

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ
Katedra přírodovědných oborů**

**Studium magnetických částic oxidů železa metodami
jaderné magnetické rezonance**

Diplomová práce

Vedoucí práce: prof. RNDr. Helena Štěpánková, CSc.
Student: Bc. Ondřej Hondlík

červen 2010

Katedra přírodovědných oborů

Akademický rok: 2009/2010

Z a d á n í d i p l o m o v é p r á c e

Student: **Bc. Ondřej Hondlík**

Program: Biomedicínská a klinická technika

Obor: Přístroje a metody pro biomedicínu

Název tématu: Studium magnetických částic oxidů železa metodami jaderné magnetické rezonance

Název tématu
anglicky: Magnetic particles of iron oxides studied by NMR

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Osvojit si základní metody měření spekter NMR - širokých spektrálních čar při nízkých teplotách.
2. Optimalizovat podmínky a postupy pro měření NMR polykrystalických vzorků magnetických oxidů (sonda NMR, parametry pulsních sérií, frekvenční kroky) a pro vyhodnocení spekter).
3. Provést sérii měření NMR spekter vybraných vzorků, včetně materiálů s cíleně nehomogenním složením (maghemit – hexaferit - hematit).
4. Charakterizovat sledované vzorky na základě výsledků NMR, porovnat s údaji jiných metod.

Seznam odborné literatury:

[1] B. Sedlák, Jaderné rezonanční metody ve fyzice pevných látek, skripta MFF UK

[2] J.K.M. Sanders, B.K. Hunter, Modern NMR Spectroscopy - a guide for chemists, Oxford University Press 1994

[3] A.P.Guimaraes, I.S.Oliveira, Magnetism and magnetic interactions in solids (vybrané kapitoly), John Wiley & Sons, 1998

[4] Vybraný soubor původních prací z odborných časopisů

Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Helena Štěpánková, CSc. (MFF UK)

Konzultant: Mgr. Vojtěch Chlan (MFF UK), Mgr. Karel Kouřil (MFF UK)

Datum zadání diplomové práce: 5. 11. 2009

Termín odevzdání diplomové práce: 4.6.2010 L.S.

.....
vedoucí katedry

.....
děkan

V Kladně dne 5. 11. 2009

ANOTACE

Cílem diplomové práce bylo prověřit možnosti metody jaderné magnetické rezonance (NMR) pro studium kompozitních nanokrystalických magnetických materiálů. Byla studována série vzorků obsahujících ferimagnetické fáze maghemit a hexaferit strukturního typu M. Vzorky se lišily v molárním zastoupení těchto fází, což bylo dáno rozdílnými parametry tepelných úprav při jejich přípravě. Měření probíhala v nulovém externím magnetickém poli při teplotě 4,2 K a podařilo se změřit spektra NMR jader ^{57}Fe s dobrým poměrem signál/šum. Byla provedena základní interpretace a porovnání získaných spekter. Spektra jednotlivých vzorků se vzájemně lišila; v závislosti na době a času jejich žíhání byl pozorován spektrální tvar odpovídající maghemitu, hexaferitu nebo složité spektrum ze vzorků s oběma fázemi. Zjistili jsme, že optimální excitační podmínky i parametry zpracování experimentálních dat pro maghemit a hexaferit se výrazně liší, a jejich nastavením pak ovlivňujeme, která jádra do spektra přispívají. U hexaferitových spekter došlo k posunům spektrálních čar ve srovnání s monokrystalem a k jejich rozšíření.

Klíčová slova: NMR, magnetické nanočástice, maghemit, hexaferit

ABSTRACT

The aim of this thesis was to apply the method of nuclear magnetic resonance (NMR) to investigation of composite nanocrystalline magnetic materials. We studied a series of samples containing ferrimagnetic phases as maghemite and hexaferrite of M structural type. The samples differed in the molar amount of these phases in dependence on the thermal treatment during preparation. The measurements were carried out in zero external magnetic field at a temperature of 4,2 K and NMR spectra of ^{57}Fe nuclei with a good signal to noise ratio were recorded. We performed the necessary interpretation of the spectra and their comparison. The spectra varied in dependence on time and temperature of the thermal treatment of a particular sample and the spectral shapes corresponding to maghemite and hexaferrite were observed as well as complex spectra in samples containing both these phases. We found that optimal parameters of data acquisition and processing for maghemite and hexaferrite resonance differ significantly which enables us to adjust which nuclei contribute to the spectrum. The spectral lines of the hexaferrite resonance were shifted with respect to the lines of single crystal and were also broadened.

Keywords: NMR, magnetic nanoparticles, maghemite, hexaferrite

PODĚKOVÁNÍ

Patří zejména mé vedoucí prof. RNDr. Heleně Štěpánkové, CSc. za odborné vedení mé diplomové práce, poskytování rad a materiálových podkladů k práci. Dále pak děkuji Mgr. Vojtěchu Chlanovi, Ph.D. a Mgr. Karlu Kouřilovi za pomoc při měření a za praktické připomínky.

V neposlední řadě patří mé poděkování rodině za soustavnou podporu a ohleduplnost po celou dobu studia.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem

Studium magnetických částic oxidů železa metodami jaderné magnetické rezonance

vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, které uvádím v seznamu přiloženém k práci.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu §60 Zákona č.121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Kladně dne 3.6. 2010

Ondřej Hondlík

Obsah

1. Úvod	9
2. Magnetické nanočástice	10
2.1. Magnetické vlastnosti látek	10
2.2. Magnetizační procesy a jejich závislost na velikosti částic	11
2.3. Silové účinky vnějšího magnetického pole	14
3. Vhodné magnetické materiály pro biomedicínské aplikace	16
4. Nanočástice v živém organismu	19
5. Magnetická hypertermie	21
6. Magnetické částice v zobrazování jadernou magnetickou rezonancí (MRI)	23
7. Nukleární magnetická resonance (NMR)	25
7.1 Princip NMR	25
7.1.1 Magnetický moment jádra	25
7.1.2 Interakce s magnetickým polem	25
7.1.3 Vliv radiofrekvenčního pole	26
7.1.4 Jaderná magnetizace	27
7.1.5 Blochovy rovnice	28
7.2 Pulsní sekvence	29
7.2.1 Signál volné precese (FID)	30
7.2.2 Spinové echo	30
7.2.3 Sekvence CPMG	31
7.3 Spektrum NMR	32
7.3.1 NMR spektrum magnetik	32
8. Experimentální část	35
8.1. Vzorky	35
8.2. Spektrometr NMR	36
8.3. Podmínky, parametry a měření spekter	37
8.4. Výsledky	40
8.4.1 Maghemitové vzorky	40

8.4.2 Vzorky s převažujícím obsahem hexaferitu	47
8.4.3 Vzorek 996.2	53
8.4.4 Vzorky s převažujícím obsahem maghemitu	55
8.4.4 Vzorek s přibližně stejným molárním podílem maghemitu a hexaferitu	62
8.5. Diskuse výsledků	71
8.5.1 Maghemitové vzorky.....	71
8.5.2 Vzorky s převažujícím obsahem hexaferitu	71
8.5.3 Vzorky série 975	75
8.5.4 Excitační podmínky pro měření spekter.....	79
9. Závěr.....	83
10.Literatura.....	85

1. Úvod

Magnetické nanočástice oxidů železa mají velký význam jako materiály v široké oblasti technických aplikací i v rozvíjejících se biomedicínských oborech, např. jako kontrastní látky v zobrazovací magnetické rezonanci nebo v magnetické hypertermii.

Úkolem diplomové práce bylo se seznámit s teoretickými základy a technikou měření spekter pomocí jaderné magnetické rezonance (NMR), a dále provést měření na magnetických nanočásticových kompozitních vzorcích obsahujících různé podíly magnetické fáze maghemitu a strontnatého hexaferitu v závislosti na parametrech přípravy. Jedná se o první měření tohoto typu, neboť metoda NMR zatím na studium kompozitních materiálů nebyla aplikována.

Diplomová práce byla vypracována na Katedře fyziky nízkých teplot Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy v rámci řešeného výzkumného záměru MSM0021620834 *Fyzika kondenzované fáze: nové materiály a technologie* a MSM0021620835 *Fyzika molekulárních, makromolekulárních a biologických systémů* a projektu GAČR 202/08/0541 *Nečistoty a defekty v magnetitu*.

Diplomová práce je rozdělena do několika kapitol. První část práce (kapitoly 2 až 6) obsahuje popis magnetických nanočástic, jejich vlastností a využití v biomedicině. Dále následují (v kapitole 7) základní informace o nukleární magnetické rezonanci a o její aplikaci na magnetické látky. Druhou část práce tvoří experimentální část (kapitola 8) věnovaná podrobnému popisu vlastních experimentů, analýze dat a diskusi výsledků. V závěru práce jsou shrnuty dosažené poznatky.

2. Magnetické nanočástice

2.1. Magnetické vlastnosti látek

Podle magnetických vlastností a chování ve vnějším magnetickém poli rozdělujeme látky na tři základní skupiny, a to na látky diamagnetické, paramagnetické a magneticky uspořádané. Poslední dvě skupiny se vyznačují tím, že obsahují atomy (ionty), které mají nenulový magnetický moment, zatímco v látkách diamagnetických jsou magnetické momenty atomů indukovány vnějším magnetickým polem. Je třeba poznamenat, že uvedené dělení látek na jednotlivé typy je do značné míry formální: vlastnosti dané látky mohou být například závislé na teplotě. Látky magneticky uspořádané mají tuto vlastnost zpravidla jen za určitých teplot a po překročení určité (kritické) teploty T_c se stávají paramagnetickými.

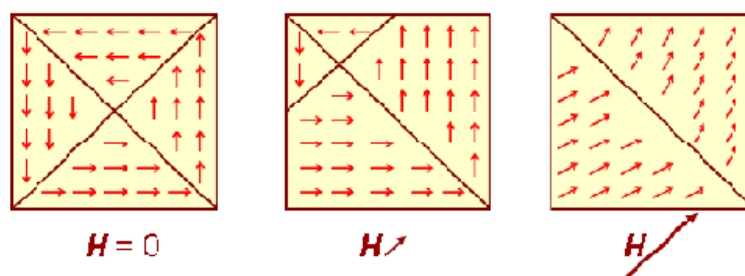
Makroskopický popis magnetismu pracuje s veličinou zvanou magnetizace, $\mathbf{M}$, danou jako suma vektorů atomárních magnetických momentů připadajících na jednotkový objem látky. V paramagnetických látkách jsou magnetické momenty jednotlivých atomů vzájemně neuspořádané ($M = 0$), dokud nejsou vystaveny vnějšmu magnetickému poli. Teprve vnějším polem se paramagnetická látka polarizuje, tj. vzniká nenulová magnetizace ve směru pole, a ta zpočátku lineárně roste, jestliže se pole zvětšuje.

Magneticky uspořádané látky mají, jak napovídá název, určitý řád v uspořádání magnetických momentů i bez vnějšího magnetického pole, a jeho výslednicí je spontánní magnetizace $\mathbf{M}_S$. Vektor $\mathbf{M}_S$ leží v preferovaném krystalografickém směru (nebo rovině) nazývaném snadným směrem (nebo snadnou rovinou). Za spontánní uspořádání magnetických momentů jsou zodpovědné tzv. výměnné interakce; existence preferované orientace $\mathbf{M}_S$ je dána jevem magnetokrystalové anizotropie [2]. Vynecháme z dalších úvah látky antiiferomagnetické; tyto mají spontánní magnetizaci nulovou, neboť ji tvoří stejně četné příspěvky opačných znamének. Nenulovou spontánní magnetizaci mají látky feromagnetické a feromagnetické. U feromagnetik jsou všechny atomy přispívající svými momenty ke spontánní magnetizaci rovnocenné (ekvivalentní). Magnetická struktura ferimagnetických látek je složitější. Spontánní magnetizaci v nich vytvářejí atomy nacházející se ve dvou nebo více neekvivalentních krystalografických pozicích - mluvíme pak o magnetických podmřížích. Magnetická uspořádání feromagnetických látek mohou být velmi komplikovaná. Kolineární ferimagnetika se snadným

směrem magnetizace představují nejjednodušší případ. Vyznačují se tím, že magnetické momenty atomů jsou vzájemně paralelně nebo antiparalelně orientovány podél určitého (tzv. snadného) směru. V kubických krystalových strukturách se vyskytuje několik krystalograficky ekvivalentních snadných směrů. V případě takzvané jednoosé anizotropie, která se může vyskytovat u méně symetrických krystalových struktur, existuje jen jeden takový směr (a dvě možné vzájemně antiparalelní orientace $\mathbf{M}_s$).

2.2. Magnetizační procesy a jejich závislost na velikosti částic

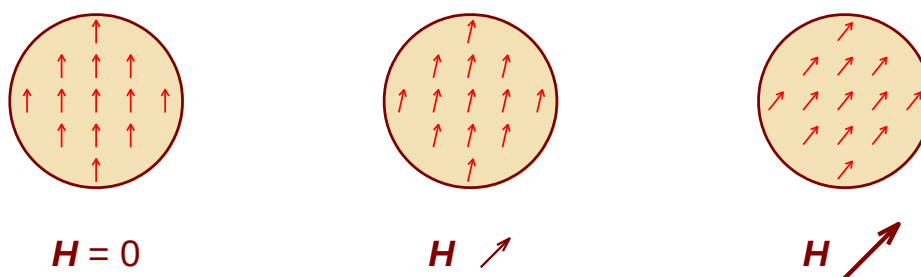
I když se daná látka řadí k feromagnetickým nebo ferimagnetickým, navenek se nemusí vždy projevovat jako permanentní (trvalý) magnet, tj. vytvářet kolem sebe magnetické pole. U krystalu magnetické látky majícího dostatečně velké rozměry se při podrobném pohledu ukazuje, že v něm existují spontánně magneticky uspořádané oblasti zvané magnetické domény. Směry spontánní magnetizace v různých doménách nejsou paralelní a výsledný magnetický moment krystalu může být i nulový, což je typické pro vzorek, který ještě nebyl vystaven působení dostatečně silného magnetického pole. Magnetické domény jsou vzájemně odděleny přechodovými oblastmi nazývanými doménové stěny. Vložíme-li takový vzorek do magnetického pole, dojde k jeho polarizaci (zmagnetování), a to dvěma různými procesy (viz Obr. 1). Jedním z nich je posun doménových stěn, druhým procesem je stáčení vektoru magnetizace do směru pole (rotační mechanismus). Posun doménových stěn zajišťuje zvětšení domén s energeticky výhodnější orientací spontánní magnetizace, tj. té, která má kladný průmět do směru vnějšího pole. Ochota doménových stěn posunout se souvisí sice s intrinsickými parametry látky, ale do velké míry je dána také poruchami v krystalické struktuře daného vzorku, což je hůře definovatelná závislost. Procesy magnetování nejsou plně vratné, takže při návratu do nulového pole zůstává vzorek částečně zmagnetován. Závislost magnetizace $\mathbf{M}$ na magnetickém poli o intenzitě $\mathbf{H}$ popisuje tzv. hysterezní smyčka. Významným parametrem hysterezní smyčky je koercitivní síla a remanentní magnetizace. Koercitivní silou se rozumí hodnota $\mathbf{H}$, při které je magnetizace nulová. Remanence znamená magnetizaci při nulovém $\mathbf{H}$.



