Univerzita Karlova v Praze Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Petr Křišťan

Jaderná magnetická rezonance ve vzorcích s magnetickými částicemi

Katedra fyziky nízkých teplot

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

Studijní program: Fyzika, obecná fyzika

2009

Tímto způsobem bych rád poděkoval Prof. RNDr. Heleně Štěpánkové, CSc. za odborné vedení této bakalářské práce, poskytnutí studijních materiálů a cenných rad. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Vojtěchu Chlanovi a Mgr. Karlu Kouřilovi za pomoc při měření a praktické připomínky.

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

V Praze dne

Petr Křišťan

Obsah

1. ÚVOD	5
2. METODA JADERNÉ MAGNETICKÉ REZONANCE (NMR)	6
2.1 Principy NMR	6
2.1.1 Magnetický moment jádra	6
2.1.2 Interakce s magnetickým polem	6
2.1.3 Jev jaderné magnetické rezonance	7
2.1.4 Vliv radiofrekvenčního pole	8
2.1.5 Jaderná magnetizace	8
2.1.6 Blochovy rovnice	9
2.2 Pulsní sekvence	
2.2.1 Signál volné precese (FID)	11
2.2.2 Dvouimpulsové spinové echo	12
2.2.3 CPMG	12
2.3 SPEKTRUM NMR	
2.4 SPEKTROMETR NMR	
2.5 NMR V MAGNETICKY USPOŘÁDANÝCH LÁTKÁCH	14
3. STRUKTURA MAGNETITU A SPEKTRA NMR	
3.1 Krystalová struktura	16
3.2 MAGNETICKÁ STRUKTURA	17
3.3 NMR v magnetitu	
3.4 NMR v nanokrystalických magnetických oxidech	19
4. MĚŘENÍ A DISKUSE VÝSLEDKŮ	
4.1 Vzorky	
4.2 Postup měření spekter NMR	23
4.3 Výsledky - změřená spektra NMR	
4.3 TEPLOTNÍ ZÁVISLOST REZONANČNÍCH FREKVENCÍ	
4.4 DISKUSE	
5. ZÁVĚR	
LITERATURA	

Název práce: Jaderná magnetická rezonance ve vzorcích s magnetickými částicemi Autor: Petr Křišťan Katedra (ústav): Katedra fyziky nízkých teplot Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDR. Helena Štěpánková, CSc. e-mail vedoucího: helena.stepankova@mff.cuni.cz

Abstrakt: Cílem bakalářské práce bylo prověřit možnosti metody jaderné magnetické rezonance (NMR) pro studium nanokrystalických materiálů a aplikovat tuto metodu na studium nanokrystalických vzorků magnetitu s různými velikostmi částic. Ve sledovaných vzorcích se podařilo změřit spektra NMR jader ⁵⁷Fe s dobrým poměrem signál/šum v širokém teplotním rozmezí 4,2-370 K v nulovém externím magnetickém poli. Bylo provedeno základní srovnání získaných spekter NMR a jejich teplotních závislostí se známými výsledky experimentů NMR v monokrystalech magnetitu i srovnání spekter s ojediněle publikovanými spektry na nanočásticových vzorcích příbuzných oxidů železa.

Klíčová slova: NMR, magnetit, nanokrystaly, elektronová struktura, magnetické oxidy

Title: Nuclear magnetic resonance in samples with magnetic particles Author: Petr Křišťan Department: Department of Low Temperature Physics Supervisor: prof. RNDR. Helena Štěpánková, CSc. Supervisor's e-mail adress: helena.stepankova@mff.cuni.cz

Abstract: The aim of the thesis was to test the applicability of nuclear magnetic resonance (NMR) method for studying nanocrystalline materials and apply this method for the magnetite samples with distinct particle sizes. In observed samples, the spectrum of 57 Fe nuclei with high ratio signal/noise was obtained within wide temperature range (4,2 – 370 K) and in zero external magnetic field. Basic comparison of measured NMR spectra and their temperature dependencies to those known for single crystal magnetite as well as to rarely published spectra of related nanoparticle samples were made.

Keywords: NMR, magnetite, nanocrystals, electronic structure, magnetic oxides

1. Úvod

Mezi nejstarší známé magnetické látky patří magnetit. Je zajímavý neobvyklými fyzikálními vlastnostmi. K nim se řadí Verweyův přechod. Jedná se o strukturní fázový přechod prvního druhu, dochází k němu při teplotě ≈ 120 K. Provází ho výrazné změny dalších fyzikálních vlastností jako je skoková změna elektrické vodivosti a anomálie specifického tepla. Přestože se výzkumem Verweyova přechodu zabývají vědci desítky let, doposud se nepodařilo zcela objasnit jeho podstatu ani definitivně objasnit nábojové uspořádáni magnetitu. Z magnetitu se odvozují ferity, jejichž technické využití představuje další podnět pro výzkum magnetitu. Jaderná magnetická rezonance představuje jednu z metod pro studium krystalové, elektronové a magnetické struktury látek. V případě magnetitu lze měřit NMR jader ⁵⁷Fe, která tak slouží jako lokální sonda detekující hyperjemné magnetické pole.

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. Jako příklad mohu jmenovatmateriály pro ohřev tkání radiofrekvenčním polem, nosiče biologicky aktivních látek, materály pro magnetické separace, transportery ovladatelné magnetickým polem, kontrastní látky pro zobrazování magnetickou rezonancí.

Chování částic 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.

Tato práce je řešena v rámci programu širšího výzkumu magnetických oxidů a závislosti jejich vlastností na jejich chemickém složení i dimenzích magnetických částic. Mým úkolem bylo zaměřit se na detekci spekter jaderné magnetické rezonance nanočásticových vzorků magnetitu za různých teplot a srovnat získané výsledky s experimenty NMR na monokrystalech magnetitu a jiných relevantních magnetických oxidech.

