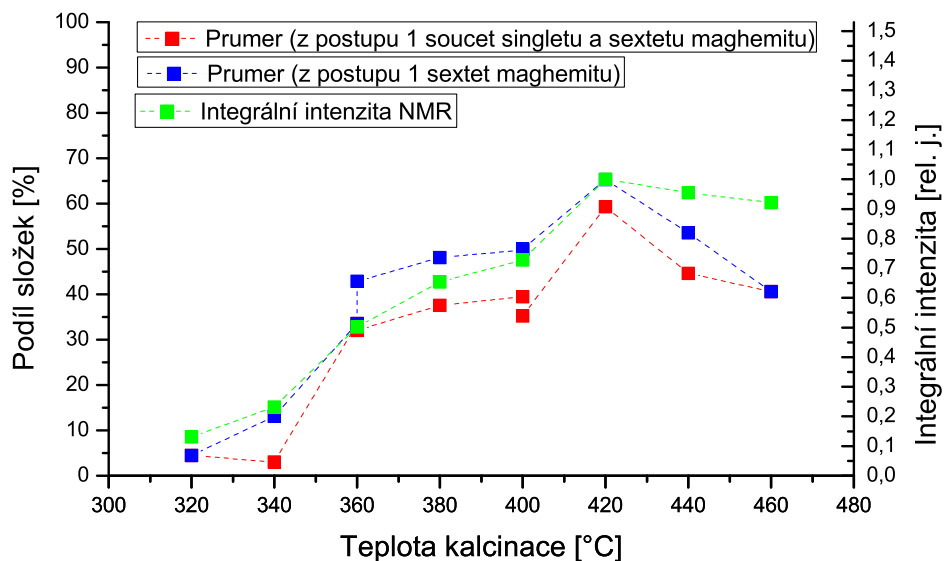
Obrázek 4.26: Nepublikovaná Mössbauerova spektra změřená Mgr. Vítem Procházkou, Ph.D., vzorky VB7–VB14, pokojová teplota.

Pro porovnání s výsledky získanými z NMR spekter jsme vzali průměrné hodnoty plynoucí z analýz Mössbauerových spekter, přitom z výsledku postupu 1 se použil součet singlet + sextet. Srovnání závislostí na  $T_{\text{kalc}}$  je zakresleno na obr. 4.28, lze konstatovat obdobný průběh.

Z rozboru Mössbauerových spekter plyne, že s rostoucí  $T_{\text{kalc}}$  vzniká a roste obsah hematitu v kompozitu (pro VB12  $3,0\pm 1,3\%$ , VB13  $22,3\pm 3,4\%$ , VB14  $37,0\pm 7,5\%$ ). Hematit je pod teplotou Morinova přechodu ( $\sim 260\text{ K}$ ) [9] považován za antiferomagnetický, a v takovém případě by k excitaci signálu NMR byla potřeba výrazně vyšší amplituda rf pole. V práci [17], [21] byl v objemovém hematitu i při nízkých teplotách detekován určitý podíl kantované magnetické struktury, přitom její rezonanční frekvence při 4,2 K byla nalezena v blízkosti 73,6 MHz. Abychom zjistili, zda nedochází k překryvu spekter maghemitu a hematitu v okolí této frekvence, pro vzorek VB14 jsme podrobně prověřili závislost intenzity signálu na amplitudě rf pole i pro tuto frekvenci. Protože ale nebyly patrné žádné rozdíly v těchto závislostech měřených pro různé frekvence, viz obr. 4.23, předpokládáme, že k překryvu nedochází a že pozorovaná spektra můžeme zcela připsat maghemitové fázi.



Obrázek 4.27: Podíl maghemitové fáze v kompozitních vzorcích VB7–VB14 v závislosti na teplotě kalcinace a použitém postupu vyhodnocení. Spojovací čára je nakreslena jen pro vedení oka.



Obrázek 4.28: Srovnání zprůměrovaných dat z MS a naměřených dat z NMR. Spojovací čára je nakreslena jen pro vedení oka.

### 4.3.5 Rozklad spektra maghemitu na subspektrum tetraedrických a oktaedrických poloh

Pokud se autoři prací publikujících NMR spektra v maghemitu pokusili rozložit změřená spektra na jednoduché komponenty (např. pro stanovení integrálních intenzit nebo pro odečtení posunů čar ve vnějších polích), obvykle aplikovali rozklad na Gaussovy křivky s volnými parametry a v takovém počtu, aby vystihli spektrální tvar, nicméně bez hlubšího zdůvodnění a interpretace, viz např [11], [19].

Subspektra poloh A a poloh B leží v těsné blízkosti a zjevně dochází k jejich částečnému překryvu. K ověření míry překryvu a rozkladu spektra maghemitu na subspektrum A a B by pomohlo měření v dostatečně velkém vnějším magnetickém poli. Protože magnetizace podmříže tvořené Fe v pozicích B je paralelní s výslednou magnetizací, subspektrum pozic B se ve vnějším poli posouvá k nižším frekvencím, u podmříže A je posun opačný, tj. směrem k vyšším frekvencím. Spektra ve vnějším poli do  $\sim 3$  T při 4,2 K měřili např. Lee *et al.* a Doue *et al.*, viz [17] a [19], ale jejich výsledky se vzájemně poněkud liší, a navíc spektra nemají dobré rozlišení.

V našem postupu jsme odhadli tvar spektra A a B pozic s použitím výsledků nepublikovaného NMR experimentu Dr. V. Procházky, kdy byl měřen maghemitový vzorek připravený rozkladem št'avelanu železnatého ve vnějším poli. Na obr. 4.29 jsou znázorněna spektra změřená v magnetických polích 0 až 0,40 T. Aplikovaný postup využil spektra měřená v polích 0,15; 0,30 a 0,40 T a vycházel z předpokladu, že tvar subspekter se zásadněji nemění, subspektra se jen posouvají ve frekvenční škále, a to v opačných směrech, a přitom posuny jsou si v absolutní hodnotě rovny. Dále se předpokládalo, že frekvenční posun následného spektra vůči předcházejícímu je malý vůči šířce čar ve spektru.

Spektrální tvary, které chceme určit, označíme za podmínek prvního měření (nižší pole)  $A(f)$  a  $B(f)$ , kde  $f$  je frekvence. Spektrum lze tedy zapsat jako součet

$$S^0(f) = A(f) + B(f). \quad (4.1)$$

Ve vyšším poli se spektrální tvar A posune k vyšším frekvencím o  $\Delta f$  a spektrální tvar B zase k nižším frekvencím o  $\Delta f$ . Naměřené spektrum bude

$$S^F(f) = A(f - \Delta f) + B(f + \Delta f), \quad (4.2)$$

Analýza je založená na korekčním posunu pro jednu ze složek a její eliminaci. Při „umělém“ posunu spektra  $S^0$  o  $\Delta f$  bude

$$S^0(f - \Delta f) = A(f - \Delta f) + B(f - \Delta f), \quad (4.3)$$

a tedy

$$S^F(f) - S^0(f - \Delta f) = A(f + \Delta f) - B(f - \Delta f). \quad (4.4)$$

Pokud je posun  $\Delta f$  malý, potom

$$B(f + \Delta f) - B(f - \Delta f) \cong 2 \Delta f \frac{dB}{df}(f). \quad (4.5)$$

Potom výsledný vztah pro určení průběhu derivace spektrálního tvaru je

$$\frac{dB}{df}(f) \cong \frac{B(f + \Delta f) - B(f - \Delta f)}{2 \Delta f} = \frac{S^F(f) - S^0(f - \Delta f)}{2 \Delta f}. \quad (4.6)$$

Vlastní spektrální tvar B se určí integrací

$$B(f) = \int_0^f \frac{S^F(f') - S^0(f' - \Delta f)}{2 \Delta f} df'. \quad (4.7)$$