Obr. 1. Schématické znázornění doménové struktury a magnetizačních procesů v mnohadoménovém vzorku.

Příčinou vzniku doménové struktury je snížení energie magnetostatického pole vytvářeného vzorkem. V energetické bilanci se však současně objeví zvýšení energie o hodnotu potřebnou na vytvoření doménových stěn (danou výměnnými interakcemi a magnetokrystalovou anizotropií), které způsobí, že vytvoření doménové struktury je energeticky výhodné jen pro vzorky překračující určité minimální rozměry.

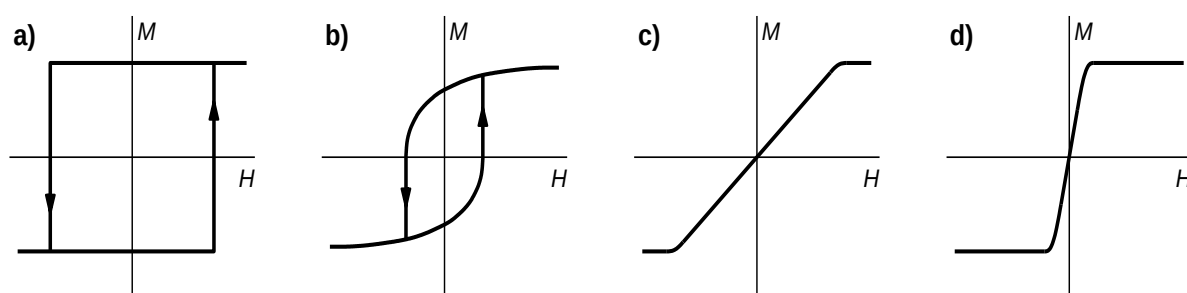
Nabízí se otázka, co se stane, jestliže budeme rozměry zkoumaného vzorku zmenšovat. Dostaneme se do situace, kdy přítomnost doménové struktury již nebude energeticky výhodná, a celý vzorek bude jedinou magnetickou doménou (jednodoménovou částicí). Kritické rozměry, při kterých k tomu dojde, závisí na parametrech dané látky, zejména na spontánní magnetizaci při dané teplotě, na parametrech výměnných interakcí a na magnetokrystalové anizotropii. Obvykle se udává kritický poloměr jednodoménové částice kulového tvaru. Typické hodnoty kritických poloměrů patří do mikronových, či spíše submikronových řádů. Magnetizační procesy v takovýchto částicích pak probíhají rotačními procesy, při kterých se vektory magnetizace v objemu částice stáčí koherentně (viz Obr. 2) nebo nekoherentně.



Obr. 2. Magnetování jednodoménové částice.

Hysterezní smyčky pro případ koherentní rotace magnetizace v částici kulového tvaru znázorňuje Obr. 3. Zobrazené grafy přísluší magnetování ve snadném směru (pravoúhlá hysterezní smyčka), ve směru kolmém na snadný směr (magnetizace je nasycena, tj. dosáhne

maximální hodnoty, až při relativně velkých polích) a ve směru 45° vůči snadnému směru pro jednodoménnou částici s jednoosou magnetokrystalovou anizotropií. Odpovídají situaci, kdy nejsou podstatné vzájemné magnetické interakce mezi částicemi. Pro velký počet neinteragujících jednodoménných částic náhodně orientovaných vůči poli je hysterezní smyčku možno zkonstruovat jako superpozici jednotlivých závislostí [3]. Za uvedených zjednodušujících podmínek (kulový tvar, koherentní rotace a zanedbatelné vzájemné interakce) je koercitivní síla dána přímo parametry energie magnetokrystalové anizotropie a velikostí M_s . Magnetokrystalová anizotropie a magnetizace ovšem může být jiná než u objemových vzorků obdobného složení. Magnetické vlastnosti mohou být ovlivněny tím, že relativně více atomů se nachází v blízkosti povrchu. Příprava malých částic navíc nemusí vést ke srovnatelně dokonalému (bezchybnému) uspořádání atomů. Svou roli při magnetování může hrát i tvarová anizotropie částic a další vlivy, které jsme v uvedeném zjednodušení neuvažovali.



Obr. 3. Hysterezní smyčky jednodoménné částice kulového tvaru s jednoosou anizotropií, Úhel mezi snadným směrem a směrem pole $0^\circ \dots a$, $45^\circ \dots b$, $90^\circ \dots c$. Magnetování superparamagnetické částice $\dots d$.

S procesem magnetování je spojena přeměna energie magnetického pole na tepelnou (disipace). Lze odvodit vztah, který říká, že energie disipovaná během magnetizačního cyklu je úměrná ploše hysterezní smyčky.

U magnetických částic velmi malých rozměrů (částice o rozměrech jednotek a desítek nanometrů, tj. nanočástice) se pozoruje jev nazývaný superparamagnetismus. Vlivem interních tepelných fluktuací magnetický moment částice totiž nezachovává časově stabilní orientaci. Částice se pak chová podobně jako magnetický moment atomu v paramagnetické látce, ovšem s tím rozdílem, že její magnetický moment je o několik řádů větší - odtud pojmenování superparamagnetická částice. Jinými slovy, v čase středovaná hodnota magnetického momentu superparamagnetické částice v nulovém vnějším poli je nulová, avšak již slabé vnější pole u ní vyvolá velký magnetický moment.

Jednoduchý popis superparamagnetismu vypracovaný v [4] nebo [5] předpokládá energetickou bariéru ΔE mezi dvěma orientacemi magnetizace částice s jednoosou magnetokrystalovou anizotropií. Relaxační čas τ charakterizující setrvání magnetizace v dané orientaci je dán výrazem Arrheniova typu $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$, kde k je Boltzmanova konstanta, T teplota a τ_0 pre-exponenciální koeficient nezávislý na teplotě, ale závislý na parametrech nanočástice (např. na jejím rozměru). Pro určitý sledovaný děj nebo experiment charakterizovaný dobou trvání τ_m má význam takzvaná blokovácí teplota T_B : pro teploty $T < T_B$ se částice chová jako fero- nebo ferimagnetická, zatímco při $T > T_B$ se projevuje podobně jako superparamagnetická a magnetizace částice v závislosti na magnetickém poli pak nevykazuje hysterezi.

Z uvedeného výkladu je zřejmé, že k dosažení jednotných vlastností je třeba co možná nejlepší uniformita nejen složení a atomové struktury magnetických částic použitých v dané aplikaci, ale i jejich jednotná velikost a tvar (monodisperzní částice).

2.3. Silové účinky vnějšího magnetického pole

Je všeobecně známo, že dva magnety se přitahují opačnými póly a odpuzují, jsou-li k sobě orientovány souhlasnými póly, a také že magnet, který se může volně otočit i posunout, je v blízkosti druhého magnetu k němu přitažen. Méně známým faktem je, že síla $\mathbf{F}$, která působí na magnetický dipól $\mathbf{m}$ (ať už indukovaný vnějším polem, nebo permanentní) umístěný ve vnějším statickém magnetickém poli $\mathbf{H}$ je nenulová pouze v případě, že toto pole není homogenní. Je popsána fyzikálním vztahem $\mathbf{F} = \nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{H})$. Z uvedeného vztahu je možno usoudit na to, že diamagnetická částice bude vtahována do míst s nižšími hodnotami H , neboť pro ni je $\mathbf{m}$ antiparalelní k $\mathbf{H}$, zatímco síla působící na paramagnetickou nebo superparamagnetickou částici ji bude směřovat do místa s vyšším H . Z opačného pohledu: paramagnetické nebo superparamagnetické částici nacházející se v magnetickém poli bude zmíněná síla bránit v pohybu směrem mimo toto pole. Magnetické pole tedy může sloužit k transportu částice a k jejímu udržení (deponování) v určitém místě.

Uveďme ještě pro úplnost fyzikální vztah popisující moment sil $\mathbf{D}$, který působí na magnetický dipól $\mathbf{m}$ v magnetickém poli $\mathbf{H}$. Moment sil může být od nuly různý

i v homogenním magnetickém poli a je dán vektorovým součinem: $\mathbf{D} = \mathbf{m} \times \mathbf{H}$. Tento vztah je podstatný zejména pro permanentní magnetický dipól.

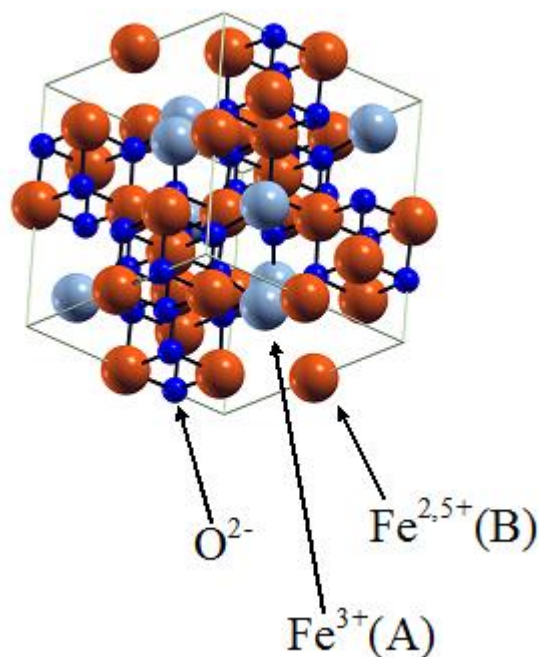
Posledním důležitým vztahem je výraz pro energii E magnetického dipólu ve vnějším poli: $E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}$ pro permanentní dipól, $E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}/2$ pro dipól indukovaný v paramagnetické částici. Minimální energii v obou případech odpovídá antiparalelní orientace magnetického dipólu vůči směru intenzity magnetického pole.

3. Vhodné magnetické materiály pro biomedicínské aplikace

Nejčastěji zkoumanými a využívanými magnetickými materiály pro biomedicínské aplikace jsou ferity - oxidy železa a příbuzné sloučeniny. Je to především magnetit (Fe_3O_4) a maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Magnetit je jednou z nejstarších lidstvu známých a využívaných magnetických látek, a i v současnosti je stále středem zájmu fyzikálního výzkumu. Patří ke skupině látek nazývaných podle své krystalické struktury spinely. Jeho struktura je za obvyklých teplot kubická. Krystalová elementární buňka (tj. základní strukturní jednotka, jejímž translačním opakováním je možno popsat krystal), viz Obr. 4, se skládá z atomů odpovídajících osmi uvedeným vzorcům. Krystalovou strukturu magnetitu si můžeme představit jako na sebe vrstvené roviny s těsným uspořádáním atomů kyslíku, přičemž některé z dutin vytvořených mezi kyslíkovými atomy jsou pravidelným způsobem obsazeny ionty železa. Dvě třetiny iontů železa jsou umístěny v krystalografických pozicích B, obklopených šesti ionty kyslíku tvořících rohy osmistěnu, zbývající třetina je v pozicích A, kde sousední kyslíkové ionty leží v rozích tetraedru. Magnetické momenty iontů železa v B jsou antiparalelně orientovány vůči momentům v A. Ionty železa tak vytvářejí dvě neekvivalentní magnetické podmříže a magnetit patří k ferimagnetickým látkám. Kritická teplota objemových vzorků je vysoká, $T_c \sim 580^\circ\text{C}$.

Maghemit je oproti magnetitu daleko hůře definovaná látka. Jeho krystalovou strukturu si můžeme představit podobně jako u magnetitu jako těsné uspořádání kyslíkových rovin, v němž dutiny obsazují ionty železa, avšak z oktaedrických pozic B je obsazena menší část. Tento rozdíl vystihuje zkratkový chemický vzorec ve tvaru $(\text{Fe}_1)_\text{A}[\text{Fe}_{5/3}]_\text{B}\text{O}_4$ pro maghemit oproti magnetitovému $(\text{Fe}_1)_\text{A}[\text{Fe}_3]_\text{B}\text{O}_4$, kde indexy za závorkami označují pozici Fe. Jinými slovy, maghemit se podobá magnetitu s mnoha vakancemi v pozicích B. Jsou-li tyto vakance rozmístěny náhodně, magnetit má navenek kubickou symetrii. Pravidelné rozmístění vakancí může krystalovou symetrii snížit. Valence kationtů železa v obou podmřížích stechiometrického maghemitu je 3+. Maghemit je termodynamicky nestabilní struktura.



Obr. 4. Elementární krystalová buňka magnetitu.

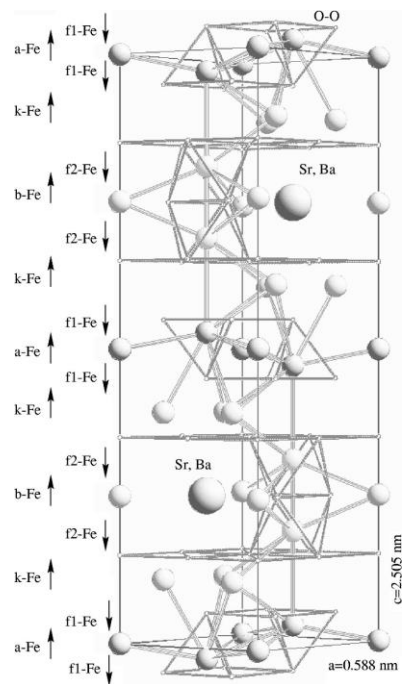
Naproti tomu oxid železa nazývaný hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) stejného chemického složení jako maghemit je látka s odlišnou krystalovou i magnetickou strukturou. Uspořádání magnetických momentů v hematitu vede jen k velmi malé spontánní magnetizaci nad teplotou Morinova přechodu $T_M \sim -10^\circ\text{C}$ a pod touto teplotou je hematit dokonce antiferomagnetický. Bývá proto spíše nežádoucím doprovodným artefaktem chemických příprav.

Z ostatních feritů lze zmínit např. kobaltnatý ferit spinelové struktury CoFe_2O_4 [6], hexagonální ferit magnetoplumbitové struktury $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [7] a také kompozitní, vícefázové materiály kombinující magnetické vlastnosti jednotlivých složek [8].