2. Metoda jaderné magnetické rezonance (NMR)

2.1 Principy NMR

2.1.1 Magnetický moment jádra

Vlastní moment hybnosti jádra \vec{l} , který nazýváme jaderným spinem, uvažujeme jako vektorový součet 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.

$$\vec{I} = \sum_{i=1}^{A} (\vec{l}_i + \vec{s}_i)$$
(2.1)

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

$$\vec{I} = \hbar \sqrt{I(I+1)} \tag{2.2}$$

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

$$I_z = \hbar m_I \tag{2.3}$$

Jádro s nenulovým spinem je gyromagnetickou částicí, pro níž

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \tag{2.4}$$

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

$$\mu_z = \gamma I_z \tag{2.5}$$

2.1.2 Interakce s magnetickým polem

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

$$\hat{H}_0 = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0. \tag{2.6}$$

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

$$\hat{H}_0 = -\gamma \,\hbar \hat{I}_z B_0. \tag{2.7}$$

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

$$E_m = -\gamma \ \hbar B_0 m_I. \tag{2.8}$$

Soustava 2I + 1 vlastních hodnot energie představuje Zeemanův multiplet ekvidistantních hladin energie odpovídajících jednotlivým prostorovým orientacím magnetického momentu jádra. Na obr. 2.1 je uveden příklad struktury Zeemanova multipletu (I = 3/2, $\gamma > 0$) a příslušné prostorové orientace magnetického momentu.



Obr. 2.1: Zeemanův multiplet (I = 3/2, $\gamma > 0$) a příslušné prostorové orientace magnetického momentu. Podle [1].

2.1.3 Jev jaderné magnetické rezonance

Pokud jádro, jež se nachází v základním stavu se spinem *I* a gyromagnetickým poměrem γ , vložíme do vnějšího magnetického pole $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$, můžeme stanovit podmínky, při kterých nastane přechod mezi jednotlivými hladinami Zeemanova multipletu. Parita nezávisí na magnetickém kvantovém čísle, a tudíž nedochází ke změně parity stavu jádra. Dovolené přechody s nejnižší multipolaritou jsou magnetické dipólové přechody nastávající mezi sousedními hladinami Zeemanova multipletu ($\Delta m = \pm 1$). Tyto přechody jsou indukovány polem oscilátoru orientovaným v rovině kolmé k ose *z*. Vzdálenost sousedních hladin Zeemanova multipletu je $\Delta E = \gamma \hbar B_0$. Ze zákonu zachování energie a Bohrovy podmínky musí pro frekvenci ω_0 emitovaných či absorbovaných kvant platit

$$\omega_0 = \gamma B_0. \tag{2.9}$$

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. Výše zmíněný výraz 2.9 udává základní podmínku pro vznik magnetické rezonance. Frekvenci ω_0 nazýváme Larmorovou frekvencí (frekvence Larmorovy precese).

2.1.4 Vliv radiofrekvenčního pole

Uvažujme vnější radiofrekvenční (rf) magnetické pole

$$B_1 = (B_1 \cos \omega_z t, B_1 \sin \omega_z t, 0), \qquad (2.10)$$

kde ω_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

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t),$$
 (2.11)

kde

$$\hat{H}_{1} = -\hat{\vec{\mu}} \,\vec{B}_{1} = -\gamma B_{1} \Big(\hat{I}_{x} \cos \omega_{z} t + \hat{I}_{y} \sin \omega_{z} t \Big) = -\frac{\gamma B_{1}}{2} \Big(I^{-} e^{i\omega_{z} t} + I^{+} e^{-i\omega_{z} t} \Big), \quad (2.12)$$

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 ($B_1 << B_0$) je pravděpodobnost přechodu mezi stavy s kvantovými čísly m_I a m_I ' úměrná maticovému elementu poruchy

$$P_{m_{I},m_{I}} \approx \left| < m_{I}' |H| m_{I} > \right|^{2}.$$
 (2.13)

Díky tvaru hamiltoniánu, snižovacím a zvyšovacím operátorům je zřejmé, že jediné možné přechody jsou mezi sousedními hladinami, tedy $m_I' = m_I \pm 1$.

2.1.5 Jaderná magnetizace

Makroskopickou jadernou magnetizaci \overline{M} lze chápat jako součet magnetických momentů $\overline{\mu}_i$ jednotlivých jader v objemu V.

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{\mu}_i}{V},$$
 (2.14)

kde N představuje počet jader v daném objemu.

Ve stavu termodynamické rovnováhy je populace jednotlivých hladin Zeemanova multipletu p_m dána Bolzmanovým rozdělením. S využitím tohoto rozdělení a vztahu 2.13 lze určit rovnovážnou hodnotu jaderné magnetizace $\vec{M}_0 = (0, 0, M_0)$ ve vnějším magnetickém poli $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$

$$M_{0} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{m=-I}^{I} mp_{m} = \frac{N\gamma \hbar}{V} \frac{\sum_{m=-I}^{I} me^{-\frac{E_{m}}{k_{B}T}}}{\sum_{m=-I}^{I} e^{-\frac{E_{m}}{k_{B}T}}} = \frac{N\gamma \hbar}{V} IB_{I} \left(\frac{I\gamma \hbar B_{0}}{k_{B}T}\right), \quad (2.15)$$

kde $B_I(x)$ představuje Brillouinovu funkci.

Pro argument výrazně menší než 1 přejde vztah (2.15) na tvar

$$M_{0} = \frac{N\gamma^{2}\hbar^{2}}{V} \frac{I(I+1)B_{0}}{3k_{B}T}.$$
 (2.16)

Tento výraz odpovídá Curieovu zákonu.