Obdobně pro A

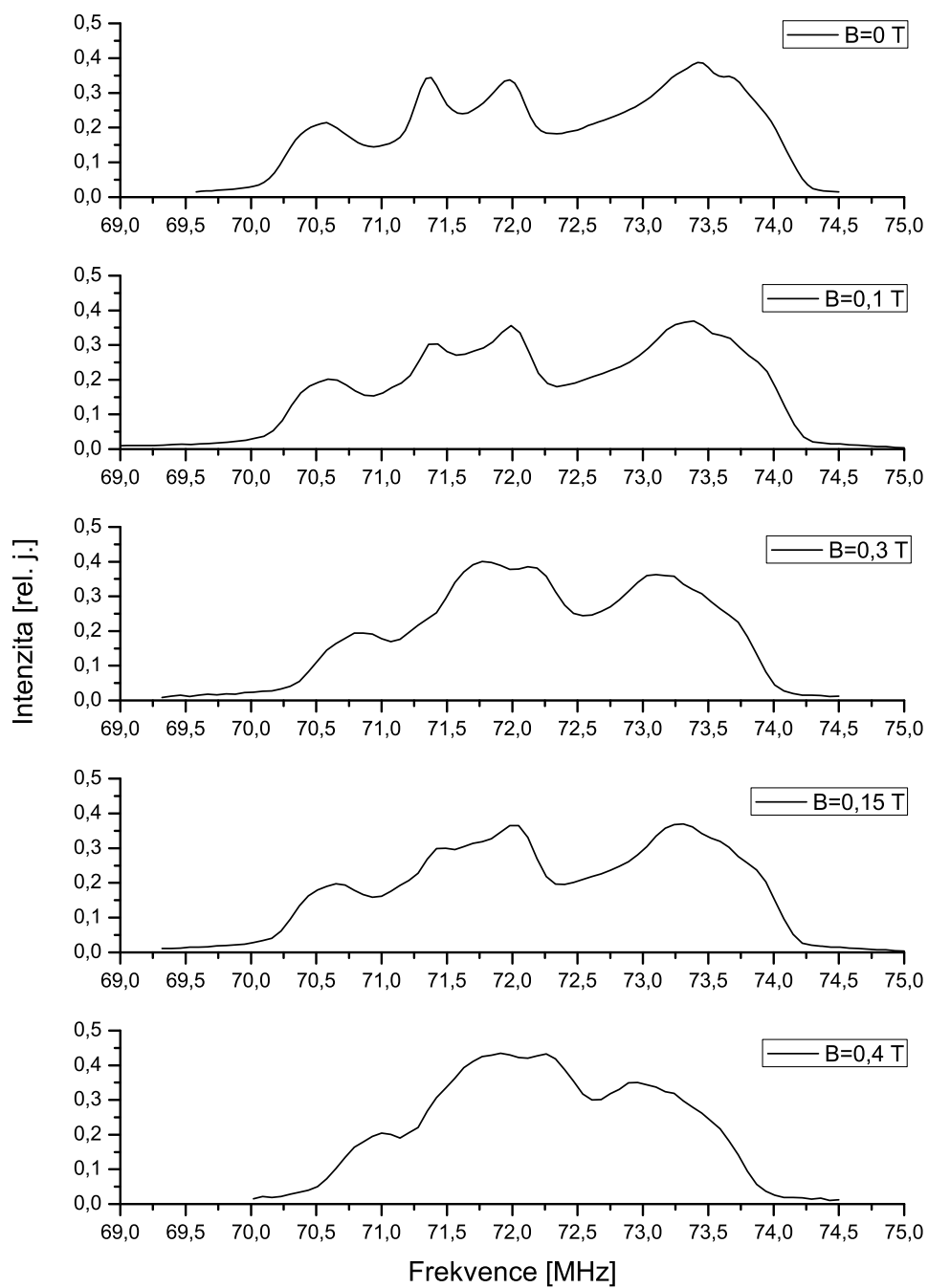
$$A(f) = \int_0^f \frac{S^0(f' + \Delta f) - S^F(f')}{2 \Delta f} df'. \quad (4.8)$$

V praktickém provedení našeho odhadu se interaktivně volila  $\Delta f$  a počítaly se  $A(f)$  a  $B(f)$  podle vztahů 4.7, 4.8. Hledala se taková hodnota, aby byly spektrální tvary co nejjednodušší, ale (v rámci povolené chyby) nezáporné. Současně se intenzity spektra  $S^0$  a  $S^F$  vůči sobě mírně renormovaly (vynásobením  $S^F$  faktorem blízkým jedničce) tak, aby se v oblasti vysokých frekvencí oba spektrální průběhy přiblížily nulové hodnotě. Kompenzace rozdílného rozšíření čar v různých vnějších polích se prováděla tak, že se spektrum při nižším poli rozšířilo konvolucí s gaussovskou křivkou vhodné šířky.

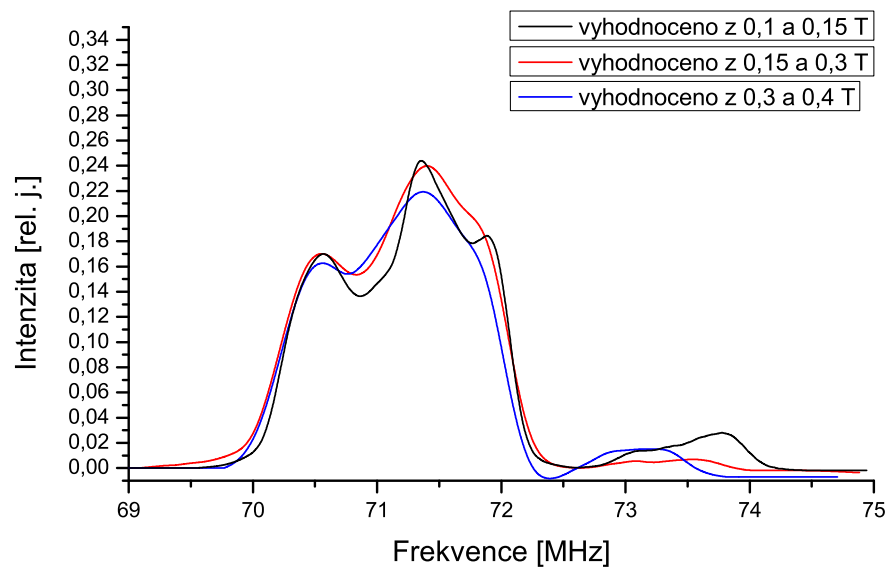
Určitou kontrolou postupu je porovnání nalezeného posunu  $\Delta f$  mezi oběma spektry a posunu, který by odpovídal rozdílu magnetických polí vynásobeném u gyromagnetickou konstantou pro  $^{57}\text{Fe}$ . Tyto hodnoty se lišily maximálně o 16 %.

Výsledky jsou znázorněny na obr. 4.30 a 4.31. Získané závislosti  $A(f)$  z jednotlivých dvojic změřených spekter se mírně liší, nicméně v  $A(f)$  zachovává význačnější charakteristické rysy i za přítomnosti vnějšího pole.

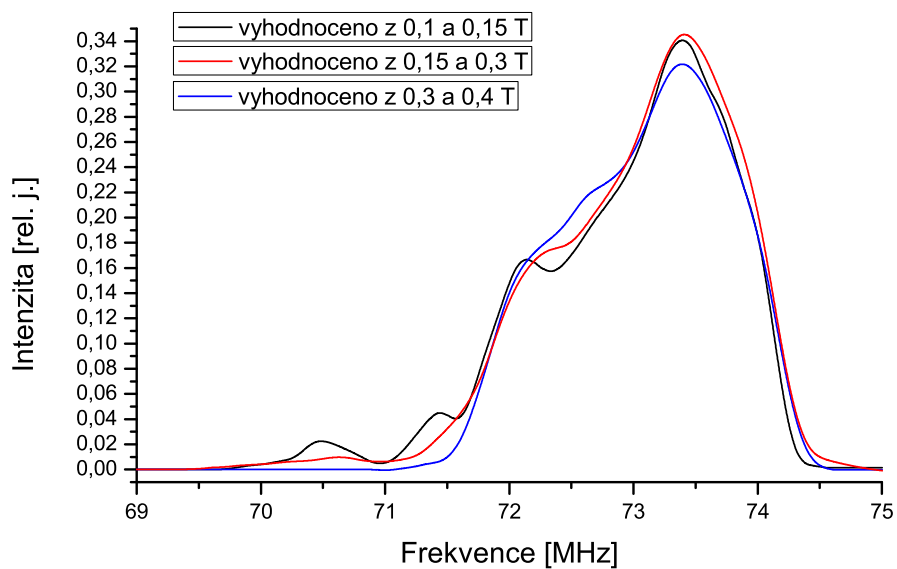
Naznačený postup bude možno modifikovat a aplikovat na případná nová měření provedená detailněji nejprve na čistém maghemitu, včetně sledování do vyšších polí, kde již subspektra A a B budou oddělena; kompozitní vzorky, které jsou studovány v této práci, ztěžují tyto experimenty vlivem slabšího NMR signálu.



Obrázek 4.29: Spektra  $^{57}\text{Fe}$  NMR změřená v magnetických polích 0 až 0,40 T.



Obrázek 4.30: Rozklad spekter  $^{57}\text{Fe}$  NMR změřených v magnetických polích 0 až 0,40 T pro pozici A.



Obrázek 4.31: Rozklad spekter  $^{57}\text{Fe}$  NMR změřených v magnetických polích 0 až 0,40 T pro pozici B.