Struktura Sr-hexaferitu typu M (= magnetoplumbitová) je stejná jako u jiných příbuzných hexaferitů, kde kationty Sr^{2+} mohou být nahrazeny kationty jiných prvků, jako je barium (Ba^{2+}) nebo olovo (Pb^{2+}). Kationty železa Fe^{3+} jsou rozmístěny v pěti krystalograficky neekvivalentních pozicích, z toho tři pozice jsou oktaedrické (2a, $4f_2$, 12k), jedna tetraedrická ($4f_1$) a jedna bipyramidální (2b), viz Obr. 5. Někdy se používá označení $4f_{\text{IV}}$ namísto $4f_1$ a $4f_{\text{VI}}$ namísto $4f_2$. Těchto pět kationtových pozic tvoří pět magnetických podmříží.

Vedle feritových typů jsou zkoumány i sloučeniny jiných přechodových kovů, jako např. perovskity manganu v [9].

Podrobněji o magnetických nanočásticích a jejich syntéze viz např. [10, 11] nebo [12].



Obr. 5. Krystalová a magnetická struktura hexaferitu [13].

4. Nanočástice v živém organismu

Aby bylo možné magnetické nanočástice aplikovat *in vivo*, je třeba jejich povrch upravit organickými látkami. Přitom je nutné splnit následující základní kritéria: je třeba dodržet v biologických suspenzích nanočástic hodnoty pH okolo 7,4, poskytnout funkční skupiny na povrchu nanočástic a zabránit okamžitému vychytání retikuloendoteliálním systémem. Nanočástice mohou být popsány mnoha fyzikálně chemickými vlastnostmi, avšak pro použití v *in vivo* aplikacích jsou vedle toxicity nejdůležitějšími velikost částic, povrchové napětí a schopnost absorpce proteinů.

Velikost částic je udávána jako celkový průměr magnetického anorganického jádra a jeho obalu. Vhodná velikost částic se v tomto způsobu využití odvozuje podle schopnosti jejich průchodu kapilárami. Nejmenší možný průměr kapiláry je 4 μm , a proto by v biologických *in vivo* aplikacích částice neměla být větší než dané 4 μm , v takovém případě by totiž mohla způsobit plicní embolii. Po intravenózním podání částic organismus rozpozná tyto látky jako jemu cizí a odstraňuje je pomocí makrofágů. Částice menší než uvedené kritérium 4 μm jsou obvykle vychytány buňkami retikuloendoteliálního systému (RES), a to hlavně v játrech (60 – 90 %) a slezině (3 – 10 %). Pokud jsou částice větší než 200 nm, jsou zachyceny v žilních dutinách sleziny, částice do 100 nm budou fagocytovány jaterními buňkami. Jestliže jsou intravenózně aplikovány částice v rozmezí 30 – 100 nm, pak ty větší budou odstraněny z krevního řečiště mnohem rychleji než částice menší, protože jejich velikost zvyšuje aktivitu fagocytů.

Z uvedeného vyplývá, že v závislosti na velikosti částic můžeme jejich absorpci rozdělit na fagocytózu (absorpce všech částic) a na pinocytózu (absorpce částic <150 nm). Velké částice budou odstraněny jen buňkami, které jsou schopny fagocytózy, zatímco malé částice mohou být odstraněny všemi typy buněk pomocí pinocytózy [14].

Za fyziologických podmínek částice větší než 10 nm nemůže proniknout endotelem; tato skutečnost se však mění při patologických stavech (zánět, nádor), kdy jsou endotelovou bariérou schopny projít částice i o velikosti 700 nm. Právě tuto anomálii lze využít při diagnostice a léčení nádorových onemocnění [14].

Další vlastností, která ovlivňuje proces odbourávání částic z organismu, je jejich povrchové napětí. S jeho zvyšováním se současně zvyšuje i fagocytóza, nezávisle na znaménku

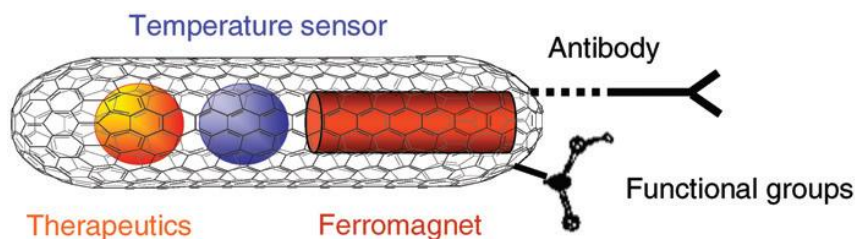
elektrického náboje. Z této skutečnosti vyplývá závěr, že čím větší povrchové napětí má částice, tím menší je její životnost v oběhovém systému [14].

Po intravenózním vstříknutí částic okamžitě nastává interakce s plazmatickými proteiny a jejich absorpce na povrch částic, která se nazývá opsonizace. Absorbující proteinové složky hrají důležitou roli v distribuci, odbourávání a vylučování nanočástic. Množství absorbujících proteinů je založeno na velikosti částic, povrchovém napětí a hydrofobičnosti povrchu vzorku. Se zvyšující se velikostí, napětím a hydrofobičností částic se kapacita absorbujících proteinů zvyšuje. Proteiny, které podporují fagocytózu, se nazývají opsoniny (imunoglobulin G, komplement), a ty, které jí naopak inhibují, se nazývají dysopsoniny. Opsoniny a dysopsoniny, stejně jako ostatní neaktivní proteiny krevní plasmy, jsou zodpovědné za chování nanočástic *in vivo* [14].

5. Magnetická hypertermie

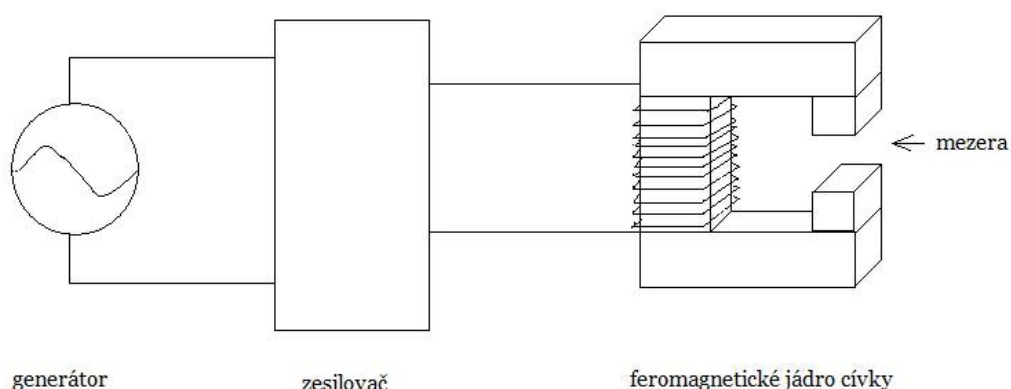
Použití hypertermie v obecném smyslu na léčení tumorů je stará jako sama medicína – například už Hippocrates navrhl, že povrchy nádorů by mohly být vypáleny pomocí horkého železa. Moderní metody jsou ovšem založeny na sofistikovanějších postupech využívajících ke zničení nádoru teplo produkované např. bakteriálními toxiny nebo absorpcí energie elektromagnetického záření. Rozlišujeme dva druhy hypertermie. První je (mírná) hypertermie, mezi 41 – 46 °C, a stimuluje imunitní odpověď na nespecifickou imunoterapii nádorů, a termoablaci (více než 46 °C, do 56 °C) vedoucí k destrukci nádoru přímou buněčnou nekrózou, koagulací nebo karbonizací. Klinické studie ukázaly, že kombinace ozařování a hypertermie vede k terapeutickému zlepšení. Jediné možné vysvětlení je, že indukované teplo způsobuje selhávání opravných procesů DNA v nádorových buňkách po vystavení záření. [15].

Při magnetické hypertermii je třeba dopravit a zakotvit magnetické částice k tumoru a aplikovat na danou oblast střídavé magnetické pole. Jedna z možností pro dopravení magnetických látek do tumoru je použití uhlíkových nanotrubiček, které znázorňuje Obr. 6 a popisuje R. Klinger [16]. Schéma znázorňující základní technické prvky metody je ukázáno na Obr. 7. Střídavé magnetické pole použitých intenzit samo o sobě nepoškozuje zdravou tkáň. Nádorová tkáň je však vystavena teplu vyvolanému v magnetických nanočásticích, které vzniká při jejich přemagnetování v důsledku hysteretických ztrát. Množství vyvolaného tepla závisí na parametrech střídavého magnetického pole (intenzita, frekvence, časový režim) a na povaze magnetického materiálu částic (spontánní, popřípadě nasycená magnetizace, tvar hysteretické smyčky, speciálně koercitivní síla H_c a remanence, a také teplotní závislosti uvedených charakteristik), které je proto třeba optimalizovat vhodnou velikostí částic, jejich chemickým a popřípadě i fázovým složením [17]. Časový průběh zvýšení teploty a dosažené teploty jsou navíc závislé na odvodu tepla, např. na chlazení krevního toku v místě nádoru.



Obr. 6. Skica naplněné uhlíkové nanotrubičky sloužící jako multi-funkční kontejner pro in vivo aplikace [16].

Důležitým požadavkem zůstává kontrola teploty - jejím úkolem je, aby se zamezilo poškození zdravých tkání přehříváním. Originálním řešením může být využití závislosti magnetických vlastností magnetického jádra nanočástice na teplotě. Vhodným parametrem, který je žádoucí optimalizovat chemickou přípravou, je kritická teplota T_c . Nad touto teplotou je spontánní magnetizace částice nulová, a tudíž částice již nepřemění hysterezními ztrátami při magnetizačních procesech energii na teplo. Nastavení Curieovy teploty jen těsně nad ošetřující teplotu by mohla být efektivní cesta ke kontrolování hypertermie [17].



Obr. 7. Schématické znázornění uspořádání pro magnetickou hypertermii. Střídavé magnetické pole v mezeře feromagnetického jádra vzniká průchodem střídavého elektrického proudu cívkou. Podle [15].

Nové možnosti přináší využití suspenzí superparamagnetických částic. Mechanismus, který vede k absorpci a ohřevu, je poněkud jiný. Pro detaily viz [18]. Popis účinku samotné hypertermie nebo kombinované s léky je možno najít v [19] a klinické aplikace magnetických nanočástic například pro multifonní glioblastom (zhoubný nádor mozku) a karcinom prostaty popisuje [20].

6. Magnetické částice v zobrazování jadernou magnetickou rezonancí (MRI)

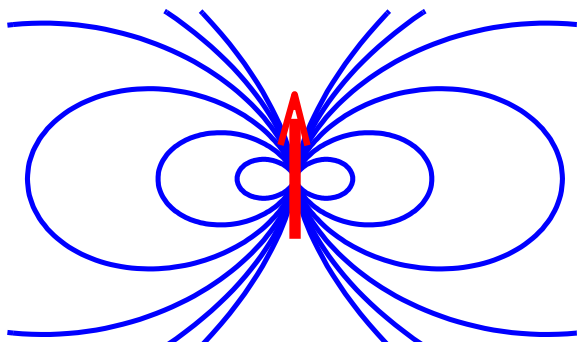
Jaderná magnetická rezonance je jev týkající se chování magnetických dipólů atomových jader v magnetických polích. Jádra s nenulovým magnetickým dipólovým momentem jsou gyromagnetickými částicemi, tj. částicemi, jejichž moment hybnosti (v případě atomových jader je to tzv. jaderný spin) a magnetický dipolární moment jsou si úměrné; konstanta úměrnosti γ se nazývá gyromagnetický poměr a je charakteristická pro daný izotop.

V aplikacích jaderné magnetické rezonance se obvykle sledují objekty obsahující velký soubor atomových jader téhož izotopu (v případě MRI jde většinou o jádra vodíku ^1H). Mluvíme potom o jaderné magnetizaci - fyzikální veličině dané součtem vektorů magnetických momentů jednotlivých jader. Magnetická pole působí na jadernou magnetizaci momentem sil představeném v odstavci 2.3. Ve statickém magnetickém poli je ve stavu termodynamické rovnováhy jaderná magnetizace rovnoběžná se směrem statického pole. K jejímu vychýlení může dojít působením střídavého magnetického pole o frekvenci blízké takzvané rezonanční frekvenci, určené součinem gyromagnetického poměru a velikosti magnetického pole. Po vypnutí střídavého pole koná vektor jaderné magnetizace precesní pohyb kolem směru statického pole (Larmorova precese) s frekvencí rovnou rezonanční frekvenci. Prvotním úkolem aplikací jaderné magnetické rezonance je detekovat tento pohyb a zjistit hodnoty rezonančních frekvencí. Vektor jaderné magnetizace se ovšem postupně vrací do své rovnovážné polohy. K tomu vedou relaxační procesy označované jako podélná a příčná relaxace podle toho, zda se jedná o změnu složky jaderné magnetizace rovnoběžné se statickým polem nebo složky k němu kolmé.

Pro zobrazování magnetickou rezonancí se využívá toho, že rezonanční frekvence, a následně i úhel fáze získaný během precese magnetizace v určitém časovém intervalu, jsou závislé na velikosti 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. Zdůrazníme 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 vyvíjejí dodatečné magnetické pole (viz Obr. 8), 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.



Obr. 8. Indukční čáry magnetického pole magnetického dipólu.

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 [21].

7. Nukleární magnetická resonance (NMR)

7.1 Princip NMR

7.1.1 Magnetický moment jádra

Jaderným spinem $\vec{I}$ se nazývá vektorový součet orbitálních a spinových momentů jednotlivých nukleonů. Absolutní hodnota jaderného spinu $|\vec{I}|$ je dána kvantovým číslem jaderného spinu I (nabývající malých celých a poločíselných hodnot 0, 1/2, 1, 3/2, ...) podle vztahu

$$|\vec{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}. \quad (7.1)$$

Složka spinu ve směru osy z je dána magnetickým kvantovým číslem jaderného spinu m_I (mající hodnoty $-I, -I+1, \dots, I-1, I$)

$$I_z = \hbar m_I. \quad (7.2)$$

S jaderným spinem je přes gyromagnetický poměr γ spojen magnetický moment jádra

$$\hat{\vec{\mu}} = \gamma \hat{\vec{I}}. \quad (7.3)$$

Pro jeho z -ovou složku platí

$$\hat{\mu}_z = \gamma \hat{I}_z. \quad (7.4)$$

7.1.2 Interakce s magnetickým polem

Vložíme-li jádra do vnějšího magnetického pole, nastává interakce mezi jeho magnetickým momentem $\vec{\mu}$ a magnetickým polem B_0 . Hamiltonián má pak tvar

$$\hat{H}_0 = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}_0. \quad (7.5)$$

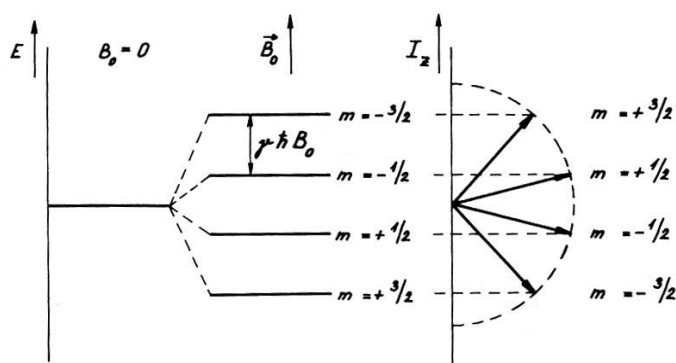
Zvolíme-li osu z ve směru magnetického pole, tj. $\vec{B}_0 = (0,0,B_0)$, tento výraz můžeme zjednodušit na tvar

$$\hat{H}_0 = -\gamma \hbar \hat{I}_z B_0, \quad (7.6)$$

kde vlastní hodnoty energie E_m jsou určeny hodnotami magnetického kvantového čísla $m_I = I, I - 1, \dots, -I$ vztahem

$$E_m = -\gamma \hbar m_I B_0, \quad (7.7)$$

Soustava $2I + 1$ vlastních hodnot energie představuje Zeemanův multiplet ekvidistantních hladin energie odpovídajících jednotlivým prostorovým orientacím magnetického momentu jádra. Zeemanův multiplet je znázorněn na Obr. 9.