2.1.6 Blochovy rovnice

Fenomenologické pohybové rovnice jaderné magnetizace \vec{M} v kondenzované látce ve vnějším magnetickém poli $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1(t)$ (kde $B_1 << B_0$, $\vec{B}_0 = (0,0,B_0)$, $\vec{B}_1 = (B_1 \cos \omega_z t, B_1 \sin \omega_z t, 0)$, $\vec{\omega}_z$ je frekvence rf pole) formuloval Felix Bloch. Blochovy rovnice mají tvar [1]

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_x - \frac{M_x}{T_2}, \qquad (2.17)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B} \right)_y - \frac{M_y}{T_2}, \qquad (2.18)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B} \right)_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \,. \tag{2.19}$$

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 ve směru osy z. Frekvence precese je určena Larmorovou frekvencí

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0 \,. \tag{2.20}$$

Je-li aplikováno radiofrekvenční pole \vec{B}_1 popsané vztahem 2.10, je výhodné přejít do soustavy souřadnic rotující s frekvencí $\vec{\omega}_z$ vzhledem k laboratorní soustavě. Tímto postupem odstraníme z rovnic 2.17 až 2.19 časovou závislost pole \vec{B} . Toto pole je v nových rovnicích nahrazeno časově nezávislým polem, které nazýváme efektivní pole

$$\vec{B}_{ef} = \left(B_1, 0, B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma}\right).$$
(2.21)

Vlivem rf pole dochází ke vzniku Larmorovy precese kolem efektivního pole \vec{B}_{ef} s frekvencí

$$\vec{v}_0' = -\gamma \vec{B}_{ef} \,.$$
 (2.22)

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

$$\theta = \gamma B_1 \tau . \tag{2.23}$$

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 popisuje návrat jaderné magnetizace do stavu tepelné rovnováhy. Interakci jaderných spinů s mřížkou popisuje poslední člen Blochovy rovnice 2.19. 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 2.17 a 2.18 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^* .

2.2 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 radiofrekvenčního pulsu τ 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.

2.2.1 Signál volné precese (FID)

Předpokládejme, že na soustavu jaderných spinů ve statickém magnetickém poli $\vec{B}_0 = (0,0,B_0)$ působí v časovém intervalu $(0,\tau)$ rf pole o Larmorově frekvenci $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$. Je-li doba τ 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 $\pi/2$. Takovýto puls nazýváme $\pi/2$ 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

$$A(t) \approx \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \tag{2.24}$$

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 2.1.6. Pak



Obr. 2.2: Signál volné precese (FID) a spinového echa. Podle [11].

2.2.2 Dvouimpulsové spinové echo

Uvažujme, že na vzorek působíme postupně dvěma pulsy. Oproti předchozímu případu přidáme radiofrekvenční puls o Larmorově frekvenci, jehož amplituda a délka odpovídají stočení jaderné magnetizace o π . Tento puls aplikujeme v intervalu $(t_w, t_w + \tau_2)$. Dále uvažujme $t_w \leq T_2, \tau_1, \tau_2 << T_1, T_2$. Po aplikaci π pulsu dojde k překlopení příčných složek jaderné magnetizace o úhel π kolem směru \vec{B}_1 . Po uplynutí doby t_w od π 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 2.24.

2.2.3 CPMG

Pokud přidáme k předchozí pulsní sekvenci další π pulsy s tím, že zachováme časový rozestup $2t_w$ mezi sousedními π pulsy, můžeme mezi každou dvojicí π pulsů detekovat signál spinového echa. Velikost amplitudy echa je dána vztahem 2.24. 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 π pulsů [5].



Obr. 2.3: Pulsní sekvence CPMG. Podle [2].

2.3 Spektrum NMR

Spektrum NMR ukazuje rozdělení Larmorových frekvencí jaderných momentů ve vzorku. Abychom dostali toto požadované spektru z 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 signálšum. Na tvaru spektra se může nicméně projevit případná závislost spinspinové relaxační doby T_2 na frekvenci.

2.4 Spektrometr NMR

Blokové schéma pulsního spektrometru je vyobrazeno na obrázku 2.4. 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. 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 přelaďovat rezonanční obvod při změnách excitační frekvence.

Synchronizaci a délky excitačních pulsů zajišťuje pulsní generátor. Radiofrekvenční signál příslušné frekvence a fáze je generován 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 kvadraturního 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. Signál je v poslední fázi přenesen do počítače.

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



Obr. 2.4: Blokové schéma pulsního spektrometru NMR. Podle [2].

2.5 NMR v magneticky uspořádaných látkách

NMR v magneticky uspořádaných materiálech má oproti neuspořádaným 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 elekronů. Z těchto důvodů může jev jaderné magnetické rezonance nastat i v nulovém vnějším poli, pokud pro frekvenci ω_0 bude platit

$$\omega_0 = \gamma B_{lok} \,. \tag{2.26}$$

Jak je vidět, hodnota ω_0 je určena polem B_{lok} . 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

$$\widehat{\vec{B}}_{h} = -\frac{\mu_{0}\mu_{B}}{2\pi}\sum_{i} \left(\frac{\widehat{\vec{l}}_{i}}{r_{i}^{3}} + \frac{\widehat{\vec{s}}_{i}}{r_{i}^{3}} - \frac{3(\widehat{\vec{s}}_{i}\cdot\vec{r}_{i})\vec{r}_{i}}{r_{i}^{5}} + \frac{8\pi}{3}\widehat{\vec{s}}_{i}\delta(\vec{r}_{i})\right), \quad (2.27)$$

kde μ_0 je permeabilita vakua, μ_B značí Bohrův magneton, $\hat{\vec{l}}_i$ orbitální momenty, \vec{r}_i polohy vzhledem k jádru a $\hat{\vec{s}}_i$ 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 zajímavou 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 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

$$\eta = \frac{B_2}{B_1}$$
, (2.28)

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.