### 4.3.6 Rozbor krystalové struktury maghemitu a předpokládaný tvar NMR spektra

Jak bylo uvedeno v kapitole 2, strukturu maghemitu lze odvodit ze spinelové struktury, kterou má např. kubický magnetit. Chemický vzorec  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  je přitom nahrazen vzorcem  $\text{FeFe}_{5/3}\delta_{1/3}\text{O}_4$ , kde  $\delta$  označuje vakanci v oktaedrické poloze. Ve struktuře magnetitu má každá tetraedrická poloha v nejbližším kationtovém okolí 12 oktaedrických poloh B, každá oktaedrická poloha má v blízkém kationtovém okolí 6 tetraedrických a 6 oktaedrických poloh, viz tabulka 4.6.

Pro rozložení vakancí můžeme uvážit následující možnosti:

1. vakance jsou rozloženy náhodně v pozicích B spinelové struktury, pak jejich "koncentrace" v obsazovaných polohách je  $c=1/6$
2. vakance jsou rozloženy náhodně v pozicích B odpovídajících Li v uspořádaném lithném spinelu (viz 4.6), pak jejich „koncentrace“ v obsazovaných polohách je  $c=2/3$
3. vakance jsou v pozicích B odpovídajících Li pravidelně uspořádané

Tabulka 4.6: Základní charakteristiky kationtových poloh ve struktuře spinelů [15].

struktura	poloha	značení <sup>b</sup>	četnost	lokální symetrie	orientace spinu	kyslíkové okolí	kationtové okolí
bez rozlišení kationtů	A	<i>a</i>	8	$T_d$	↓	tetraedr	$12 \times M(d)$ $+ 4 \times M(a)$
	B	<i>d</i>	8	$D_{3d}$	↑	oktaedr	$6 \times M(d)$ $+ 6 \times M(a)$
lithný spinel <sup>a</sup>	A	<i>c</i>	8	$C_3$	↓	tetraedr	$9 \times \text{Fe}^{3+}(d)$ $+ 3 \times \text{Li}^+(b)$ $+ 4 \times \text{Fe}^{3+}(c)$
	B(Li <sup>+</sup> )	<i>b</i>	4	$D_3$		oktaedr	
	B(Fe <sup>3+</sup> )	<i>d</i>	12	$C_2$	↑	oktaedr	$4 \times \text{Fe}^{3+}(d)$ $+ 2 \times \text{Li}^+(b)$ $+ 6 \times \text{Fe}^{3+}(c)$

Poznámky: <sup>a</sup> Za teplot pod 735 °C. <sup>b</sup> V  $Fd\bar{3}m$  bez rozlišení kationtů, v P4<sub>3</sub>32 pro lithný spinel. <sup>c</sup> Uvedeno je kationtové okolí do vzdálenosti 0,37 nm; další kationty jsou vzdálené více než 0,51 nm.

V následujícím textu rozebereme případy 1 až 3 pro spektrum pozic A a B.

#### Pozice A

Relativní četnost  $P(k)$  pozic A s daným počtem ( $k$ ) vakancí v nejbližším kationtovém okolí v případě 1 a 2 je dána binomickým rozdělením

$$P(k) = \binom{n}{k} c^k (1-c)^{n-k}, \quad (4.9)$$

kde  $n = 12$  pro případ 1 a  $n = 3$  pro případ 2. Vypočtené hodnoty  $P$  jsou uvedeny v tabulce 4.7 a v tabulce 4.8 a znázorněny v grafech na obr. 4.32 a 4.33.

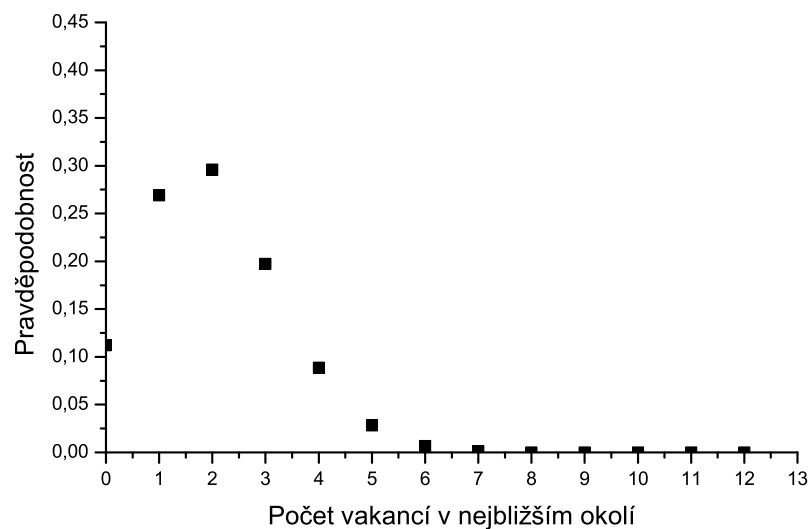
Tabulka 4.7: Pravděpodobnost  $P(k)$  výskytu vakancí v pozicích B v nejbližším okolí A daná binomickým rozdělením pro případ 1 (náhodné rozdělení ve 12 nejbližších B).

$k$	$P(k)$
0	0,1122
1	0,2692
2	0,2961
3	0,1974
4	0,0888
5	0,0284
6	0,0066
7	0,0011
8	0,0001
9	0,0000
10	0,0000
11	0,0000
12	0,0000

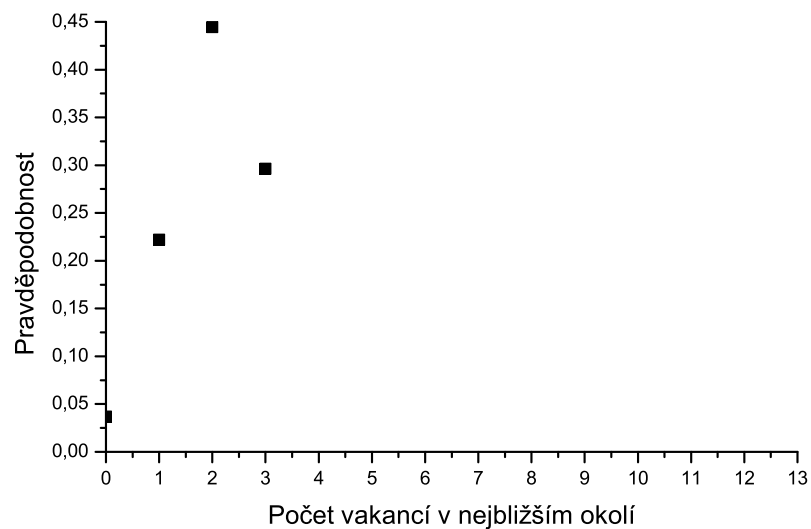
Tabulka 4.8: Pravděpodobnost  $P(k)$  výskytu vakancí v pozicích B v nejbližším okolí A daná binomickým rozdělením pro případ 2 (náhodné rozdělení ve 3 nejbližších B, odpovídajících polohám atomů Li v uspořádaném lithném spinelu).

$k$	$P(k)$
0	0,0370
1	0,2222
2	0,4444
3	0,2962





Obrázek 4.32: Graf pravděpodobnostní funkce počtu vakancí v nejbližším okolí pozice A pro případ 1.



Obrázek 4.33: Graf pravděpodobnostní funkce počtu vakancí v nejbližším okolí pozice A pro případ 2.

## Pozice B

Relativní četnost  $P(k)$  pozic B s daným počtem ( $k$ ) vakancí v nejbližším kationtovém okolí v případě 1 a 2 dána binomickým rozdělením s parametry  $n = 6$  pro případ 1 a  $n = 2$  pro případ 2. Vypočtená data jsou uvedeny v tabulce 4.9 a 4.10 a jsou znázorněna v grafech na obr. 4.34 a 4.35.

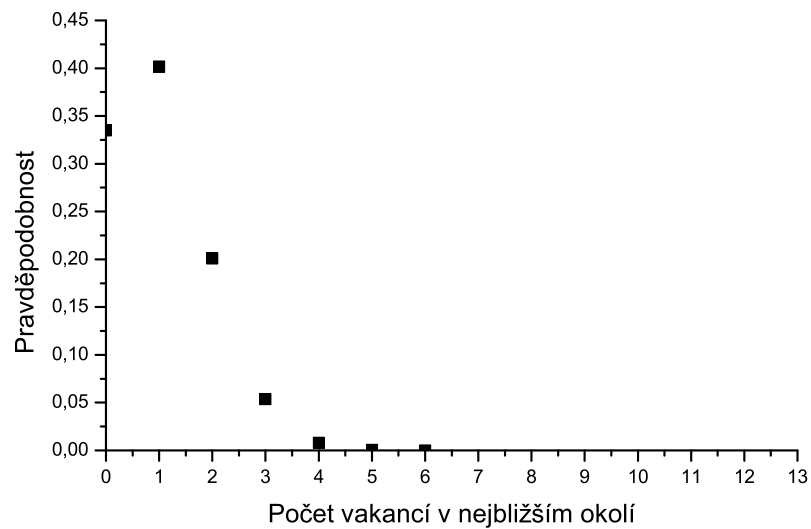
Tabulka 4.9: Pravděpodobnost  $P(k)$  výskytu vakancí v pozicích B v nejbližším okolí A daná binomickým rozdělením pro případ 1 (náhodné rozdělení v 6 nejbližších B).