Obr. 9. Zeemanův multiplet ($I = 3/2, \gamma > 0$) a příslušné prostorové orientace magnetického momentu. Podle [22].

7.1.3 Vliv radiofrekvenčního pole

Jestliže k vnějšímu statistickému magnetickému poli $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ přidáme ještě vnější radiofrekvenční (rf) magnetické pole $\vec{B}_1 = (B_1 \cos \omega_z t, B_1 \sin \omega_z t, 0)$, kde ω_z je jeho úhlová frekvence, dostaneme Hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \quad (7.8)$$

kde

$$\hat{H}_1 = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}_1 = -\gamma \cdot B_1 (\hat{I}_x \cos \omega_z t + \hat{I}_y \sin \omega_z t) = -\frac{\gamma B_1}{2} (\hat{I}^- e^{i\omega_z t} + \hat{I}^+ e^{-i\omega_z t}), \quad (7.9)$$

$\hat{I}^-$, $\hat{I}^+$ jsou snižovací a zvyšovací operátory. Jak je popsáno výše, radiofrekvenční pole může vyvolávat přechody mezi jednotlivými hladinami Zeemanova multipletu, viz. Obr. 9. V přiblížení časového poruchového počtu pro $B_1 \ll B_0$ je pravděpodobnost přechodu mezi stavy s kvantovými čísly m_I a m_I' úměrná maticovému elementu poruchy

$$P_{m_I', m_I} \sim |\langle m_I' | \hat{H}_1 | m_I \rangle|^2, \quad (7.10)$$

a z vlastností kreačních a anihilačních operátorů pak plyne, že jsou možné jen přechody mezi sousedními hladinami, $m_I' = m_I \pm 1$. Přechod mezi sousedními hladinami Zeemanova multipletu je spojen s absorpcí nebo emisí kvanta energie $|\Delta E| = \gamma \hbar B_0$. Toto kvantum energie lze pak zapsat jako $\Delta E = \hbar \omega_0$, tím získáme podmínku pro velikost rezonanční (Larmorovy) frekvence [23].

$$|\omega_0| = |\gamma B_0|. \quad (7.11)$$

7.1.4 Jaderná magnetizace

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

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{\mu}_i}{V}, \quad (7.12)$$

N udává počet jader v daném objemu.

Pravděpodobnost p_m obsazení hladin E_m Zeemanova multipletu příslušnému kvantovému číslu m je určena Boltzmannovým rozdělením

$$p_m = \frac{e^{-\frac{E_m}{k_B T}}}{\sum_{m'=-I}^I e^{-\frac{E_{m'}}{k_B T}}}, \quad (7.13)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta. S využitím tohoto vztahu lze určit rovnovážnou hodnotu jaderné magnetizace $\vec{M}_0 = (0, 0, M_0)$ ve vnějším magnetickém poli $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$

$$M_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{m=-I}^I m p_m = \frac{N \gamma \hbar}{V} \frac{\sum_{m=-I}^I m e^{-\frac{E_m}{k_B T}}}{\sum_{m=-I}^I e^{-\frac{E_m}{k_B T}}} = \frac{N \gamma \hbar}{V} I B_I \left(\frac{I \gamma \hbar B_0}{k_B T} \right). \quad (7.14)$$

kde $B_I(x)$ značí Brillouinovu funkci. Pro exponent výrazně menší než 1 výše popsany vztah přejde na tvar

$$M_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2}{V} \frac{I(I+1) B_0}{3 k_B T}. \quad (7.15)$$

Tento vztah odpovídá Curieovu zákonu.

7.1.5 Blochovy rovnice

Blochovy rovnice fenomenologicky popisují chování jaderné magnetizace $\vec{M}$ v kondenzované látce umístěné do vnějšího magnetického pole $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1(t)$ (přičemž $B_1 \ll B_0$, $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$, $\vec{B}_1 = (B_1 \cos \omega_z t, B_1 \sin \omega_z t, 0)$, ω_z je frekvence radiofrekvenčního pole). Blochovy rovnice mají tvar [21]:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (7.16)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (7.17)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad , \quad (7.18)$$

T_1 se nazývá spin-mřížková relaxační doba, T_2 spin-spinová relaxační doba a $\vec{M}_0(0, 0, M_0)$ je rovnovážná hodnota magnetizace v poli $\vec{B}_0$.

Pravou stranu Blochových rovnic můžeme rozdělit na dvě části. První člen vyjadřuje působení torzního momentu vnějšího pole na jadernou magnetizaci. Uvažujeme-li jen vnější magnetické 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 $\vec{B}_0$, v našem případě kolem osy z. Frekvence precese je určena Larmorovou frekvencí

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0. \quad (7.19)$$

Chceme-li uvážit i vliv radiofrekvenčního pole $\vec{B}_1$, je vhodné přejít do soustavy souřadnic rotující s frekvencí vnějšího radiofrekvenčního pole $\vec{\omega}_z$, čímž dojde v Blochových rovnicích k nahrazení časově závislého pole $\vec{B}$ v nových souřadnicích časově nezávislým efektivním polem.

$$\vec{B}_{ef} = \left(B_1, 0, B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma} \right). \quad (7.20)$$

V těchto rotujících souřadnicích koná magnetizace opět Larmorovu precesi, v tomto případě ale kolem efektivního pole $\vec{B}_{ef}$ s frekvencí $\vec{\omega}_1 = -\gamma \vec{B}_{ef}$.

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

$$\theta = \gamma B_1 \tau. \quad (7.21)$$

Je tedy možné pomocí radiofrekvenčního pulzu měnit délkou a intenzitou úhel Larmorovy precese.

Druhý člen na pravé straně Blochových rovnic popisuje návrat jaderné magnetizace do rovnováhy. Interakci jaderných spinů s mřížkou popisuje poslední člen Blochovy rovnice (7.18). 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 rovnic (7.16 a 7.17) popisují postupný zánik příčných složek jaderné magnetizace. Zánik je způsoben jednak návratem magnetizace do rovnovážného směru (do osy 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 nelze dosáhnout tak dokonalého magnetického pole. Ve skutečnosti se kvůli lokálním nehomogenitám magnetického pole $\vec{B}_0$ budou Larmorovy frekvence jaderných spinů lišit a vlivem rozfázování jejich precesního pohybu příčná složka magnetizace vymizí rychleji, její pokles se charakterizuje časovým parametrem T_2^* .

7.2 Pulsní sekvence

V současnosti se používají téměř výhradně pulsní metody NMR, metody při kterých je radiofrekvenční pole $\vec{B}_1(t)$ aplikováno na vzorek ve formě krátkých pulsů. Historicky starší jsou metody kontinuálních experimentů, kdy radiofrekvenční pole bylo přítomno trvale. Popíšeme dvě základní pulsní sekvence (signál volné precese-FID a spinové echo) a sekvenci CPMG. O délce jednotlivých pulsů budeme předpokládat, že jsou výrazně kratší než spin-mřížková a spin-spinová relaxační doba.

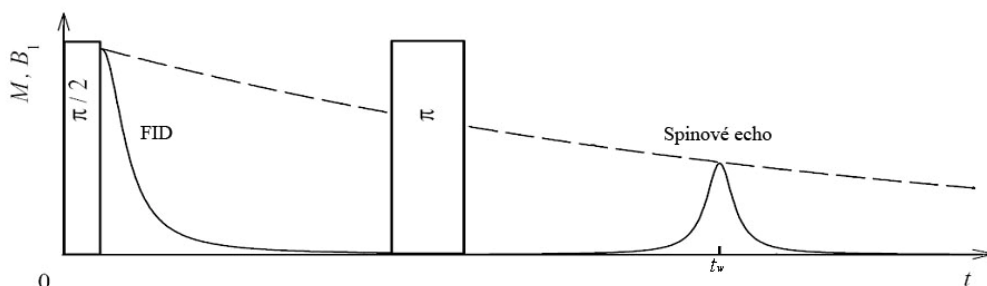
7.2.1 Signál volné precese (FID)

Pulsní sekvence pro měření signálu volné precese se stává z jediného radofrekvenčního pulsu o frekvenci rovné Larmorově frekvenci $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$. Doba τ trvání rf pulsu je dána vztahem $\gamma B_1 \tau = \frac{\pi}{2}$, po působení 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. Ve zcela homogenním poli $\vec{B}_0$ by amplituda A signálu volné precese klesala v čase t podle vztahu

$$A(t) \approx \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (7.22)$$

V praxi se ale kvůli nehomogenitám v magnetickém poli $\vec{B}_0$ majícím za následek pokles amplitudy signálu uplatní efektivní příčná relaxační doba T_2^* . Pak dostáváme výraz

$$A(t) \approx \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right). \quad (7.23)$$



Obr. 10. Signál volné precese (FID) a spinové echo. Podle [24].

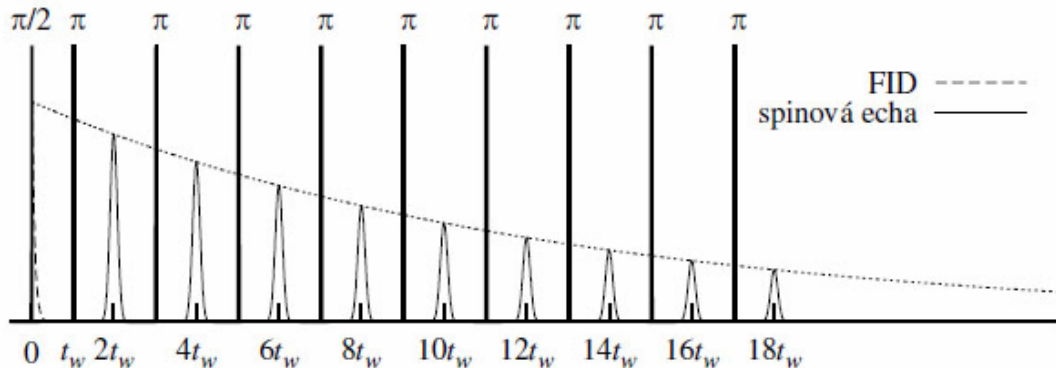
7.2.2 Spinové echo

Na vzorek působíme postupně dvěma pulsy. V předchozím případě jsme použili $\pi/2$ -puls, ale v tomto případě přidáme radiofrekvenční puls o frekvenci rovné Larmorově frekvenci a délce, která odpovídá stočení jaderné magnetizace o úhel π . Časový odstup t_w π -pulsu od $\pi/2$ -pulsu by měl být kratší než spin-spinová relaxační doba T_2 . Aplikací π -pulsu dojde k překlopení příčných složek jaderné magnetizace o úhel π kolem směru $\vec{B}_1$. Po uplynutí $2t_w$ dojde k opětovné shodě fází jednotlivých příspěvků k jaderné magnetizaci (účinek nehomogenity magnetického

pole bude v tomto okamžiku zrušen a vzorek jeví nenulovou makroskopickou příčnou magnetizací) a je možno znovu detekovat příčnou složku magnetizace jako signál spinového echa. Maximum amplitudy signálu spinového echa v tomto čase odpovídá vztahu (7.22).

7.2.3 Sekvence CPMG

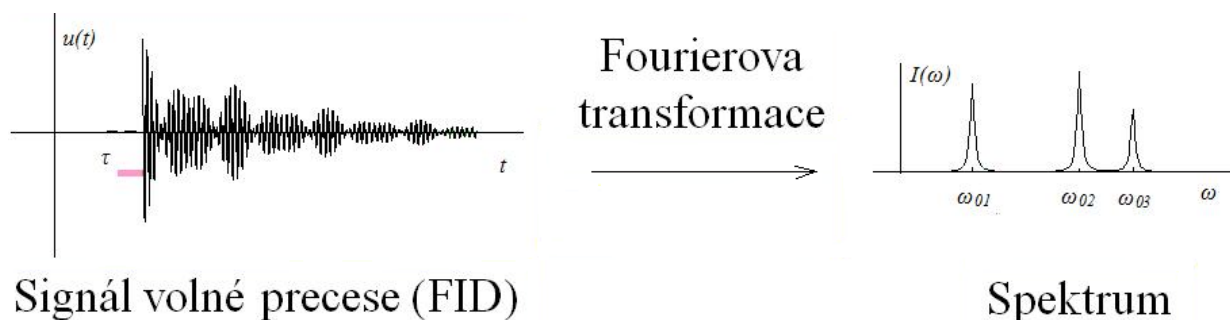
K pulsní sekvenci pro detekci signálu spinového echa je možné přidávat další π -pulsy při zachování časového odstavu $2t_w$ mezi sousedními π -pulsy. Mezi každou dvojicí nejbližších π -pulsů pak lze detekovat signál spinového echa, kde maximum amplitudy opět vychází ze vztahu (7.22). Tuto posloupnost nazýváme Carr-Purcellova sekvence. U této metody se musí dbát na velmi přesné nastavení délky π -pulsů, případné odchylky by způsobily po aplikaci π -pulsu vychýlení magnetizace z příčné roviny. Tato nevýhoda je odstraněna v Carr-Purcell-Meiboom-Gillově (CPMG) pulsní sekvenci. Ta vyžaduje u $\pi/2$ -pulsu posunutou fázi rf pole o $\pi/2$ vzhledem k fázi π -pulsů [25].



Obr. 11. Pulsní sekvence CPMG.

7.3 Spektrum NMR

Spektrum NMR zobrazuje rozdělení Larmorových frekvencí jaderných momentů ve vzorku. Pro získání tohoto spektra z pulsních metod je třeba změřenou časovou závislost intenzity detekovaného signálu (FID nebo spinové echo) převést na frekvenční závislost pomocí Fourierovy transformace, jak je schematicky znázorněno na Obr 12.