3. Struktura magnetitu a spektra NMR

3.1 Krystalová struktura

Chemický vzorec magnetitu je Fe_3O_4 . Krystalová struktura závisí na teplotě. V magnetitu byl zjištěn fázový přechod (nazývaný Verweyův) nastávající při teplotě $\approx 120-125$ 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 [4], [7].

Nad Verweyovým přechodem má magnetit kubickou inverzní spinelovou strukturu (viz. obrázek 3.1) a patří do prostorové grupy $Fd\overline{3}m - O_h^7$. Základní buňka spinelové struktury je tvořena 32 ionty 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 Fe^{3+} jsou v 8 tetraedrických polohách. Tyto polohy vytváří pozice A. Pozice B tvoří 16 oktaedrických poloh zaplněných ionty železa se smíšenou valencí $Fe^{2,5+}$. Elementární kubickou buňku lze rozdělit na 8 částí, které tvoří dva typy lišící se pozicemi železa. Symetrie obsazených krystalografických pozic v krystalu magnetitu lze nalézt v tabulce 3.1.

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 [110], [110] a [001] v kubické mřížce nad Verweyovým přechodem.

Obsazená pozice	Multiplicita	Wyckoffův symbol	Symetrie	Souřadnice (0,0,0) + (0,1/2,1/2) + (1/2,0,1/2) + (1/2,1/2,0) +	
O ²⁻	32	e	.3m	(x,x,x) $(-x,-x+1/2,x+1/2)$ $(-x+1/2,x+1/2,-x)$ $(x+1/2,-x,-x+1/2)$	(x+3/4,x+1/4,-x+3/4) $(-x+1/4,-x+1/4,-x+1/4)$ $(x+1/4,-x+3/4,x+3/4)$ $(-x+3/4,x+3/4,x+1/4)$
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	3) (7/8,1/8,3/8) (1/8,3/8,7/8)

Tabulka 3.1: Obsazené krystalografické pozice v kubické struktuře magnetitu. Počátek umístěn v tetraedrické pozici.



Obr. 3.1: Inverzní spinelová struktura magnetitu Fe_3O_4 . Podle [3].

3.2 Magnetická struktura

Magnetit se řadí mezi ferimagnetika. Při teplotě $T_c \approx 860$ 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. Pod Verweyovým přechodem je v monoklinické mřížce magnetitu snadný směr magnetizace [001]. Počet magneticky neekvivalentních pozic je nyní roven počtu krystalograficky neekvivalentních pozic (8 magneticky neekvivalentních pozic A a 16 magneticky neekvivalentních pozic B). Mezi Verweyovým a spinovým reorientačním přechodem se nachází snadný směr magnetizace podél směru [001]. Pro tento případ jsou všechny pozice A i všechny pozice B magneticky ekvivalentní. Při teplotě nad spinovým neorientačním 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, B₁ a B₂.

3.3 NMR v magnetitu

NMR jader ⁵⁷Fe můžeme využít pro studium krystalové, elektronové a magnetické struktury magnetitu. Jednotlivé spektrální čáry ve spektru NMR představují skupinu magneticky ekvivalentních krystalografických poloh iontů železa v krystalu s daným směrem magnetizace. Intenzita těchto čar je dána jako celkový příspěvek 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 3.2.



Obr. 3.2: Spektrum NMR čistého monokrystalu magnetitu pro teploty pod Verweyovým přechodem, mezi Verweyovým a spinovým reorientačním přechodem a nad spinovým reorientačním přechodem, podle [6].

3.4 NMR v nanokrystalických magnetických oxidech

Ačkoliv nanočástice magnetických oxidů železa nacházejí v oblasti NMR uplatnění, a to především pro získání kontrastu v zobrazování magnetickou rezonancí (MR), NMR na jádrech ⁵⁷Fe v samotných nanočásticích oxidů byla studována zatím jen ojediněle. V práci [8] byla prostřednictvím NMR ⁵⁷Fe provedeného při 4,2K identifikována magnetitová oxidová vrstva na povrchu Fe nanočástic, viz obrázek 3.3.



Obr. 3.3: NMR spektra při 4,2 K oxidů železa a) vrstva oxidu na částicích Fe, b) magnetit, c) maghemit. Podle [8].

V pracech zabývajících se přímo oxidy železa byla měřena spektra submikronových vzorků hematitu α -Fe₂O₃ [3], maghemitu γ -Fe₂O₃ [9], [3] a hexagonálního feritu BaFe₁₂O₁₉ [6].

Maghemit je termodynamicky nestabilní struktura, nelze ji připravit ve formě monokrystalu. Strukturu maghemitu si můžeme představit jako defektní magnetit s vakancemi v oktaedrických pozicích. Popsanou představu vystihuje vzorec (Fe₁)_A[Fe_{5/3}]_BO₄. V citované práci [9] je uvedeno spektrum komerčně prodávaného maghemitu se submikronovými částicemi měřené při pokojové teplotě (viz obr. 3.4), v publikaci [3] jsou uvedena spektra ⁵⁷Fe 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 (viz obr.3.5) byla provedena při pokojové teplotě. V nulovém vnějším poli byla nalezena rezonance ⁵⁷Fe maghemitu v oblasti 67-71 MHz. Spektra maghemitu jsou v práci [9] měřena též v externím magnetickém poli a interpretována z pohledu příspěvků tetraedrické a oktaedrické podmříže. V práci [3] je navrženo možné uspořádání vakancí v tetragonální a kubické fázi a vliv na spektra.