$k$	$P(k)$
0	0,3349
1	0,4019
2	0,2009
3	0,0536
4	0,0080
5	0,0006
6	2,1433

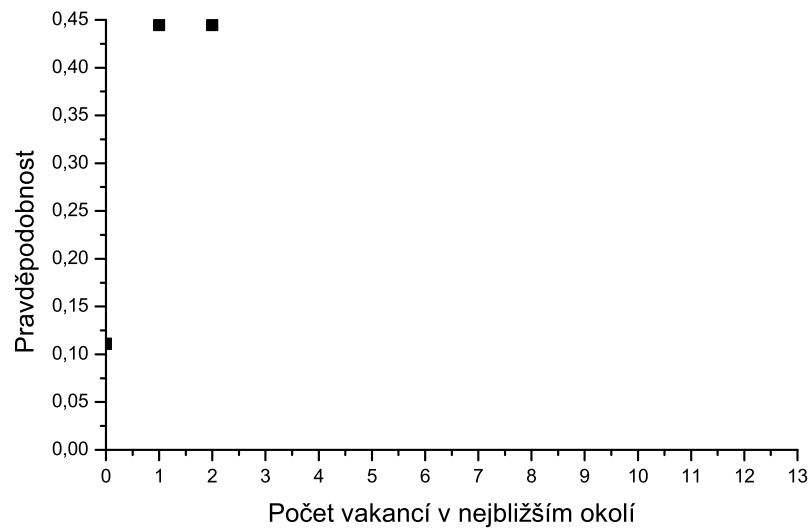
Tabulka 4.10: Pravděpodobnost  $P(k)$  výskytu vakancí v pozicích B v nejbližším okolí A daná binomickým rozdělením pro případ 2 (náhodné rozdělení ve 2 nejbližších B, odpovídajících polohám atomů Li v uspořádaném lithném spinelu).

$k$	$P(k)$
0	0,1111
1	0,4444
2	0,4444

V případě 3 předpokládáme tetraedrickou elementární buňku sestávající ze tří původních kubických struktur, tj. mřížková konstanta  $c$  je trojnásobkem původní kubické konstanty  $a$ , a pravidelné rozmístění vakancí podle [4]. Pro rozpoznání krystalograficky ekvivalentních pozic bylo využito programu SGROUP, který je součástí programového balíku Wien2K [22]. Uvažované uspořádání odpovídá prostorové grupě č. 92 ( $P4_12_12$ ) Výsledek je uveden v tabulce 4.11.



Obrázek 4.34: Graf pravděpodobnostní funkce počtu vakancí v nejbližším okolí pozice B pro případ 1.



Obrázek 4.35: Graf pravděpodobnostní funkce počtu vakancí v nejbližším okolí pozice B pro případ 2.

Tabulka 4.11: Označení krystalograficky ekvivalentních poloh Fe a vakancí v maghemitu společně s lokální symetrií, relativní polohou a multiplicitou.

Označení polohy Fe	Symetrie	Relativní poloha			Multiplicita
		X	Y	Z	
A1	C1	0,744	0,996	0,040	8
A2	C1	0,244	0,504	0,043	8
A3	C1	0,496	0,756	0,123	8
B1	C2	0,620	0,620	0,000	4
B2	C1	0,120	0,880	0,083	8
B3	C1	0,364	0,867	0,328	8
B4	C1	0,633	0,864	0,245	8
B5	C1	0,864	0,633	0,089	8
B6	C2	0,140	0,360	0,083	4
V1	C1	0,640	0,360	0,083	8

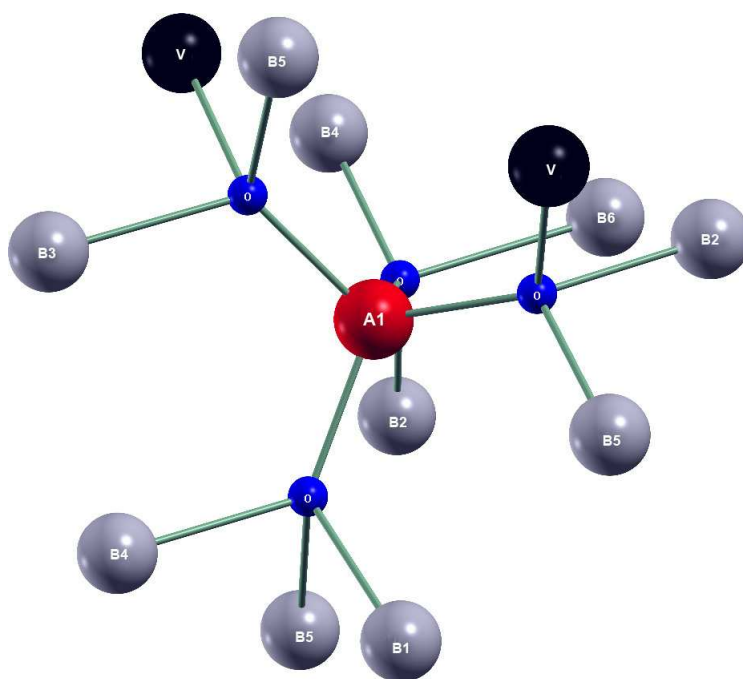
Tetraedrické polohy obsazené ionty Fe se rozdělují do tří neekvivalentních skupin se stejnou četností, označených v tabulce jako A1, A2, A3. Oktaedrické polohy obsazené ionty Fe se rozdělují do 6 neekvivalentních skupin B1 až B6, přitom pro B1 a B6 (mající dvojčetnou lokální osu symetrie) je četnost poloviční oproti ostatním Bx. Na obr. 4.36 až 4.38 jsou nakreslena okolí jednotlivých tetraedrických poloh, ze kterých je patrné rozmístění vakancí a iontů Fe v oktaedrických pozicích. Z obrázků je patrné, že polohy A mají ve svém okolí vždy 2 vakance a 10 Fe. Pro polohy B je situace složitější. B1 a B5 mají v nejbližším okolí 2 vakance, B2, B3 a B4 po 1 vakanci a B6 v nejbližším okolí žádnou vakanci nemá.

Na základě rozboru krystalografické neekvivalence a relativní četnosti pro polohy A je zřejmě možno vyloučit, že by se realizoval případ 1, protože by vedl k velkému počtu relativně významně zastoupených neekvivalentních konfigurací, a tedy k velkému počtu komponent o různých rezonančních frekvencích. Výsledný spektrální tvar by pak s nejvyšší pravděpodobností nevykazoval význačné rysy. Případ 2 i 3 vede ke spektru s třemi významnými komponentami odpovídajícími třem neekvivalentním konfiguracím. V případě 2 je to přítomnost jedné, dvou nebo tří vakancí v nejbližším okolí, přitom tyto případy mají nestejnou četnost, a příslušné komponenty tedy budou mít nestejnou integrální intenzitu. Na základě zkušeností se substituovanými oxidy (viz např. [23]) je navíc možno předpokládat, že rezonanční frekvence těchto komponent budou přibližně ekvidistantní. V případě 3 jde vždy o dvě vakance v nejbližším okolí A, avšak se stejnou četností. K odhadu rozdílů v rezonančních frekvencích by mohly posloužit ab initio výpočty hyperjemných polí, ale prozatím nejsou k dispozici žádná vodítka. Z analýzy spekter (viz výše) nelze mezi možnostmi 2 a 3 rozhodnout, navíc není vyloučeno, že reálné situaci odpovídá například jen částečné uspořádání vakancí v Li pozicích.