Obr. 12. Získání spektra pomocí Fourierovy transformace časové závislosti signálu volné precese.

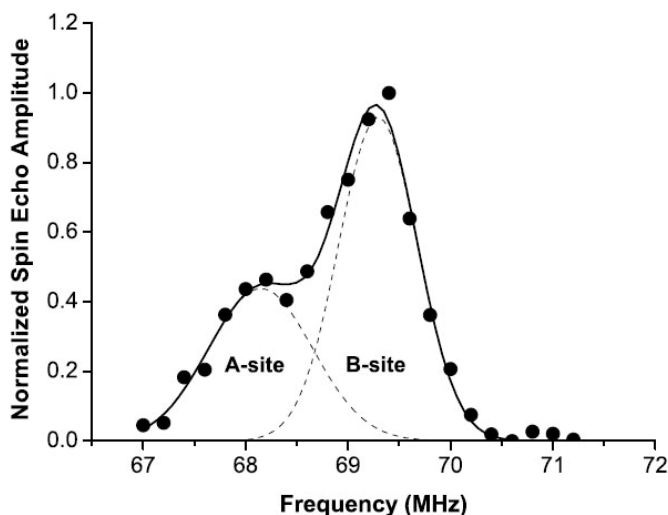
7.3.1 NMR spektrum magnetik

Jadernou magnetickou rezonanci v magneticky uspořádaných látkách odlišuje od rezonance v látkách nemagnetických několik vlastností [26]. Nejvýznamnější je přítomnost silného lokálního hyperjemného) pole na atomových jádrech, které může zastoupit vnější statické magnetické pole. V magnetikách je tak možno pozorovat rezonanci i bez přítomnosti statického vnějšího magnetického pole. Rezonanční frekvence odrážejí velikosti těchto lokálních polí, spektra jsou silně závislá na atomové, elektronové a magnetické struktuře měřené látky (a na teplotě). Dalším význačným rysem je efekt zesílení radiofrekvenčního pole, kdy působením vnějšího radiofrekvenčního magnetického pole na elektronovou magnetizaci vzniká radiofrekvenční složka lokálního pole, která může být až o několik řádů vyšší. Poměr mezi zesíleným a vnějším radiofrekvenčním polem se nazývá zesilovací faktor a jeho velikost závisí na měřené látce a na tom, zda se jedná o rezonanci jader iontů z magnetických domén nebo stěn.

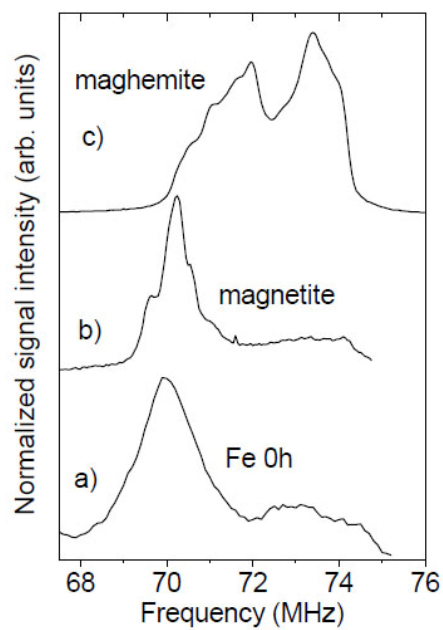
Spektra ^{57}Fe NMR změřená na maghemitových vzorcích jsou publikovaná zatím jen v několika málo pracích z poslední doby, viz např. [27-30]. Spektrum komerčně prodáváného maghemitu se submikronovými částicemi měřené při pokojové teplotě je zobrazeno na Obr. 13 a

spektrum při teplotě 4,2 K ve srovnání se spektrem nanočásticového magnetitu a spektrem oxidovaného povrchu kovového Fe je na Obr. 14c).

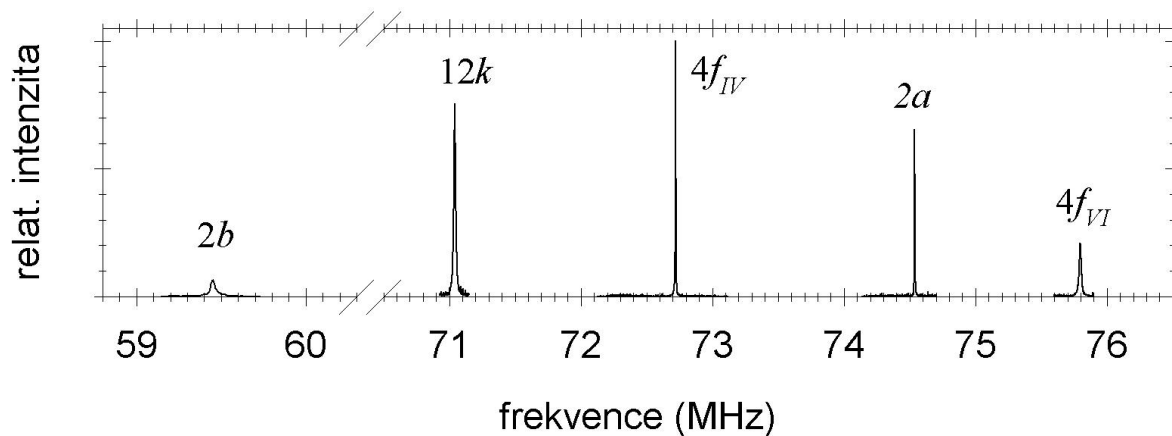
Spektra ^{57}Fe NMR v polykrystalických vzorcích barnatého hexaferitu typu M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), byla publikována poprvé v [31]. V pozdějších pracích byly sledovány závislosti spekter na směru magnetizace, viz např. [32] nebo vliv substitucí a záměny Ba za jiný atom, viz např. [33; 34]. Submikronové částice byly měřeny v [35]. Na Obr. 15 je zobrazeno spektrum monokrystalu $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ změřené při teplotě 4,2 K. V obrázku je vyznačeno přiřazení spektrálních čar jádrům iontů Fe^{3+} v jednotlivých krystalografických pozicích (podmřížích) hexaferitu. Spektrální čáry mají různou pološířku; jejich plochy (po korekcích) odpovídají relativní četnosti pozic. Podmínky excitace signálu byly zvoleny tak, aby byla pozorována rezonance jader iontů z magnetických domén.



Obr. 13. NMR spektrum maghemitu při pokojové teplotě [27].



Obr. 14. NMR spektra při 4,2 K oxidů železa a) vrstva oxidu na částicích Fe, b) magnetit, c) maghemit [30].



Obr. 15. ^{57}Fe NMR spektrum monokrystalu hexaferitu $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ při 4.2K [36].

8. Experimentální část

8.1. Vzorky

Diplomová práce se zabývá studiem kompozitních vzorků obsahujících nanokrystalický hexaferit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) a maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Tyto vzorky byly připraveny na Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR sol-gel metodou [8]. Výchozí suroviny byly dusičnan strontnatý ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), hydrát dusičnanu železitého ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), polyvinylalkohol (PVA) a diethylamin (DEA). Sušení gelu probíhalo ve vakuu při teplotě 112°C po dobu 3,5 hodiny. Kalcinace suchého gelu probíhala při teplotě 400°C po dobu 3 hodin s maximálním teplotním nárůstem $17^\circ\text{C}/\text{min}$. Seznam dodaných vzorků, parametry finálního ohřívání gelu v atmosféře kyslíku (teplota, čas), popis jejich složení a velikosti nanokrystalů jsou uvedeny v tabulce 8.1. Hematit (Fe_2O_3) a uhličitan strontnatý (SrCO_3) vznikají jako vedlejší produkty oxidace.

Tabulka 8.1. Seznam měřených vzorků. Velikost krystalů a fázové složení vzorků je určeno z rentgenogramu.

Č. vzorku	Teplota [$^\circ\text{C}$]	Čas [min]	Velikost krystalitů [nm]		Složení [%]			
					hexaferit	maghemit	hematit	SrCO_3
975.3	600	32	6 (hexaferit)	16 (maghemit)	6,3	79,7	3,3	10,7
975.1	600	67	15,3(hexaferit)	14 (maghemit)	11,9	77,2	5,6	5,3
975.5	600	190	32		41,2	47,1	10,1	1,7
990.3	700	22	(29-35)*		(79,5-76,4)*	0	(20,5-23,6)*	0
996.2	800	13	54		71,3	0	28,7	0
996.4	800	146	81		75,1	0	24,9	0
1028	500	180	11		0	96,9	0	3,1
1029	550	180	9		0	98,6	0	1,4

* U vzorku 990.3 nebyly dodány hodnoty o velikosti a složení, v tabulce jsou pro orientaci uvedeny hodnoty zjištěné u vzorků se stejnou teplotou kalcinace, ale rozdílnými časy (vlevo pro kratší čas, 10 min., a delší čas, 28 min.).

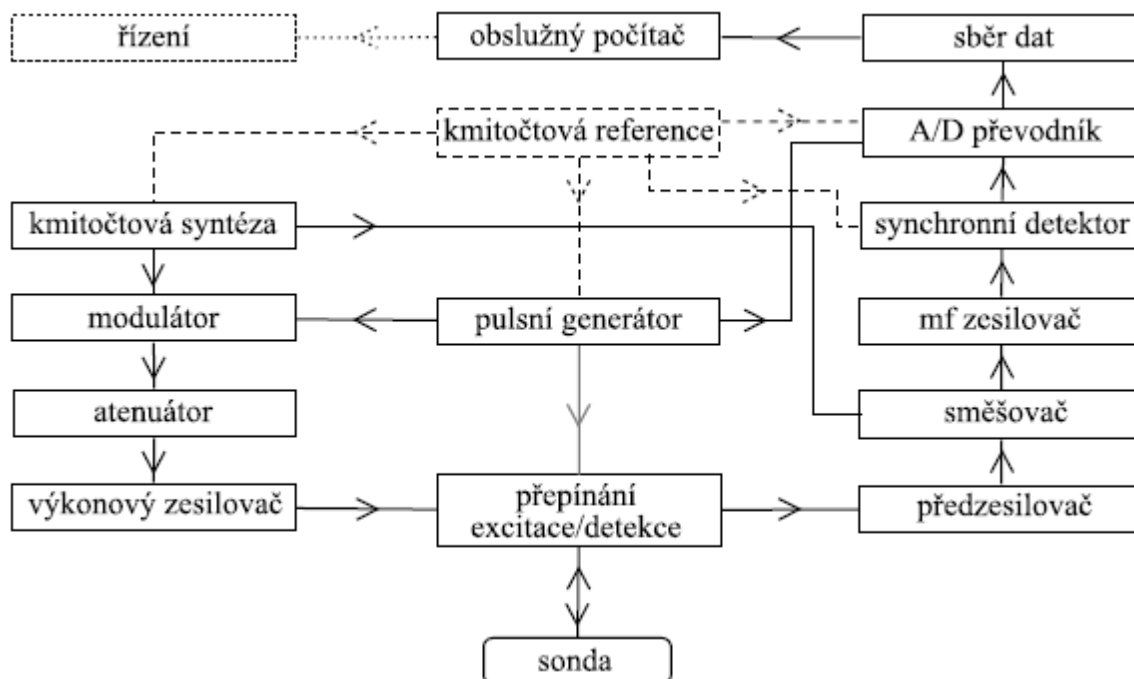
8.2. Spektrometr NMR

Obrázek 16 zobrazuje blokové schéma pulsního spektrometru NMR, který musí být schopen aplikovat podle zvolené pulsní sekvence radiofrekvenční pole na vzorek a následně 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, které v cívce vytváří proměnné magnetické pole, 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 přeladňovat rezonanční obvod při změnách excitační frekvence. Synchronizaci a délky budících 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 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. Signál je v poslední fázi přenesen do počítače.

V případě pulsní sekvence, která vyžaduje koherenci jednotlivých pulsů, a zejména pak pro realizaci 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. 16. Schéma pulsního spektrometru NMR.

8.3. Podmínky, parametry a měření spekter

Měření spekter ^{57}Fe NMR studovaných vzorků bylo prováděno na speciálně upravených systémech komerční řady spektrometrů Bruker Avance. Měřený vzorek (nanoprášek) byl nasypán do teflonové ampulky o vnitřním průměru 2 mm, vnějším průměru 3 mm a délce 20 mm. Kolem ampulky byla navinuta cívka z měděného drátu tak, aby stejnoměrně pokrývala celou délku ampule, a přitom vyhovovala svou indukčností sledovanému frekvenčnímu pásmu.

Při použití laděné sondy je cívka paralelně spojena s ladicím kondenzátorem, takže spolu tvoří elektrický rezonanční obvod, který se ladí na pracovní (excitační) frekvenci. Excitační pulsy jsou na tento rezonanční obvod přivedeny induktivní (popřípadě galvanickou) vazbou, zajišťující impedanční přizpůsobení. V případě magnetických vzorků je třeba tuto část přípravy experimentu pečlivě provést, a to pro každý vzorek, neboť optimální počet závitů i optimalizace vazby silně závisí na vlastnostech vzorku. Detekovaný signál je tím vyšší, čím je vyšší jakost Q rezonančního obvodu. Na druhé straně, při příliš vysokém Q , je-li rezonanční křivka obvodu příliš úzká, je užitečné připojit paralelně odpor vhodné velikosti, abychom předešli vlivu danému případným mírným rozladěním rezonančního obvodu během dlouhotrvajícího měření.

U neladěné sondy je cívka připojena k výstupu výkonového zesilovače a na druhém konci je obvykle přes odpor 50 Ohm uzemněna, přitom je (přes izolaci) obalena uzemněným měděným plechem.

Měření probíhala v nulovém vnějším magnetickém poli. Spektra byla měřena při teplotě 4,2 K, a to tak, že sonda NMR se vzorkem byla přímo ponořena v transportní héliové Dewarově nádobě s kapalným heliem.

Pro měření spekter jader ^{57}Fe jednotlivých vzorků byla použita pulsní sekvence CPMG. Vzhledem k velké šířce spekter bylo třeba měření provádět po krocích. Excitační frekvence se postupně měnila, přitom frekvenční kroky byly voleny v rozmezí 50 až 100 kHz. Pro každou excitační frekvenci byl zaznamenán časový průběh signálu (spinových ech), provedena koherentní sumace zvoleného počtu ech a vypočtena Fourierova transformace převádějící časovou závislost na frekvenční. Výsledné spektrum pak bylo vytvořeno buď jako obálka dílčích spekter (Fourierových transformací) získaných pro jednotlivé excitační frekvence (Obr. 12 vlevo) nebo byly přímo vyneseny hodnoty Fourierovy transformace při jednotlivých excitačních frekvencích (Obr. 12 vpravo).