Hematit má rhomboedrickou krystalovou strukturu se dvěma ekvivalentními magnetickými podmřížemi. Čistý hematit je při nízkých teplotách antiferomagnetický, zatímco nad teplotou Morinova přechodu (~0 C) dochází ke kantování magnetických momentů. NMR spektrum submikronových částic hematitu v práci [3] vykazuje rozšíření a mírný posun spektrální čáry oproti hematitu s většími krystalky, viz obrázek 3.7.

V práci [6] byla systematicky sledována série vzorků hexagonálního feritu připravených krystalizaci 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.



Obr. 3.4: ⁵⁷Fe NMR spektrum maghemitu při pokojové teplotě [9].



Obr. 3.5: ⁵⁷Fe NMR spektrum maghemitu měřené při pokojové teplotě a rtg difraktogram, připsáno tetragonální struktuře [3].



Obr. 3.6: ⁵⁷Fe NMR spektrum maghemitu měřené při pokojové teplotě a rtg difraktogram, připsáno kubické struktuře [3].



Obr. 3.7: ⁵⁷Fe NMR spektrum hematitu α-Fe₂O₃ měřené při pokojové teplotě: a) krystalický hematit b) nanokrystalický hematit [3].

4. Měření a diskuse výsledků4.1 Vzorky

Předmětem studia v předložené práci jsou nanokrystalické vzorky magnetitu. Vzorky byly připraveny v Innovent Jena v Německu. Studované vzorky se od sebe mírně lišily velikostí nanočástic. Označení a údaje o velikosti nanočástic jsou uvedeny v tabulce 4.1.

Označení vzorku	Rozměry nanočástic [nm]		
A2	80 - 110		
A7	30 - 60		

Tabulka 4.1: Měřené nanočásticové vzorky magnetitu

Vzorky magnetitu byly připraveny metodou vysychání železného hydroxidového gelu při zvýšené teplotě (90°C). Byl použit chlorid železa interagující s KOH a KNO₃ jako oxidanty.

Pro srovnání spekter byly měřeny také nominálně čisté monokrystalické vzorky magnetitu připravené na Purdue University v USA [21] růstem z taveniny uvnitř krusty (skull melting) pomocí techniky studeného kelímku (cold crucible) a monokrystalické vzorky připravené na Technical University Eidhoven, Holandsko, připravené s použitím zonální tavby.

4.2 Postup měření spekter NMR

Měření bylo prováděno na speciální konfiguraci komerčního spektrometru Bruker bez vnějšího magnetického pole. Konkrétně byl použit koherentní spektrometr s akumulací dat v časové doméně a následnou Fourierovou transformací. Pro měření spekter a teplotní závislosti nanokrystalického magnetitu bylo použito pulsní sekvence CPMG. K měření byla využita laděná i neladěná sonda. Radiofrekvenční cívky pro sondy jsme konstruovali s ohledem na velikost vzorku a frekvenční pásmo.

Jak vzorek A2, tak A7 vykazovaly poměrně rychlé spin-mřížkové relaxace. Volbu vhodné hodnoty pro opakování pulsní sekvence dokumentuje obr. 4.1. V závislosti na teplotě byly voleny hodnoty v intervalu 5-50 ms, přitom 5 ms představuje dolní limit spektrometru. Počet opakování pulsní sekvence pro koherentní sumaci byl volen v řádu jednotek až desítek tisíc podle poměru signál/šum při dané teplotě. Délka $\pi/2$ pulsu v pulsní sekvenci byla rovna 1 µs u laděné sondy a 3 µs u neladěné sondy. Prodloužení pulsů u neladěné sondy bylo nutné vzhledem k nižší dosahované amplitudě rf pole ve

vzorku. Amplituda rf pole byla pro měření spekter nastavena tak, aby odpovídala maximu intenzity NMR signálu měřeného v závislosti na útlumu atenuátoru pro zvolenou délku pulsu, viz obr. 4.2.

Počet spinových ech (typicky desítky) byl dán počtem pulsů v pulsní sekvenci určeným s ohledem na rychlost spin-spinové relaxacea intervalmezi sousedními pulsy. Interval mezi pulsy měl délku v řádech desítek až stovek µs, což postačovalo k detekci časového průběhu jednotlivých spinových ech v pulsní sekvenci.

Vzhledem k šířce měřených spekter, muselo být měření spekter prováděno po frekvenčních krocích pokrývajících měřený frekvenční interval, přitom typický krok mezi sousedními excitačními frekvencemi byl 50-100kHz.Výsledné spektrum pro danou teplotu bylo zkonstruováno buď z hodnot Fourierovy transformace na excitační frekvenci jako obálka z dílčích spekter (Fourierových transformací), které přísluší jednotlivým krokům.

Spektra pro teplotu 4,2 K byla měřena při ponoření sondy se vzorkem v transportní héliové Dewarově nádobě s kapalným heliem. Tato měření byla provedena na neladěné sondě s velkým počtem středování, řádově tisíce. Ostatní měření byla provedena na laděné sondě. Pro měření při 77 K byla sonda se vzorkem ponořena v Dewarové nádobě s kapalným dusíkem. K měření při dalších teplotách byl použit heliový průtokový kryostat.



Obr. 4.1: Příklad závislosti intenzity NMR signálu na době D1 opakování pulsní serie. Optimální volba hodnoty D1 pro měření spektra (daného vzorku při dané teplotě) je označena kroužkem. (Spojovací čára je nakreslena jen pro vedení oka.).



Obr. 4.2: Příklad závislosti intenzity NMR signálu na útlumu amplitudy rf pole.