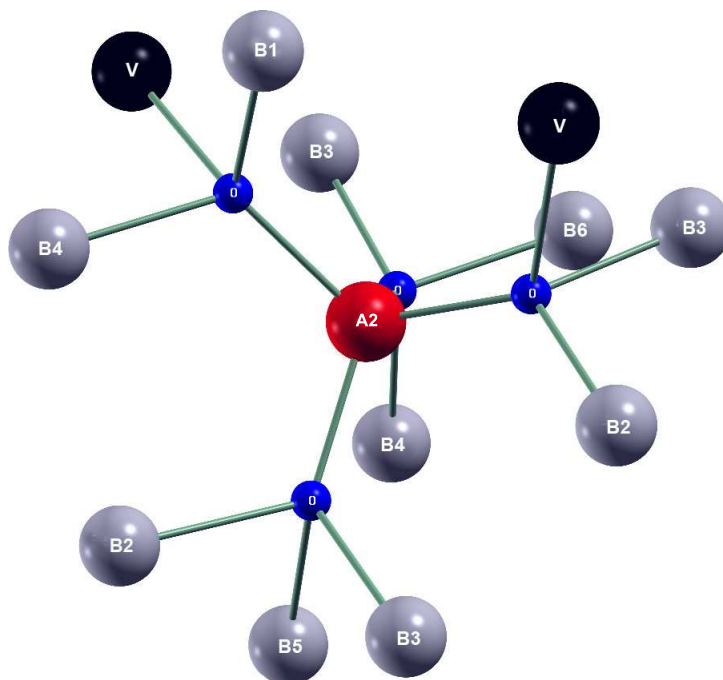
Experimentální spektrum poloh B je poměrně málo rozlišené na to, aby za současného stavu pomohlo rozhodnout o rozmístění vakancí. Nicméně pro úplnost uveďme, že pro B podmříž bychom dostali ve spektru v případě 1 tři komponenty s významnou intenzitou, v případě 2 pak dvě komponenty, tedy poměrně jednoduchá spektra. Případu

3 odpovídá 8 komponent, ale pokud by byl podstatný jen počet vakancí v sousedství rezonujícího jádra, tak dostaneme 3 komponenty o relativních intenzitách 12 (2 vakance, B1+B5): 24 (1 vakance, B2, B3 a B4 ):4 (žádná vakance, B6).

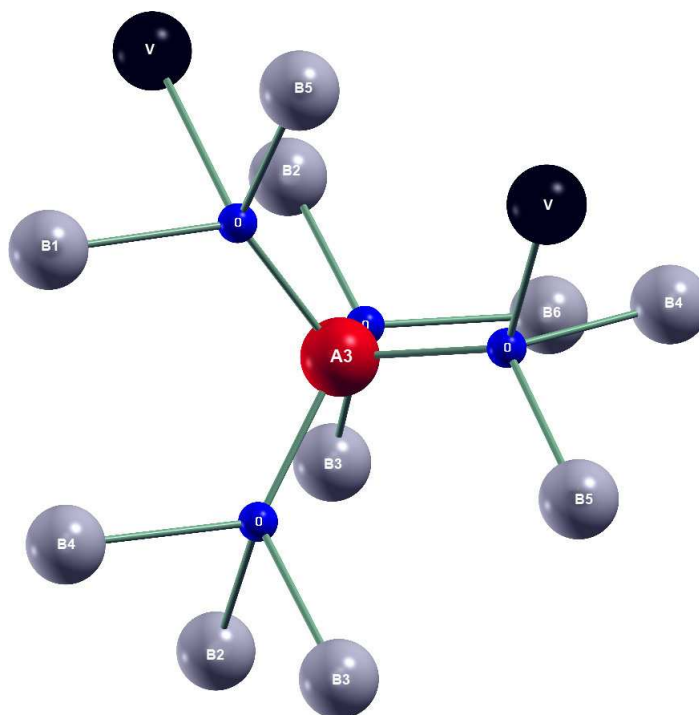
Je třeba podotknout, že určitou roli může hrát a komplikaci vnést případná magnetická neekvivalence krystalograficky ekvivalentních pozic, která ve spojení s možnou anizotropií hyperjemného pole (tj. závislostí na orientaci magnetického momentu iontu) může způsobit dodatečné štěpení spektrálních čar, podobně jako např. ve spektrech rezonance  $^{57}\text{Fe}$  yttritoželezitého granátu nebo kubického magnetitu [15]. K přesné analýze by bylo třeba znát a uvážit snadný směr magnetizace, což není v případě maghemitu jednoznačně vyřešeno. Nicméně ve vnějším poli, které již postačuje ke stočení magnetizace do svého směru, pravděpodobně dojde především k rozšíření spektrálních komponent, podobně jako v případě spekter práškových vzorků nemagnetických látek, která jsou nehomogenně rozšířena anizotropií chemického posunu („powder patterns“, viz např. [24]).



Obrázek 4.36: Krystalografické okolí polohy A1 vzorku maghemitu. Atomy v pozicích B jsou označeny podle tab. 4.11



Obrázek 4.37: Krystalografické okolí polohy A2 vzorku maghemitu. Atomy v pozicích B jsou označeny podle tab. 4.11



Obrázek 4.38: Krystalografické okolí polohy A3 vzorku maghemitu. Atomy v pozicích B jsou označeny podle tab. 4.11

## 4.4 Experimentální výsledky a diskuse pro vzorky magnetitu

### 4.4.1 Spektra $^{57}\text{Fe}$ NMR

Spektra  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku MAG99 byla změřena v závislosti na teplotě v teplotním rozsahu 4,2–330 K. Jsou zakreslena na obr. 4.39 a 4.40. Pro každou teplotu jsou zobrazena dvě zpracování časové závislosti signálu, a to spektrum vyhodnocené ze všech 21 detekovaných spinových ech, a dále spektrum vyhodnocené z prvních 10 ech. Z grafů je zřejmé, že pro měřené teploty 27, 40 a 50 K je spin-spinová relaxace podstatně rychlejší než u ostatních teplot. Podobné chování bylo pozorované i u monokrystalického vzorku magnetitu, viz [25], jednoznačná interpretace tohoto jevu není zatím vytvořena.

Vzorek MAG165 byl měřen při pokojové teplotě, jeho spektrum je pro tři různé volby vstupujících spinových ech znázorněno na obr. 4.41.

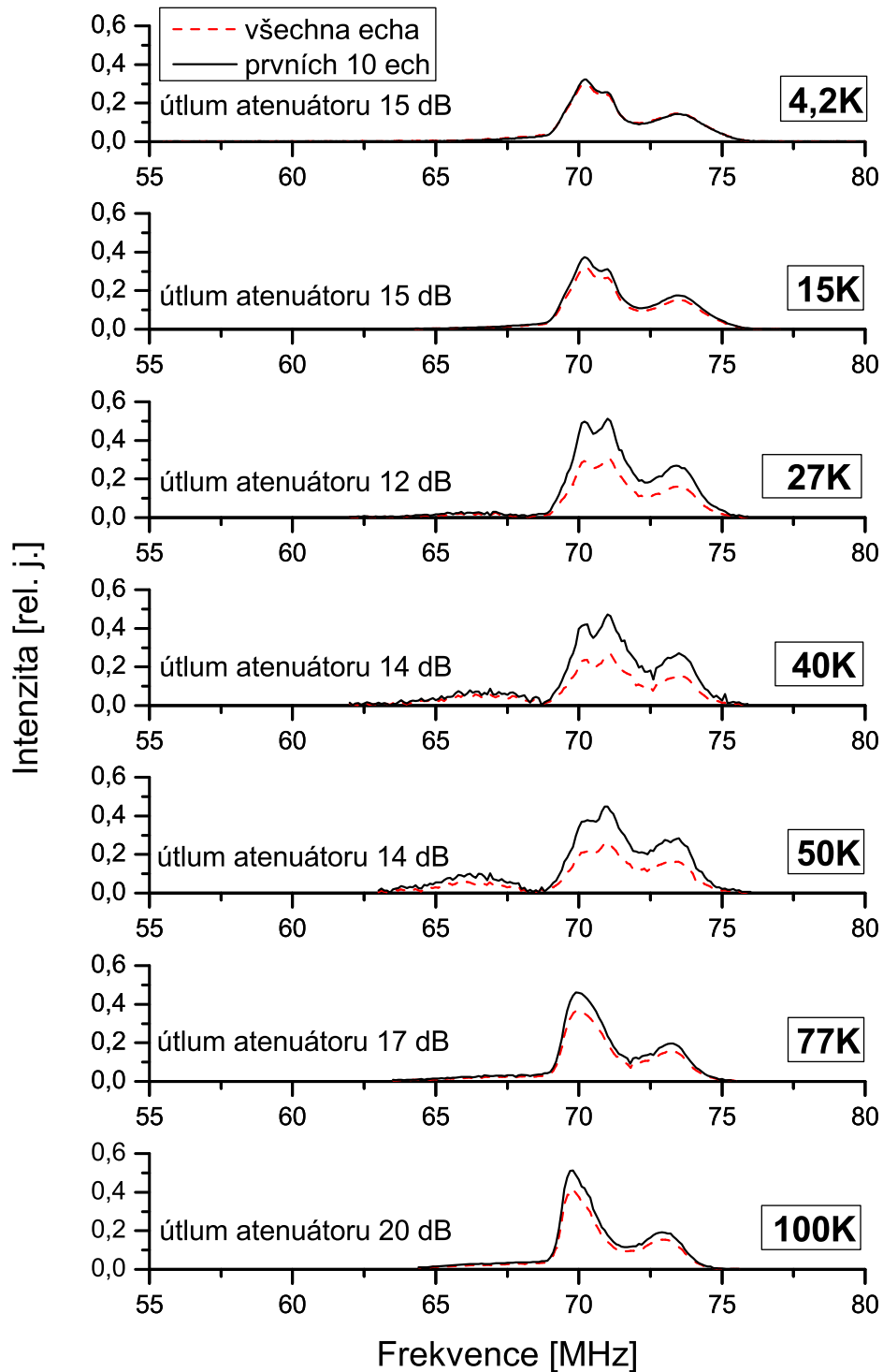
### 4.4.2 Srovnání spekter a teplotních závislostí pro nanokrystalické a submikronové vzorky magnetitu

Studium magnetitových vzorků MAG99 a MAG165 navazuje na měření provedená v rámci práce [26], kde byly sledovány vzorky připravené stejnou technologií, ale s menšími částicemi (vzorek A2, velikost částic 80–110 nm, a vzorek A7, velikost částic 30–60 nm).