Pro získání co nejkvalitnějšího spektra je důležité mít správně nastaveno několik parametrů, a to jak pro akvizici dat, tak pro jejich zpracování. Parametry pro správnou akvizici dat jsou klíčové, neboť špatné nastavení excitačních podmínek nelze napravit jinak nežli novým experimentem, a proto před samotným měřením spekter je třeba provést několik pomocných experimentů, které pomohou tyto parametry správně zvolit.

Pro optimální excitaci signálu je důležité, aby došlo ke stočení jaderné magnetizace o úhel co nejblíže k požadovaným hodnotám $\pi/2$ a π . Toho lze dosáhnout vhodnými délkami (τ) a amplitudami (B_1) pulzů radiofrekvenčního pole. Amplituda pulzů radiofrekvenčního pole je nastavována pomocí atenuátoru zvoleným útlumem, udávaným v dB (20 dB znamená o řád nižší amplitudu). Tyto hodnoty útlumu mají význam relativních změn pro danou cívku a vzorek, nikoliv absolutních velikostí rf polí.

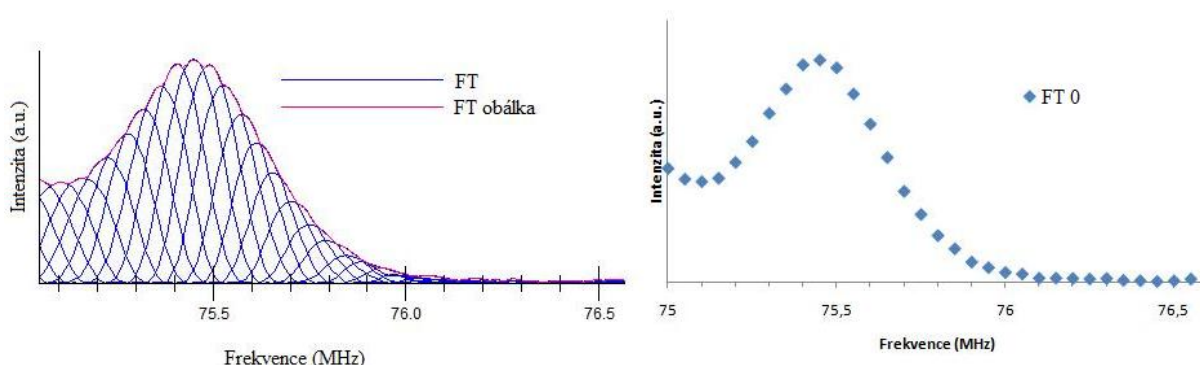
Dalším parametrem je opakovací doba, tj. doba mezi dvěma po sobě následujícími pulzními sériemi. Tato doba musí být dostatečně dlouhá vzhledem k podélné (spin-mřížkové) relaxační době T_1 , aby jaderná magnetizace byla schopna relaxovat zpět do rovnovážného směru a nenacházela se v nedefinovaném nerovnovážném stavu pro další sérii. Na druhé straně nelze volit opakovací dobu zbytečně dlouhou, protože celková doba měření je jí přímo úměrná.

Dále je potřeba přihlédnout k vlivu příčné relaxace. Příčná relaxační doba T_2 bývá u magneticky uspořádaných látek poměrně krátká. Je proto snaha volit co nejkratší časové odstupy mezi π pulzy, aby během série nedošlo k výraznému poklesu intenzity ech následkem příčné (spin-spinové) relaxace, avšak odstupy musí být natolik dlouhé, aby se do intervalů mezi pulsy vešlo celé spinové echo (změřené s požadovaným poměrem signál/šum).

Pro nejlepší zisk signálu je nutno nastavit zesílení v přijímací trase co nejvyšší, ale tak, aby signál byl v lineární oblasti charakteristiky (závislosti mezi vstupním a výstupním napětím) zesilovače.

Požadovaný poměr signál/šum se dosahuje volbou počtu opakování měření, přitom zlepšení je dáno odmocninou z počtu opakování. Měření v plně automatizovaném režimu, tj. s neladěnou sondou, byla prováděna s velkým počtem opakování, v tisících. Pro laděnou sondu stačí vzhledem k její vyšší citlivosti řádově menší počet opakování, avšak je třeba pro každou excitační frekvenci ručně ladit rezonanční obvod.

Podstatnými parametry pro zpracování změřených a uložených časových závislostí jsou zejména ty, které určují, která echa v pulsní sérii se budou zpracovávat (sčítat), a také počet bodů pro vstup a výstup algoritmu Fourierovy transformace. Výsledná spektra jsou zobrazována pomocí modulů Fourierovy transformace, což se používá u širokých spektrálních čar magnetických látek.



Obr. 17. Úsek spektra vzorku 990.3. Modré křivky (graf vlevo) ukazují Fourierovy transformace pro jednotlivé budící frekvence. Výsledné spektrum je v případě jemného kroku v excitačních frekvencích konstruováno jako obálka jednotlivých Fourierových transformací (znázorněno červenou křivkou). Pokud je frekvenční krok větší, je spektrum sestaveno tak, že je z každé křivky Fourierovy transformace použita hodnota při dané excitační frekvenci (graf vpravo).

8.4. Výsledky

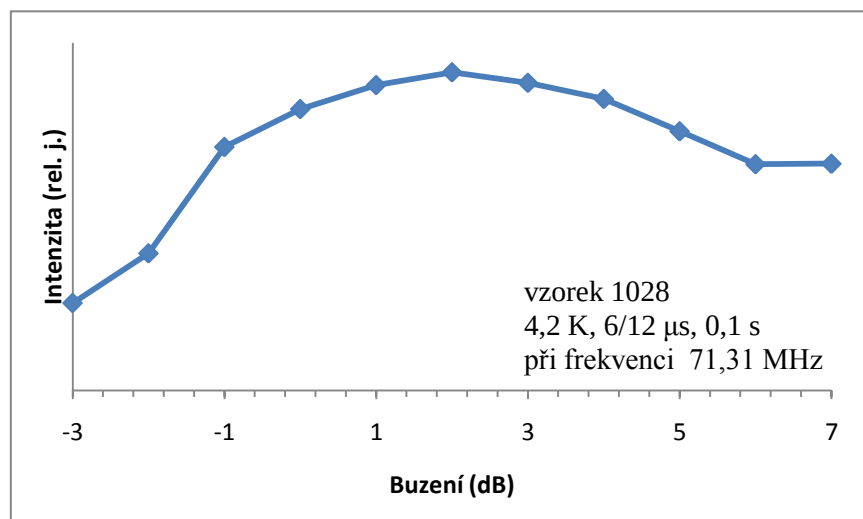
V této kapitole jsou uvedeny výsledky experimentů NMR na izotopu ^{57}Fe provedených na jednotlivých vzorcích při 4,2 K v nulovém vnějším statickém magnetickém poli. Zaměřili jsme se na detekci ferimagnetických komponent, tj. maghemitu (popřípadě magnetitu) a hexaferitu. Kapitola je rozdělena na jednotlivé paragrafy podle složení vzorků určeného z rentgenové difrakce, viz tabulku 8.1, s výjimkou vzorku 996.2, kterému je věnován samostatný odstavec.

Pro daný vzorek jsou zobrazeny jednak získané závislosti intenzity signálu na amplitudě rf pole a na době opakování pulsních sekvencí, kde je vynesena hodnota Fourierovy transformace na excitační frekvenci, a především spektra změřená při optimalizovaných excitačních parametrech. Nejdůležitější parametry jednotlivých experimentů jsou zapsány u popisků k obrázkům, některé další (délky pulsů, opakovací doba nebo útlum atenuátoru rf napětí v jednotkách dB, popřípadě pořadová čísla vyhodnocovaných ech) jsou uvedeny přímo v obrázcích. Spojovací čáry mezi experimentálními body slouží pouze pro vedení oka. Zobrazený frekvenční rozsah grafů spekter je (až na výjimky) volen jednotný pro usnadnění jejich srovnání.

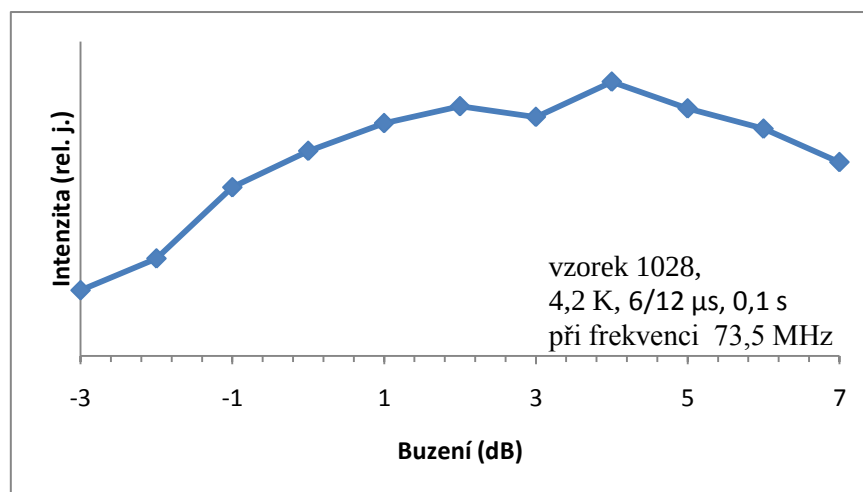
Vzorky 1028 a 1029 byly měřeny v širokopásmové (neladěné) sondě, ostatní měření byla provedena s laděnou sondou (rezonančním obvodem), viz odstavec 8.3.

8.4.1 Maghemitové vzorky

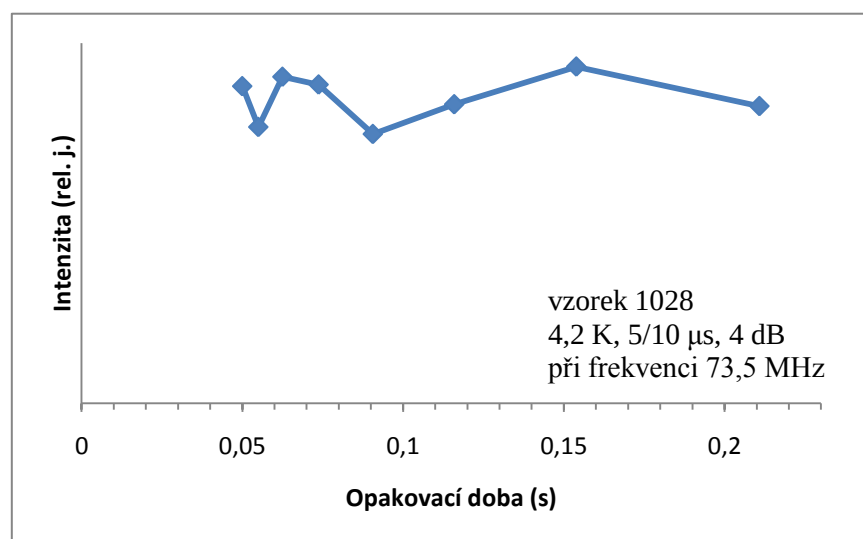
Vzorky 1028 a 1029 jsou prášky s předpokládaným převažujícím obsahem maghemitu, jak ukazuje tab. 8.1. Závislosti na amplitudě rf pole byly měřeny při frekvencích 71,31 a 73,5 MHz, které odpovídají maximálním intenzitám spektra maghemitu (Obr. 14c). V grafech těchto závislostí, zobrazených na Obr. 18 a 19, je na vodorovné ose vynesena útlum atenuátoru rf napětí v dB, tato osa je označena jako "buzení". Na Obr. 20 je znázorněna závislost signálu na opakovací době.



Obr. 18. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 1028 na amplitudě rf pole pro frekvenci 71,31 MHz, maximum signálu je při 2 dB.

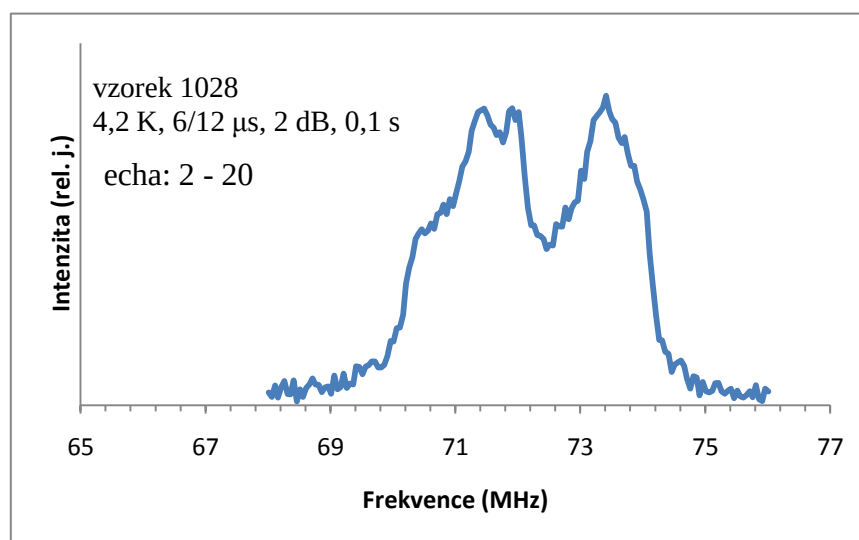


Obr. 19. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 1028 na amplitudě rf pole pro frekvenci 73,5 MHz maximum signálu je při 3-4 dB.

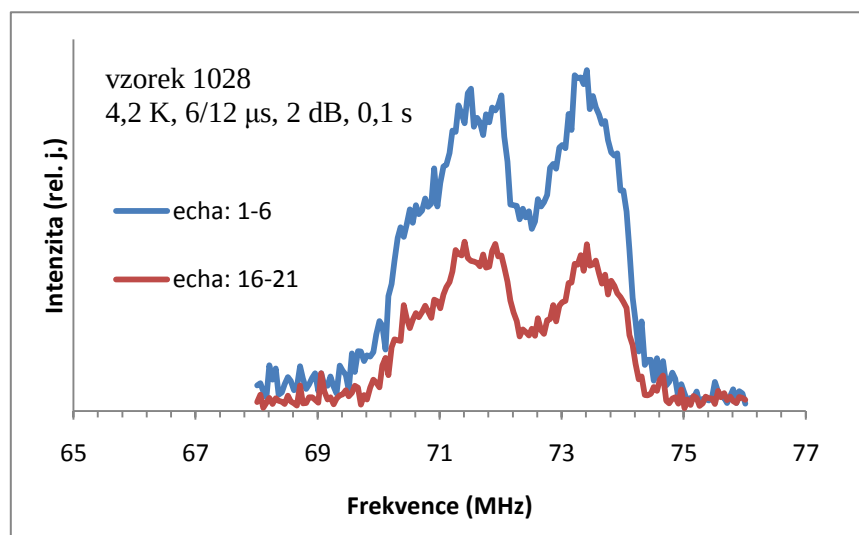


Obr. 20. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 1028 na opakovací době pro frekvenci 73,5 MHz.