4.3 Výsledky - změřená spektra NMR

Spektra NMR jader ⁵⁷Fe studovaných vzorků A2 a A7 (viz. tabulka 4.1) byla měřena pro různé teploty od 4,2 K do 370 K. Abychom ověřili vliv spinspinové relaxace na vzhled spektra, vyhodnocovali jsme experimentální data dvěma způsoby, a to jednak s použitím první třetiny z celkového počtu měřených spinových ech pro sumaci a následnou Fourierovu transformaci a jednak ze sumy všech detekovaných ech. Získaná spektra jsou zobrazena na obr. 4.3 - 4.16. První způsob zpracování je spektrech grafech znázorněn čerchovanou čárou. Je vidět, že vliv závislosti spin-spinové relaxace na rezonanční frekvenci se sice ve spektrech projevuje, ale kvalitativně nemění jejich vzhled.Spektra obou vzorků A2 i A7 byla změřena při teplotách 298K (viz obr. 4.3), 4,2K (viz obr. 4.4) a 77 K (viz obr. 4.5). Na obrázku 4.1 dole je navíc znázorněné spektrum referenčního nominálně čistého monokrystalu magnetitu, a to spektrum pozic A a pozic B pocházející od jader iontů v doménách a spektrum pozic A jader iontů v doménových stěnách. V analogii se spektrem monokrystalického magnetitu jsou v grafech spekter vzorků A2 a A7 označeny jako A a B frekvenčně odpovídající spektrální oblasti.

Teplotní závislost spekter vzorku A2 byla dále měřena podrobně v intervalu 4,2-370K. Výsledky jsou znázorněny na obr. 4.4-4.15 po jednotlivých teplotách pro obě zmíněná zpracování. Souhrnný přehledový graf je uveden na obr. 4.16. Z uvedených grafů, nejlépe z přehledového na obr.

4.16, je vidět, že spektra se posunují s rostoucí teplotou k nižším frekvencím a výrazně mění tvar.



Obr. 4.3: Spektra ⁵⁷Fe NMR nanočásticových vzorků A2 a A7 a referenční spektrum monokrystalu magnetitu, 298K. Detaily viz text. (Spektrum magnetitu změřil Mgr. Vojtěch Chlan).



Obr. 4.4: Spektrum 62 – 77 MHz – měřeno při 4,2 K (kapalné hélium).



Obr. 4.5: Spektrum 66 – 76 MHz – měřeno při 77 K (kapalný dusík).



Obr. 4.6: Spektrum 66 – 76 MHz – měřeno při 30 K.



Obr. 4.7: Spektrum 66 – 76 MHz – měřeno při 100 K.



Obr. 4.8: Spektrum 65,5 – 75,5 MHz – měřeno při 130 K.



Obr. 4.9: Spektrum 65 – 75 MHz – měřeno při 150 K.



Obr. 4.10: Spektrum 61,5 – 74 MHz – měřeno při 180 K.



Obr. 4.11: Spektrum 61,5 – 73,5 MHz – měřeno při 220 K.



Obr. 4.12: Spektrum 61,5 – 74 MHz – měřeno při 260 K.



Obr. 4.13: Spektrum 59,5 – 73 MHz – měřeno při 300 K.



Obr. 4.14: Spektrum 59,5 – 72 MHz – měřeno při 330 K.



Obr. 4.15: Spektrum 58,5 – 70 MHz – měřeno při 370 K.



Obr. 4.16: Teplotní závislost spektra NMR vzorku A2.

4.3 Teplotní závislost rezonančních frekvencí

Spektra nanokrystalických vzorků A2 a A7 změřená při 298 K je možno na obr. 4.3 srovnat se spektrem monokrystalu magnetitu. Z grafů je patrná korespondence mezi jejich rezonančními frekvencemi a rezonančními frekvencemi spektrálních čar odpovídajících pozicím A a B kationtů železa v monokrystalickém magnetitu. V dalším textu se pak budeme odkazovat na tyto dvě rezonanční křivky nanokrystalických vzorků označením A, resp. B.

Zatímco spektra nanokrystalických vzorků A2 a A7 na obr. 4.3 se od sebe příliš neliší, je zřejmé, že rezonanční křivky obou těchto vzorků jsou oproti monokrystalu značně široké. Tvar spektra vzorku A2 i A7 v oblasti B je dán do značné míry rozšířením (a následným překryvem) dvou magnetitových spektrálních čar B1, B2, což spolu s nízkou intenzitou ztěžuje analýzu. Navíc se snižováním teploty dochází u nanočásticových vzorků postupně k rozšiřování rezonančních křivek B, až dojde k jejich splynutí s pozadím horního spektra A. Naproti tomu rezonanční křivka A nanokrystalických vzorků ve frekvenčním intervalu 66-71 MHz je výrazně asymetricky rozšířena, a přitom jeví určitou strukturu - v jejím tvaru lze rozlišit několik maxim nebo inflexních bodů. Obdobný charakter mají i spektra nanokrystalických vzorků měřená při jiných teplotách.

Abychom mohli kvantitativně popsat, jak se mění rezonanční frekvence s teplotou, zavedli jsme označení znázorněné na obrázku 4.16. V tabulce 4.2 jsou zaneseny polohy maxim včetně odhadnutých chyb v jejich určení, odpovídající grafické znázornění je na obr. 4.18. Z tohoto grafu je dobře patrný pokles rezonančních frekvencí s teplotou i odlišnosti mezi teplotními závislostmi jednotlivých frekvencí fl až f4.



Obr. 4.17: Označení rezonančních frekvencí ve spektru 61,5 – 74 MHz (180 K).