Podobně jako tomu bylo u vzorků A2, A7, spektrum MAG99 při 4,2 K se liší od spektra pro nominálně čistý, dokonalý monokrystalický vzorek, pro který je možno identifikovat 8 spektrálních čar pro tetraedrické a 16 pro oktaedrické pozice iontů železa (viz 3.5). Maximální signál ve spektru MAG99 je v okolí 70 MHz, tj. v oblasti odpovídající rezonancím tetraedrických pozic monokrystalu, a předpokládáme proto, že tento signál patří tetraedrickým pozicím i v submikronových vzorcích. Nenulová intenzita spektra je mimoto pozorována počínaje frekvencí  $\sim 65$  MHz, u vyšších frekvencí se blíží nule pro  $\sim 74$  MHz. V tomto frekvenčním intervalu (65–74 MHz) leží 13 z 16 rezonančních čar oktaedrických pozic monokrystalického magnetitu, zbývající tři leží u výrazně nižších frekvencí, mezi 48 a 52 MHz; zde nebyla rezonance u MAG99 nalezena.

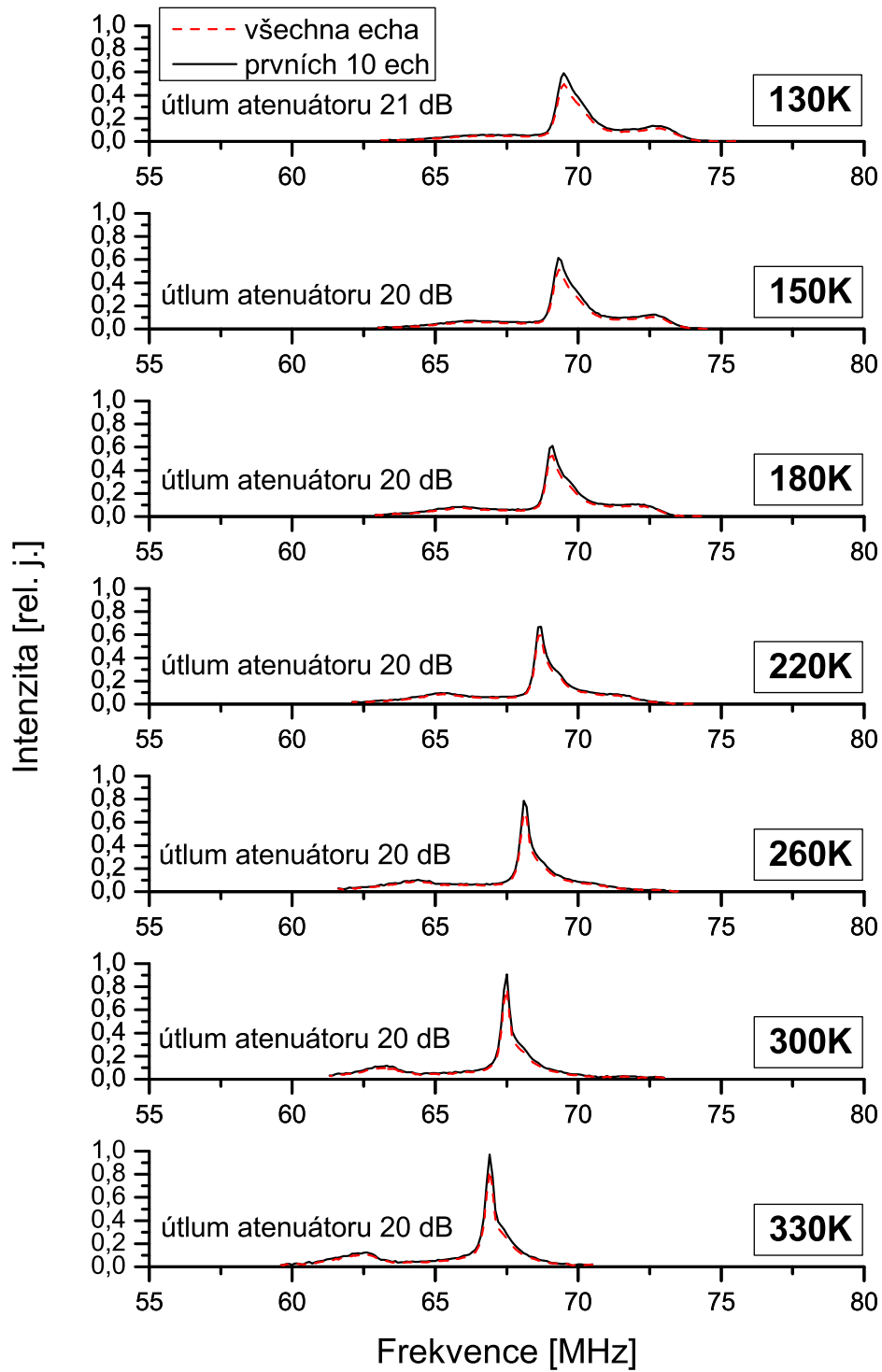
S rostoucí teplotou se spektrální křivky MAG99 posouvají k nižším frekvencím, a to nesterjně rychle, takže se výrazně mění tvar spektra. Posun křivky o rezonanční frekvencích v okolí 70 MHz při 4,2 K je zřetelný, posun dalšího maxima, ležícího při 4,2 K u 73 MHz, je s rostoucí teplotou též zřejmý. V intervalu teplot 130 až 330 K je pozorováno postupné formování rezonanční křivky s maximem  $\sim 62,5$  MHz při 330 K, resp. 63 MHz při 300 K. Tuto rezonanční oblast přepisujeme oktaedrickým pozicím.

Spektra změřená při pokojové teplotě jsou uvedena na obr. 4.42 a 4.43. Ze srovnání těchto spekter je zřejmé, že vzorky MAG99 a MAG165 mají výrazně užší spektrální křivku s maximem při 67,4 MHz. Křivka pro A2 je výrazně asymetrická, nepatrný náznak odpovídající této asymetrii se projevuje i u vzorku MAG99, který má širší rozmezí velikostí částic.

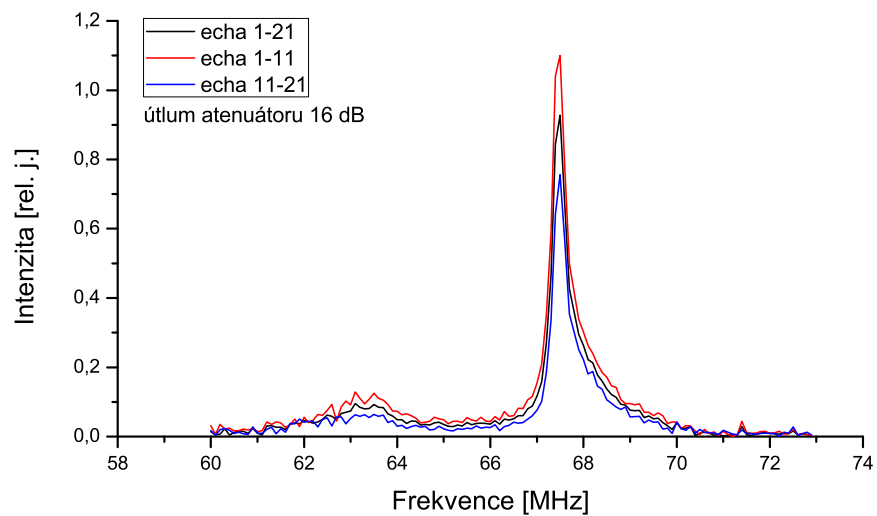


Obrázek 4.39: Teplotní závislost (4,2–100 K) spektra (55–80 MHz)  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku MAG99.