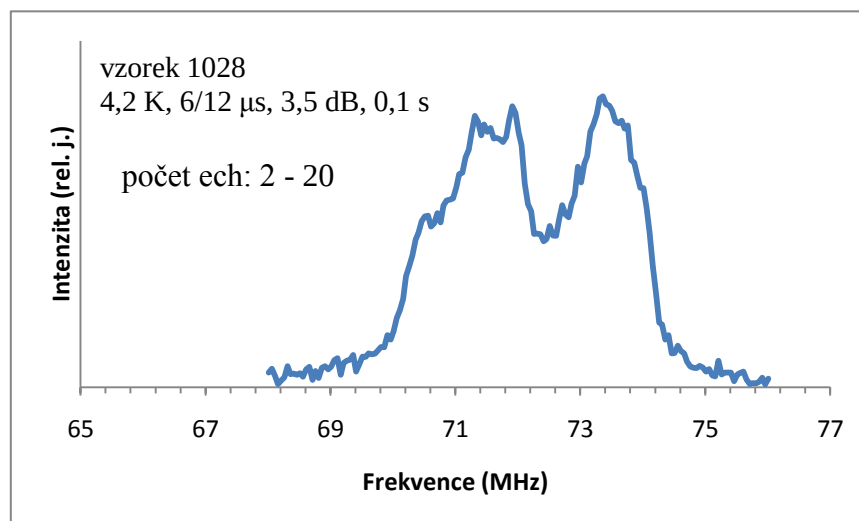
Z Obr. 18, 19 a 20 je zřejmé, že zobrazené křivky jsou v okolí maxim poměrně ploché a že pro měření spektra vzorku 1028 při zvolených délkách pulsů 5 μ s (1. puls) a 10 μ s (2. a další pulsy) jsou vhodné amplitudy rf pole dány útlumem atenuátoru ~ 2 dB a $\sim 3,5$ dB. Z Obr. 20 je vidět, že postačuje opakovací doba 0,1 s. Spektra změřená za těchto podmínek jsou zobrazená na Obr. 21 až 24.



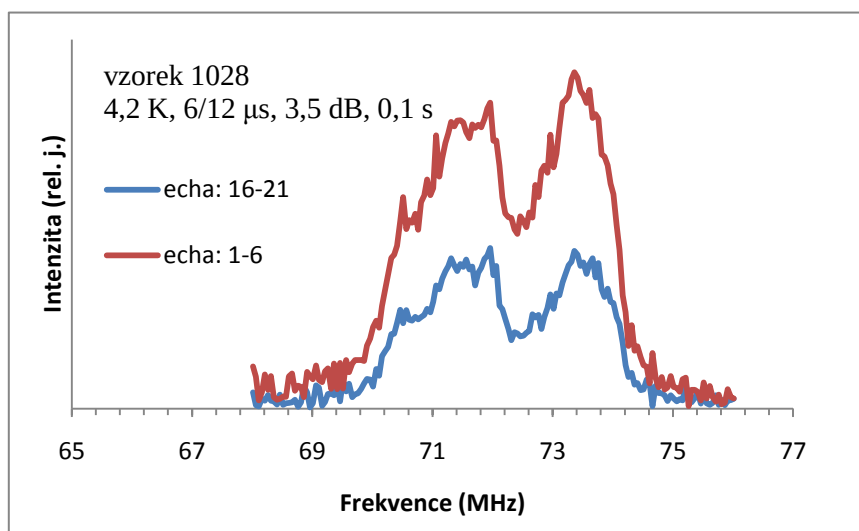
Obr. 21. NMR spektrum vzorku 1028 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 2 dB; vyhodnocována echa 2 – 20.



Obr. 22. NMR spektrum vzorku 1028 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 2 dB; vyhodnoceno pro dvě různé volby vstupujících skupin ech, viz údaje v obrázku.



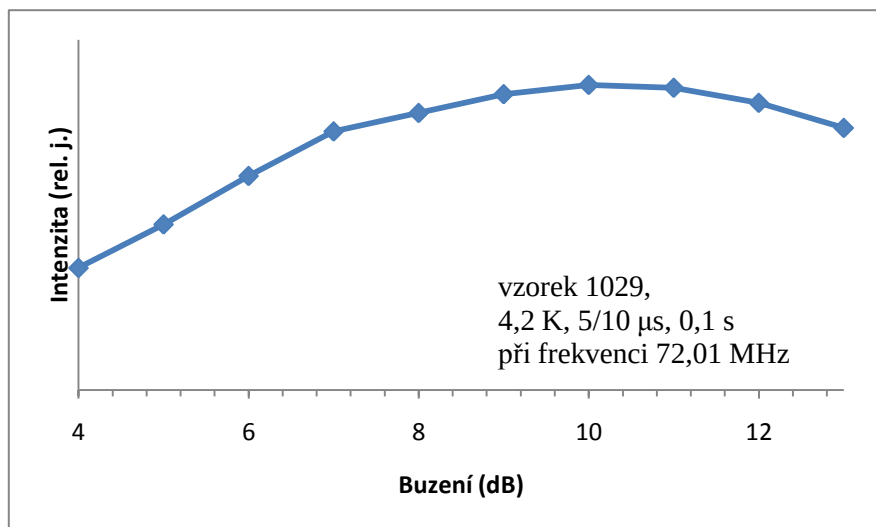
Obr. 23. NMR spektrum vzorku 1028 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 3,5 dB; vyhodnocována echa 2 – 20.



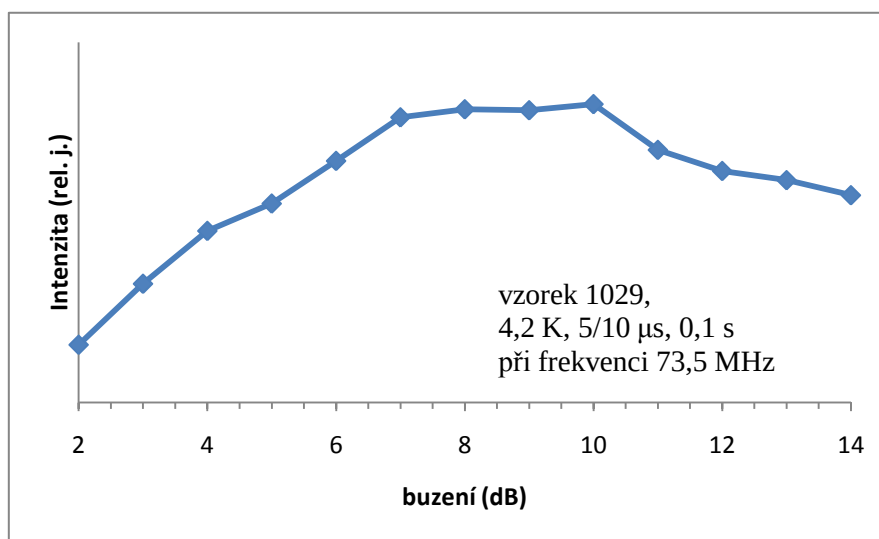
Obr. 24. NMR spektrum vzorku 1028 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 3,5 dB; vyhodnoceno pro dvě různé volby vstupujících skupin ech, viz údaje v obrázku.

Srovnání spekter vzorku 1028 na Obr. 21 (útlum atenuátoru 2 dB) a Obr. 23 (útlum atenuátoru 3,5 dB) ukazuje, že spektra změřená při těchto dvou hodnotách, plynoucích z vyhodnocení závislostí na Obr. 18 a 19, se výrazněji neliší. Na Obr. 22 a 24 je ověřeno, že intenzita spektra klesá se zvyšujícím se pořadím vyhodnocovaných ech, ale intenzita se snižuje přibližně rovnoměrně přes celé spektrum, takže samotný tvar spektra není významně závislý na tom, zda do vyhodnocení vstupovala spinová echa z počáteční části sekvence nebo echa s vyšším pořadovým číslem.

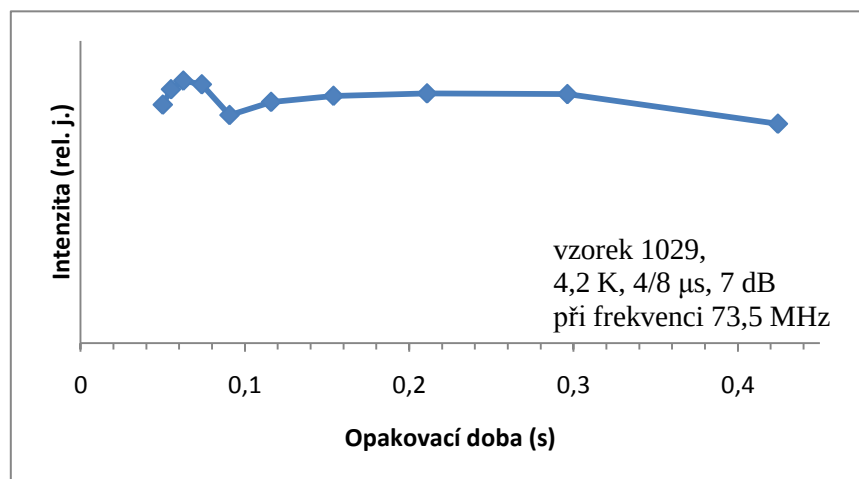
Obdobným způsobem byl měřen vzorek 1029. Na Obr. 25 a 26 jsou uvedeny grafy závislosti intenzity signálu NMR na amplitudě rf pole (útlum attenuátoru), na Obr. 27 je závislost na opakovací době.



Obr. 25. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 1029 na amplitudě rf pole pro frekvenci 72,01 MHz, maximum signálu je při útlumu ~10 dB.

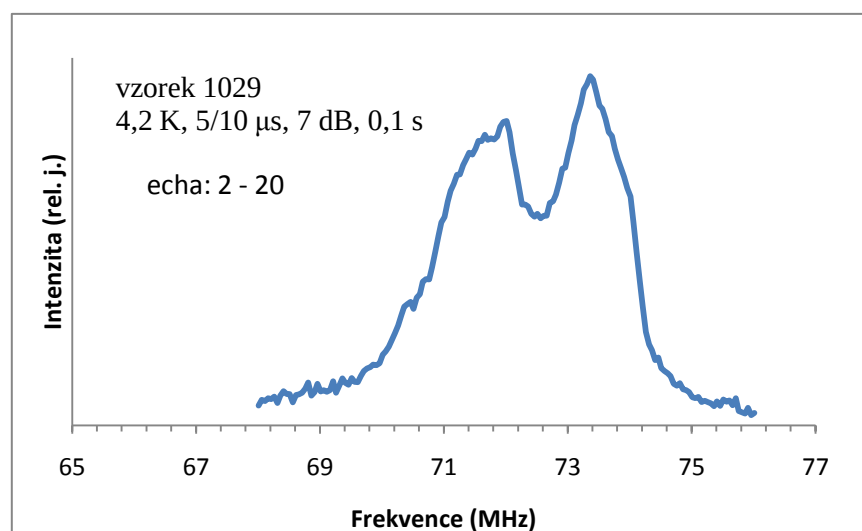


Obr. 26. Buzení u vzorku 1029 při frekvenci 73,5 MHz s maximální hodnotou ~7 dB.

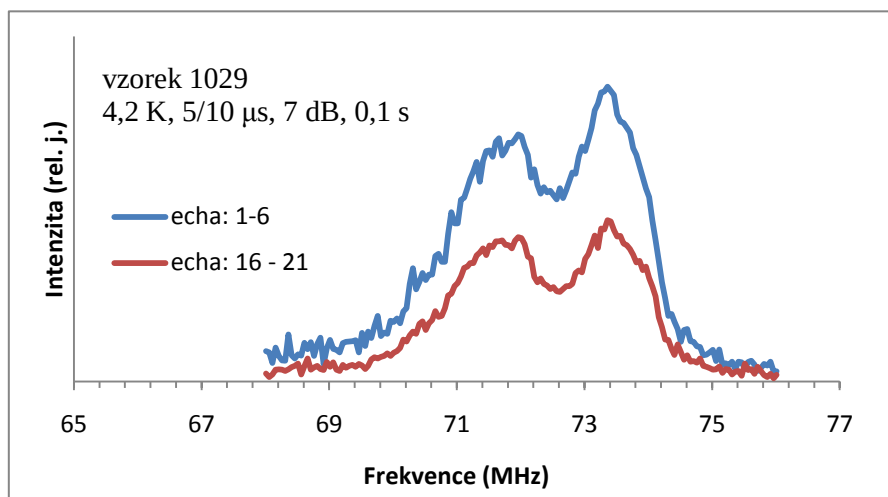


Obr. 27. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 1029 na opakovací době pro frekvenci 73,5 MHz.

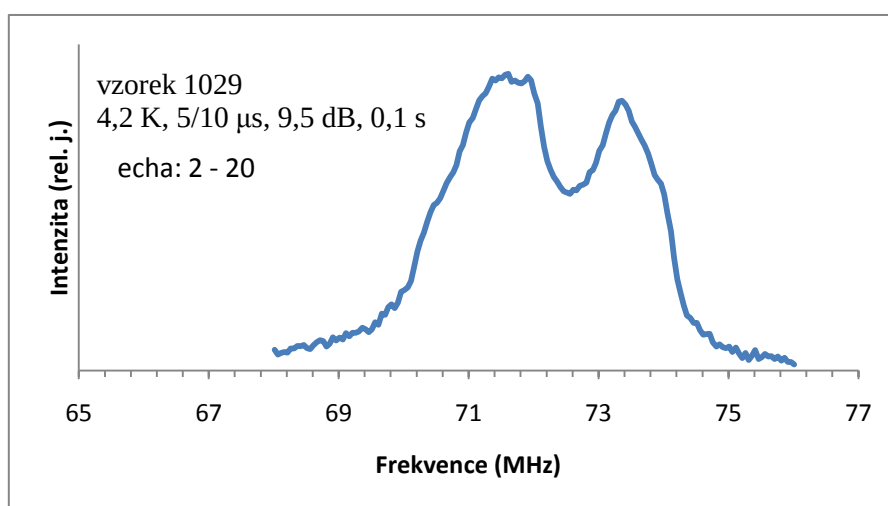
Z grafů na Obr. 25 a 26 pro vzorek 1029 plyne, že při zvolených délkách pulsů 5 μ s (1. puls) a 10 μ s (2. a další pulsy) jsou vhodné amplitudy rf pole dány útlumem atenuátoru v rozmezí ~7-10 dB, a z Obr. 27 je zřejmé, že postačuje opakovací doba 0,1 s. Spektra změřená za těchto podmínek jsou zobrazená na Obr. 28 až 31.