Teplota [K]	f ₁ [MHz]	f ₂ [MHz]	f ₃ [MHz]	f ₄ [MHz]			
4,2	-	70,31 ± 0,18	$71,06 \pm 0,26$	$73,55 \pm 0,28$			
30	-	$70,15 \pm 0,31$	71,11 ± 0,22	73,53 ± 0,31			
77	-	$70,05 \pm 0,22$	$70,70 \pm 0,19$	$73,24 \pm 0,28$			
100	-	$69,72\pm0,19$	$70,\!19\pm0,\!20$	73,08 ± 0,23			
130	-	$69,50 \pm 0,08$	69,99 ± 0,19	$72,82 \pm 0,30$			
150	-	69,31 ± 0,08	69,81 ± 0,29	$72,62 \pm 0,30$			
180	$65,\!89\pm0,\!67$	69,06 ± 0,11	69,67 ± 0,29	$72,16 \pm 0,22$			
220	$65,10 \pm 0,40$	68,60 ± 0,11	69,28 ± 0,24	$71,50 \pm 0,14$			
260	64,46 ± 0,31	$68,\!10\pm0,\!08$	69,16 ± 0,36	$70,54 \pm 0,34$			
300	63,54 ± 0,31	$67,\!48 \pm 0,\!10$	$67,\!90 \pm 0,\!46$	-			
330	62,66 ± 0,26	$66,\!89\pm0,\!08$	-	-			
370	61,30 ± 0,18	$65,99 \pm 0,08$	-	-			

Tabulka 4.2: Teplotní závislost rezonančních frekvencí ve spektru NMR



Obr. 4.18: Teplotní závislost rezonančních frekvencí ve spektru NMR vzorku A2.

4.4 Diskuse

Srovnání spekter nanokrystalických vzorků se spektrem monokrystalického magnetitu pro 298K uvedené v odstavci 4.3 poukázalo na shodu oblastí rezonančních frekvencí, na druhé straně byly však pozorovány zřejmé rozdíly v šířkách spektrálních čar a asymetrický strukturovaný tvar rezonanční křivky nanokrystalických vzorků ve spektrálním pásu rezonance pozic A.

Důvody vedoucí k rozšíření rezonančních křivek u vzorků tvořených malými částicemi mohou být dány distribucí makroskopických nebo mikroskopických příspěvků k lokálním magnetickým polím na rezonujících jádrech [10]. Distribuce makroskopických příspěvků by vedla k obdobnému tvaru rozšíření pro spektrální čáry B1, B2 a A magnetitu, pouze se zrcadlovým překlopením pro magnetické podmříže opačných orientací. V našem případě nelze tyto příčiny vzhledem k pozorovaným spektrálním rozšířením vyloučit, nicméně zřejmá struktura rezonanční křivky A indikuje výrazný podíl mikroskopických příspěvků, pravděpodobně spojených s tím, že v případě nanočástic se nedá očekávat tak dokonalá krystalová a magnetická struktura a homogenita vzorku, jakou je možno dosáhnout u monokrystalických vzorků. Je třeba uvažovat i tendence k tvorbě struktury blížící se jiným fázím, konkrétně maghemitu a hematitu.

Porovnání spekter A2 a A7 měřených při pokojové teplotě se spektry hematitu publikovanými v [3], viz obr. 3.7, ukázalo, že přítomnost hematitu lze vyloučit. Abychom prokázali tohoto tvrzení, pečlivě jsme ověřili excitační podmínky v blízkosti rezonanční frekvence hematitu, tj. kolem 71,2MHz.

Další srovnání poskytla spektra maghemitu měřená při pokojové teplotě v práci [3] (viz obr. 3.5 a obr. 3.6). Ukázalo na shodu rezonančních oborů a na určitou podobnost tvaru zmíněného asymetrického rozšíření s rysy patrnými ve spektru maghemitu s kubickou krystalovou strukturou, v němž jsou neobsazené oktaedrické pozice rozmístěny náhodně.

Dále byla porovnána spektra nanokrystalických vzorků měřená při 4,2 K se spektry maghemitu a magnetitu. Na obrázku 4.17 je znázorněno spektrum vzorku A2, spektrum maghemitu při 4,2K a graf představující konvoluci úzkých spektrálních čar čistého magnetitu při 4,2K ležících v zobrazeném spektrálním oboru s Gaussovou křivkou simulující rozšíření. Přes určitou kvalitativní shodu je patrné, že spektrum vzorku A2 se v detailech liší od obou dalších zobrazených spekter. Maghemit, jehož spektrum je v obr. 4.17 uvedeno, má podle rtg difrakce pravděpodobně tetragonální krystalovou strukturu. Maghemit s kubickou strukturou, případně spektrum při 4,2 K zatím nemáme k dispozici.

Srovnání teplotní závislosti rezonančních frekvencí spekter vzorku A2 s teplotními závislostmi rezonančních frekvencí spekter čistého stechiometrického monokrystalu magnetitu [6, 14, 15] a monokrystalu magnetitu s kationtovými vakancemi $Fe_{3(1-\delta)}O_4$, $\delta=0.009$, [12] je ukázáno na obr. 4.20. Je známo, že kationtové vakance v nestechiometrických magnetitech jsou rozmístěny v pozicích B. Přítomnost těchto vakancí se projevuje především ve spektrech pozic A. Kromě hlavních čar odpovídajících rezonujícím jádrům v kationtech s ideálním okolím jsou ve spektrech nestechiometrických monokrystalů magnetitu navíc přítomny satelitní čáry odpovídající tomu, že v okolí rezonujícího jádra je vakance modifikující hyperjemné pole.

Z obrázku 4.20 je zřejmý shodný průběh teplotních závislostí frekvencí fl (maxima křivky B) vzorku A2 s teplotní závislostí frekvencí pozic B2 v magnetitu. Dále je patrná shoda závislosti frekvence f2 (jedno z maxim křivky A) vzorku A2 se závislostí průměrných hodnot rezonančních frekvencí pozic A monokrystalu čistého stechiometrického magnetitu pod T_v i s rezonančními frekvencemi hlavních čar odpovídajících pozicím A monokrystalu nestechiometrického magnetitu Fe_{3(1-δ)}O₄, δ=0.009 nad T_v. Teplotní závislost frekvencí f3 a zejména f4 vzorku A2 je poněkud jiná než průběh f2, což kvalitativně odpovídá zjištěným rozdílům mezi teplotní závislostí hlavní čáry a satelitních čar pozic A ve spektru nestechiometrického magnetitu.