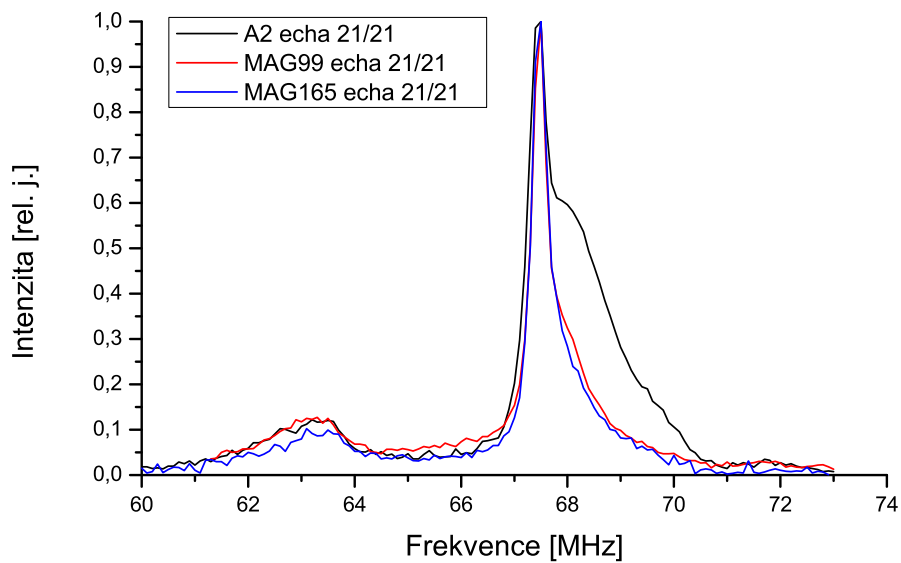




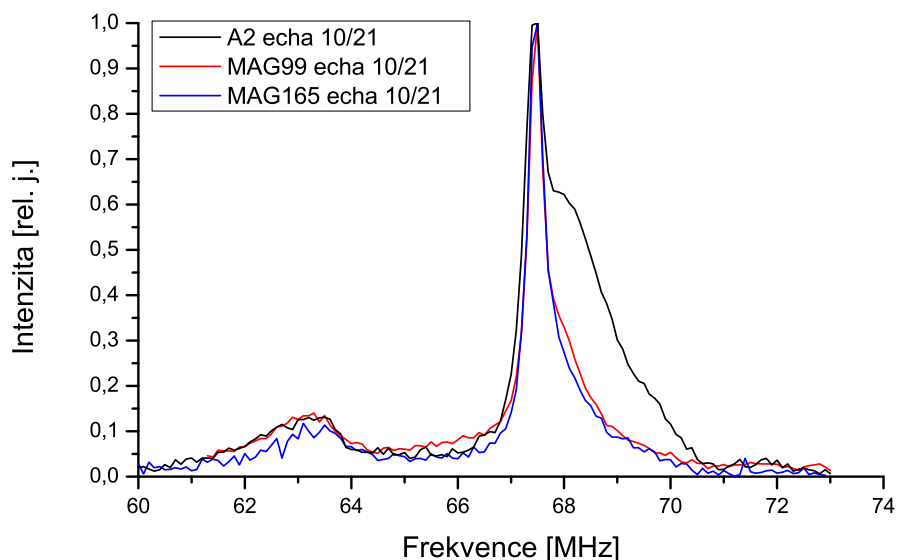
Obrázek 4.40: Teplotní závislost (130–330 K) spektra (55–80 MHz)  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku MAG99.



Obrázek 4.41: Spektrum (55–80 MHz)  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku MAG165 při pokojové teplotě.



Obrázek 4.42: Srovnání spekter  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku magnetitu při pokojové teplotě, normováno na jednotkovou výšku. Spektra byla zkonstruována ze všech naměřených ech.

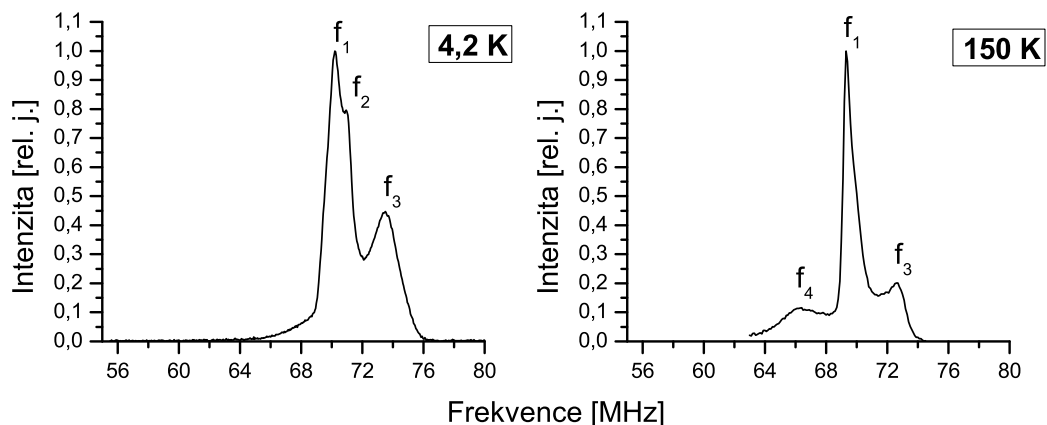


Obrázek 4.43: Srovnání spekter  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku magnetitu při pokojové teplotě, normováno na jednotkovou výšku. Spektra byla zkonstruována z prvních 10 ech.

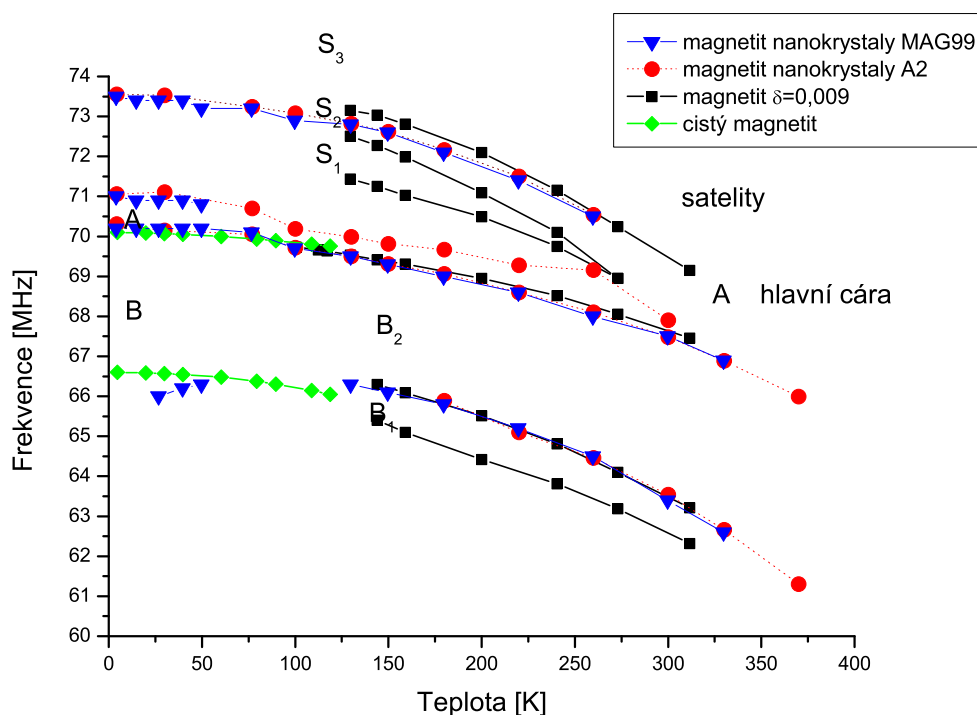
Rezonanční křivka s maximem u 62,3 MHz je široká a je pro uvedené vzorky téměř shodná.

Graf teplotní závislosti rezonančních frekvencí je uveden na obr. 4.45. Ukazuje na shodu teplotních závislostí odpovídajících si rezonančních frekvencí pro MAG99 a A2. V porovnání s monokrystalickým magnetitem se teplotní závislost rezonancí tetraedrických pozic monokrystalu a maxima rezonanční křivky připisované tetraedrickým pozicím v submikronových vzorcích shodují. Dále vidíme shodu teplotní závislosti rezonancí oktaedrických pozic monokrystalického magnetitu nad  $T_V$  se závislostí maxima spektrální čáry přiřazené oktaedrickým pozicím v submikronových vzorcích.

V grafu 4.45 je dále zobrazena závislost frekvencí satelitních čar nalezených ve spektru mono-krystalického magnetitu s vakancemi a přiřazených tetraedrickým pozicím, které mají vakanci ve svém okolí [28]. Tato závislost nad  $T_V$  se do značné míry shoduje s rezonančními frekvencemi pozorovanými u submikronových magnetitů (rezonance  $\sim 73$  MHz při 130 K a další hodnoty směrem k vyšším teplotám). Přiřazení těchto rezonancí tetraedrickým pozicím s vakancemi ve svém okolí však nemůže být na základě dosud provedených experimentů jednoznačné, neboť zůstává ještě možnost, že patří oktaedrickým pozicím velmi defektního magnetitu, který se svou strukturou již blíží maghemitu.