Obr. 4.19: Spektra ⁵⁷Fe NMR (4,2 K) vzorku A2, maghemitu [13] a konvoluce spektra monokrystalu magnetitu s Gaussovou křivkou.



Obr. 4.20: Teplotní závislost rezonančních frekvencí fl až f4 nanokrystalického vzorku A2, 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 [6], [14], [15]) a monokrystalu magnetitu s kationtovými vakancemi $Fe_{3(1-\delta)}O_4$, $\delta=0,009$ [12].

5. Závěr

Předmětem bakalářské práce je experimentální studium nanokrystalických materiálů metodou jaderné magnetické rezonance (NMR). Cílem bylo aplikovat tuto metodu na studium nanokrystalických vzorků magnetitu s různými velikostmi částic. Ve sledovaných vzorcích se podařilo změřit spektra NMR jader ⁵⁷Fe v nulovém externím magnetickém poli, a to s dobrým poměrem signál/šum v širokém teplotním rozmezí 4,2-370 K.

Bylo provedeno základní srovnání získaných spekter ⁵⁷Fe NMR vzorků nanokrystalického magnetitu a jejich teplotních závislostí se známými výsledky experimentů NMR v monokrystalech magnetitu i srovnání spekter s ojediněle publikovanými spektry nanočásticových vzorků příbuzných oxidů železa. Z porovnání spekter nanokrystalických vzorků A2 a A7 se spektry monokrystalických magnetitů je patrná shoda oblastí rezonančních frekvencí. Rezonanční křivky nanokrystalických vzorků jsou však výrazně širší.

Z experimentů provedených při pokojové teplotě a z porovnání s NMR hematitu můžeme vyloučit přítomnost hematitu ve studovaných vzorcích. Oproti tomu se ukázala určitá podobnost tvaru asymetrického rozšíření rezonančních křivek s rysy patrnými ve spektru maghemitu s kubickou krystalovou strukturou, v němž jsou neobsazené oktaedrické pozice rozmístěny náhodně.

Teplotní závislost rezonančních frekvencí, detailně měřená pro nanokrystalický vzorek A2, ukázala shodu se závislostí rezonančních frekvencí monokrystalů magnetitu. S rostoucí teplotou se rezonanční křivka A vzorku A2 zužuje, podobným způsobem se přibližují hlavní čáře A satelitní čáry indukované vakancemi v nestechiometrickém monokrystalickém magnetitu Fe_{3(1-δ)}O₄.

V rámci dalšího studia bude vhodné provést měření na nanočásticových a submikronových vzorcích pro větší škálu rozměrů. Dále bude žádoucí detailně se věnovat NMR maghemitů včetně měření teplotní závislosti spekter (dosud není známa) a získané závislosti porovnat. NMR studium nanočásticových vzorků bude kompletováno s výsledky dalších metod (magnetizační měření, rtg difrakce) a s technologickými parametry v postupech jejich přípravy.

Literatura

- [1] Sedlák B., Kuz'min R. N.: *Jaderné resonanční metody ve fyzice pevných látek*, Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1978.
- [2] Řezníček R.: Spektra jaderné magnetické rezonance magnetitu se substitucí zinku, 2008
- [3] Bastow T. J., A. Trinchi: NMR analysis of ferromagnets: Fe oxides, 2009
- [4] Walz F.: *The Verwey transition-a topical review*, J. Phys.: Condens. Matter 14, R285-R340
- [5] Freeman R.: Spin choreography, Oxford University Press, 1997
- [6] Štěpánková, H.: Anizotropie hyperjemného pole ve ferimagnetických oxidech, habilitační práce, MFF UK, Praha 1999
- [7] Krupička, S.: Fyzika feritů a příbuzných magnetických kysličníků, Academia, Praha 1969
- [8] Janusz J. Przewoźnik, Tolek Tyliszczak, Jan Żukrowski, Damian Rybicki, Czesław Kapusta, Marcin Sikora, Helena Stepankova, Ricardo M. Ibarra, David Serrate: Local magnetic and electronic properties of surface oxidised Fe nanoparticles, Solid State Phenomena Vol. 140 (2008) pp 47-54
- [9] S.-J. Lee, S. Lee: *The spin structure of maghemite investigated by* ⁵⁷*Fe NMR*, New J. Phys. 8, 2006
- [10] Štěpánková H., Kouřil K., Chlan V., Görnert P., Miller R., Štěpánek J.: Internal magnetic fields in submicron particles of barium hexaferrite detected by ⁵⁷Fe NMR, v tisku, doi:10.1016/j.jmmm. 2009.04.002
- [11] Studijní texty, úloha A10 http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_410.pdf
- [12] Chlan V., et al., *J. Magn. Magn. Mater. (2009)*, v tisku, doi:10.1016/j.jmmm. 2009.03.026
- [13] Procházka V., et al., nepublikovaný výsledek
- [14] Novák P., Štěpánková H., Englich J., Kohout J., Brabers V.A.M.: NMR in magnetite below and around Verwey transition, Phys. Rev. B 61 (2000) 1256

[15] Novák P., Štěpánková H., Englich J., Kohout J., Brabers V.A.M.: Temperature dependence of NMR in magnetite, Proceedings of International Conference on Ferrites, Kyoto 2000, 131, editors Masanori Abe, Yohtaro Yamazaki