Obrázek 4.44: Označení rezonančních frekvencí ve spektru  $^{57}\text{Fe}$  NMR vzorku MAG99 (55–80 MHz) pro teploty 4.2 K a 150 K.



Obrázek 4.45: Teplotní závislost rezonančních frekvencí  $f_1$  až  $f_4$  nanokrystalického vzorku MAG99 a A2 [26], čistého stechiometrického monokrystalu magnetitu (zobrazeny jsou střední hodnoty rezonančních frekvencí pozic A a pozic B pod Verweyovou teplotou, data pro výpočet převzata z podkladů publikací [15], [27], [25]) a monokrystalu magnetitu s kationtovými vakancemi  $\text{Fe}_{3(1-\delta)}\text{O}_4$ ,  $\delta=0,009$  [28].

# Kapitola 5

## Závěr

Předložená diplomová práce se zabývá studiem nanokrystalických a submikronových oxidů železa metodou jaderné magnetické rezonance. Tato metoda byla aplikována na studium kompozitních vzorků bentonit/oxid železa a na studium submikronových vzorků magnetitu.

V kompozitních vzorcích připravených smícháním octanu železnatého a bentonitu s následnou kalcinací byla sledována spektra  $^{57}\text{Fe}$  NMR maghemitové fáze a jejich vývoj v závislosti na teplotě kalcinace  $T_{\text{kalc}}$  při jejich přípravě. Spektrum maghemitu se skládá ze subspektra tetraedrických (A) pozic a subspektra oktaedrických (B) pozic, přičemž každé toto subspektrum je zjevně tvořeno několika komponentami odpovídajícími neekvivalentním pozicím rezonujících jader.

Bylo zjištěno, že s rostoucí  $T_{\text{kalc}}$  se zvyšuje rozlišení, tj. zvýrazňují se spektrální rysy, což je dané zřejmě zúžením rezonančních křivek komponent, případně spojené s vyšším stupněm uspořádání atomů/vakancí ve spinelové struktuře.

Při nižších  $T_{\text{kalc}}$  byla pozorována další fáze, dávající nerozlišenou spektrální křivku.

Podarilo se pomocí integrálních intenzit NMR spekter kvantifikovat relativní obsah maghemitové fáze v jednotlivých vzorcích: tento obsah výrazně roste až k  $T_{\text{kalc}} \sim 420$  °C.

Subspektra A a B se částečně překrývají, byl proto navržen a (na vzorku čistého maghemitu) vyzkoušen postup umožňující tato subspektra od sebe oddělit z experimentů provedených při relativně malých polích. Byla provedena analýza založená na předpokládaných modelech rozložení vakancí ve spinelové struktuře, která předpověděla počet komponent v subspektru A a B daný krystalografickou neekvivalencí pozic s rezonujícím jádrem. Ze tří uvažovaných modelů bylo možno na základě NMR výsledků jeden model vyloučit.

Experimentální výsledky získané pro magnetitové materiály připravené vysycháním železného hydroxidového gelu za zvýšené teploty ukázaly, že pro vzorky s částicemi v rozmezí 70-220 nm nebo 110-170 nm se spektrum NMR výrazně liší od spektra monokrystalického magnetitu. Sledované magnetity mají tedy zjevně defektní krystalovou strukturu, podobně jako dříve sledované vzorky s menšími částicemi. Při nízkých teplotách (4,2 K) jsou spektra přibližně stejná jako u vzorků s výrazně menšími částicemi (30-60 nm, 80-110 nm). Při pokojové teplotě pak je spektrum B oktaedrickým poloh studovaných submikronových vzorků magnetitu téměř nezávislé na velikosti čas-

tic, zatímco v oblasti rezonance tetraedrických pozic magnetitu se spektrum vzorků s většími částicemi výrazně zužuje. Vysvětlením může být snížení množství defektů v magnetitové fázi, určité zlepšení stechiometrie, nebo přímo snížení případného obsahu maghemitové fáze.

# Literatura

- [1] Kumar, C. S.: Magnetic Nanomaterials. *Nanomaterials for the Life Sciences*, 4, Wiley-VCH 2009.
- [2] da Costa, G.; Grave, E. D.; Vandenberghe, R.: Mössbauer studies of magnetite and Al-substituted maghemites. *Hyperfine Interactions*, 117, 1998: 207–243.
- [3] Boudeulle, M.; Batis-Landoulsi, H.; Leclercq, C.; et al.: Structure of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microcrystals: Vacancy distribution and superstructure. *Journal of Solid State Chemistry*, 48, 1983: 21.
- [4] Greaves, C.: A powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 49, 1983: 325.
- [5] Kluchová, K.: Syntéza a charakterizace nanočástic oxidů železa pro lékařské aplikace, Disertační práce, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci. 2009.
- [6] Kluchová, K.; Zbořil, R.; Tuček, J.; et al.: Superparamagnetic maghemite nanoparticles from solid-state synthesis - Their functionalization towards peroral MRI contrast agent and magnetic carrier for trypsin immobilization. *Biomaterials*, 30, 2009: 2855.
- [7] Orolínová, Z.; Mockovčiaková, A.: Structural study of bentonite/iron oxide composites. *Materials Chemistry and Physics*, 114, 2009: 956.
- [8] Walz, F.: The Verwey transition-a topical review. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 2002: R285.
- [9] Krupička, S.: *Fyzika feritů a příbuzných magnetických kysličníků*. Praha: Academia, 1969.
- [10] Brabers, V.: *Progress in spinel ferrite research*. Elsevier Science B.V., 1995.
- [11] Bastow, T.; Trinchi, A.; Hill, M.; et al.: Vacancy ordering in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals observed by <sup>57</sup>Fe NMR. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 2009: 2677–2681.
- [12] Sedlák, B.; Kuz'min, R. N.: *Jaderné rezonanční metody ve fyzice pevných látek*. Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1978.

- [13] Freeman, R.: *Spin choreography*. Oxford University Press, 1997.
- [14] Řezníček, R.: Spektra jaderné magnetické rezonance magnetitu se substitucí zinku, bakalářská práce, MFF UK v Praze. 2008.
- [15] Štěpánková, H.: Anizotropie hyperjemného pole ve ferimagnetických oxidech, habilitační práce, MFF UK v Praze. 1999.
- [16] Janusz, J.; Przewoźnik; Tyliczszak, T.; et al.: Local magnetic and electronic properties of surface oxidised Fe nanoparticles. *Solid State Phenomena*, 140, 2008: 47–54.
- [17] Lee, S.-J.; Lee, S.: The spin structure of maghemite investigated by  $^{57}\text{Fe}$  NMR. *New J. Phys.*, 8, 2006: 98.
- [18] Bastow, T. J.; Trinchi, A.: NMR analysis of ferromagnets: Fe oxides. *Solid State NMR*, 35, 2009: 25–31.
- [19] Daou, T. J.; Greneche, J.-M.; Lee, S.-J.; et al.: Spin canting of maghemite studied by NMR and in-field Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 114, 2010: 8794 – 8799.
- [20] Berry, C.; Curtis, A.: Functionalization of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36, 2003: R189.
- [21] Lee, S.-J.; Jung, H.; Lee, S.; et al.: Superparamagnetic behaviour of reentrant weak-ferromagnetic phase in haematite crystal at low temperatures. *New Journal of Physics*, 11, 2009: 023020.
- [22] Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G. K. H.; et al.: *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Techn. Universität Wien, 2001, iISBN 3-9501031-1-2.
- [23] Štěpánková, H.; Kohout, J.; Novák, P.; et al.: Dependence of  $^{57}\text{Fe}$  hyperfine field in yttrium iron garnet on ionic radius of diamagnetic defects: NMR study. *Journal of Australian Physics*, 51, 1998: 437.
- [24] Duer, M. J.: *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*. Blackwell Science, 2004.
- [25] Novák, P.; Štěpánková, H.; English, J.; et al.: Temperature dependence of NMR in magnetite. In *Proceedings of International Conference on Ferrites*, editace M. Abe; Y. Yamazaki, Kyoto 2000, 131.
- [26] Křišťan, P.: Jaderná magnetická rezonance ve vzorcích s magnetickými částicemi, bakalářská práce, MFF UK v Praze. 2009.
- [27] Novák, P.; Štěpánková, H.; English, J.; et al.: NMR in magnetite below and around Verwey transition. *Phys. Rev.*, B 61, 2000: 1256.



- [28] Chlan, V.; Novák, P.; Štěpánková, H.; et al.: Electronic structure and hyperfine fields in non-stoichiometric magnetite above the Verwey transition. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 322, 2010: 1079–1081.