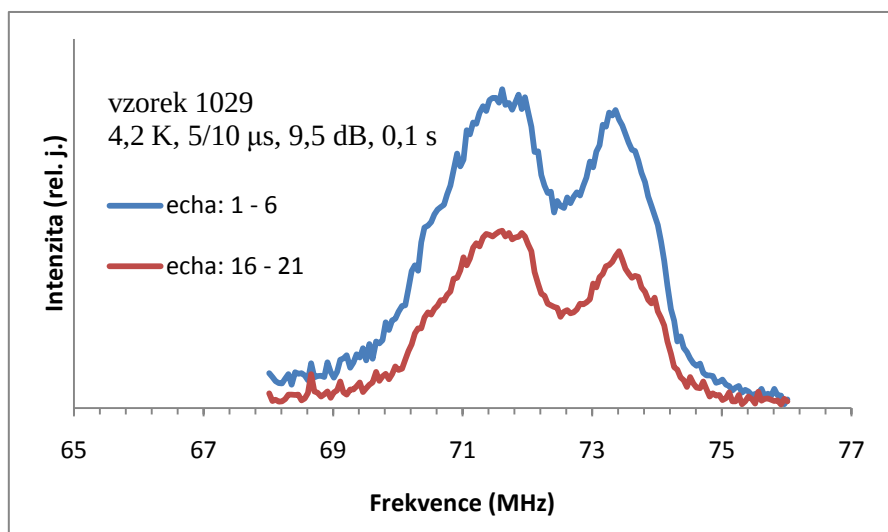
Obr. 28. NMR spektrum vzorku 1029 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 7 dB; vyhodnocována echa 2 – 20.



Obr. 29. NMR spektrum vzorku 1029 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 7 dB; vyhodnoceno pro dvě různé volby vstupujících skupin ech, viz údaje v obrázku.



Obr. 30. NMR spektrum vzorku 1029 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 9,5 dB; vyhodnocována echa 2 – 20.



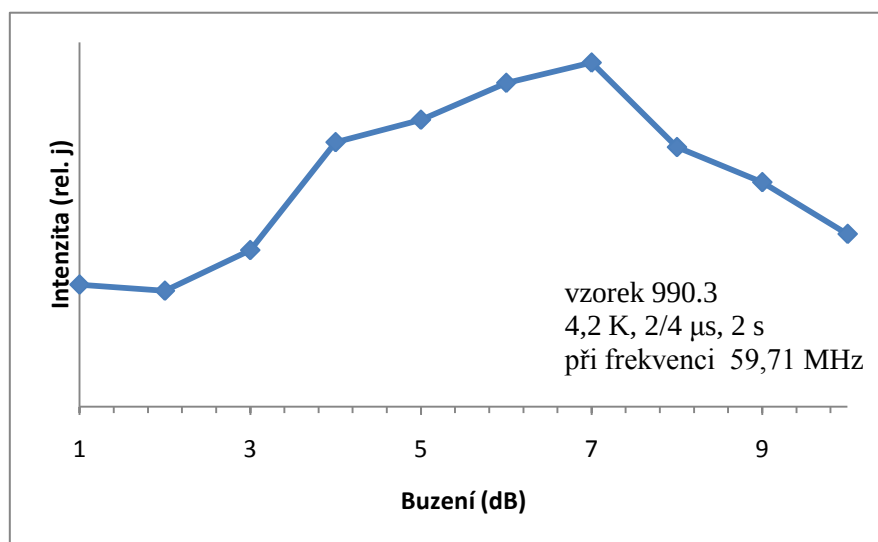
Obr. 31. NMR spektrum vzorku 1029 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 9,5 dB; vyhodnoceno pro dvě různé volby vstupujících skupin ech, viz údaje v obrázku.

Srovnání spekter vzorku 1029 na Obr. 28 (útlum attenuátoru 7 dB) a Obr. 30 (útlum 9,5 dB) ukazuje na poze malý rozdíl v intenzitách ve spektru. Na Obr. 29 a 31 je vidět že intenzita se snižuje přibližně rovnoměrně přes celé spektrum, použijí-li se echa s vyššími pořadovými čísly.

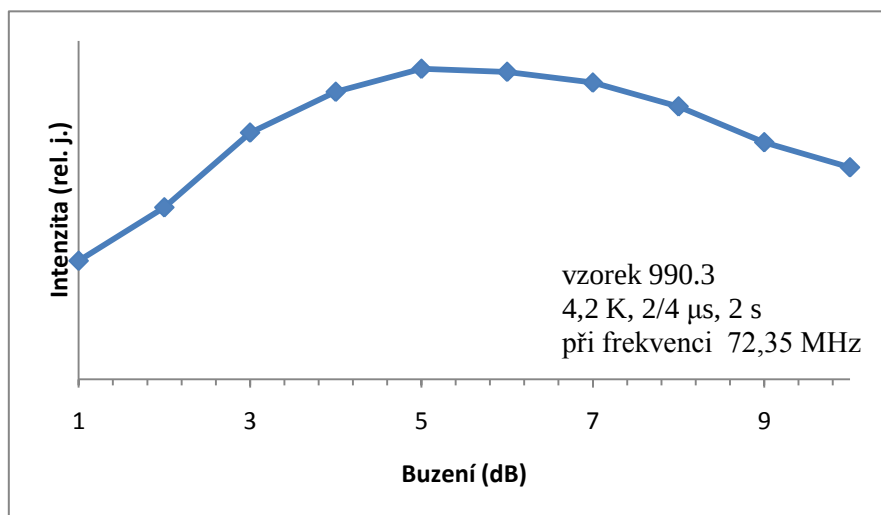
8.4.2 Vzorky s převažujícím obsahem hexaferitu

V tomto odstavci jsou uvedeny experimentální výsledky získané pro vzorky 990.3 a 996.4 vykazující podle údajů z rentgenové analýzy převažující obsah hexaferitu a žádný maghemit, viz tab. 8.1.

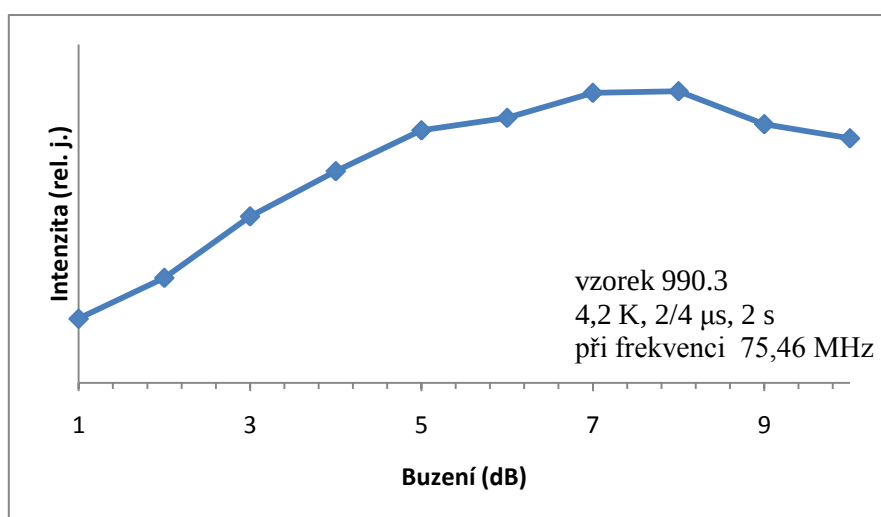
Závislosti na amplitudě rf pole změřené pro vzorek 990.3 při třech z frekvencí odpovídajících rezonanci v hexaferitech (59,71 MHz, 72,35 MHz a 75,46 MHz) jsou znázorněny na Obr. 32-34, závislost signálu na opakovací době je na Obr. 35.



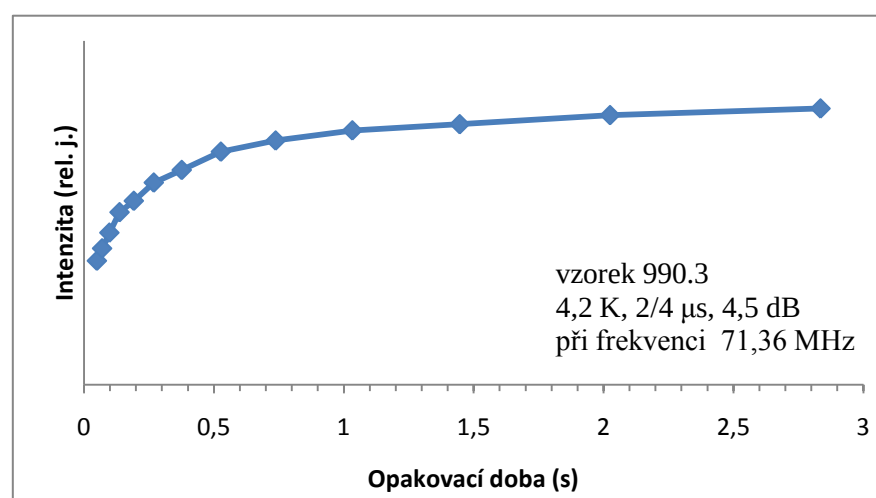
Obr. 32. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 960.3 na amplitudě rf pole pro frekvenci 59,71 MHz, maximum signálu je při útlumu ~6 dB.



Obr. 33. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 990.3 na amplitudě rf pole pro frekvenci 72,35 MHz, maximum signálu je při útlumu ~5 dB.

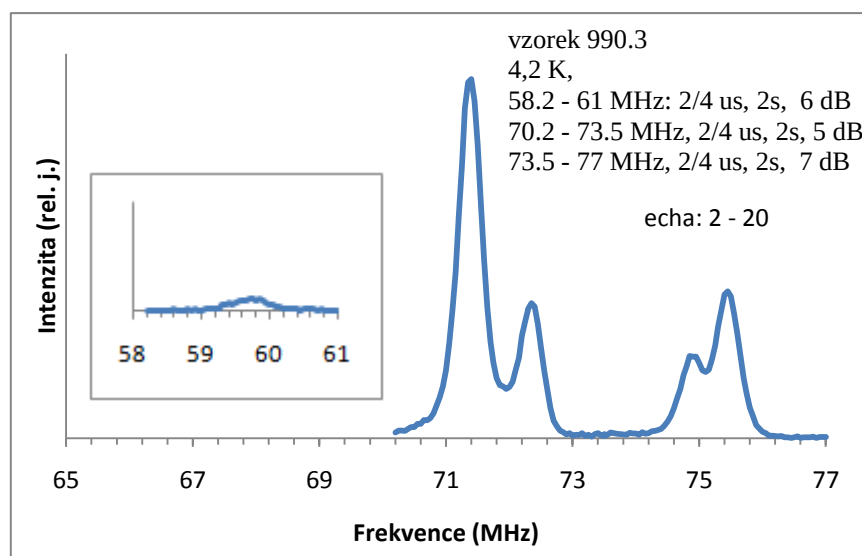


Obr. 34. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 990.3 na amplitudě rf pole pro frekvenci 75,46 MHz, maximum signálu je při útlumu ~7 dB.

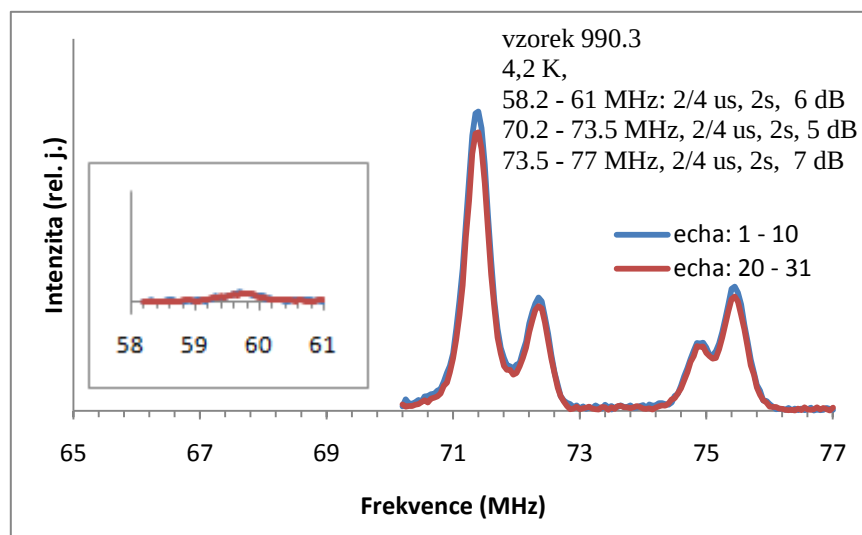


Obr. 35. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 990.3 na opakovací době pro frekvenci 71,36 MHz.

Z grafů na Obr. 31-34 byly vyhodnoceny optimální parametry amplitud rf pole (hodnoty útlumu atenuátoru) pro jednotlivé části spektra vzorku 990.3. Z Obr. 35 je zřejmé, že opakovací doba 2 s postačuje k relaxaci magnetizace. Změřené spektrum je na Obr. 36, dále na Obr. 37 je srovnání dvou různých vyhodnocení, ze kterého je vidět, že závislost na pořadových číslech spinových ech v použitém experimentu je nepatrná.

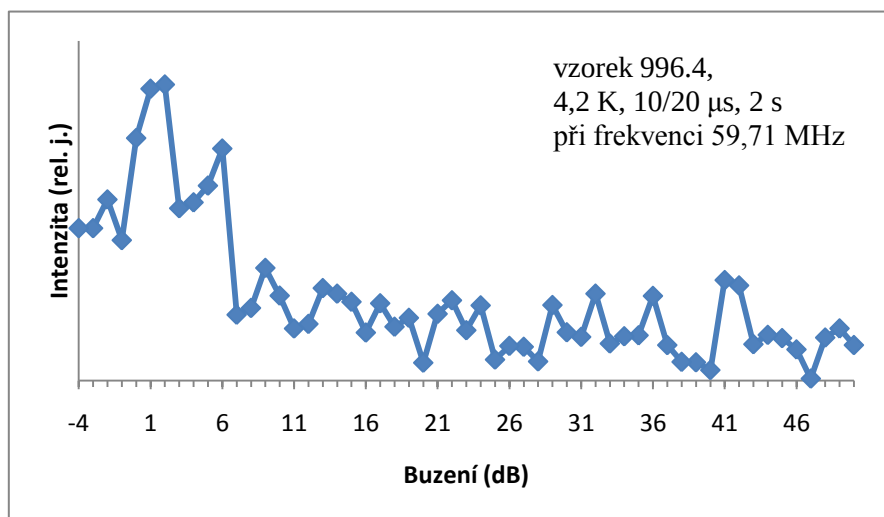


Obr. 36. NMR spektrum vzorku 990.3 při teplotě 4,2 K, hodnoty útlumu atenuátoru v jednotlivých částech spektra jsou uvedeny v obrázku; vyhodnocována echa 2 – 20.

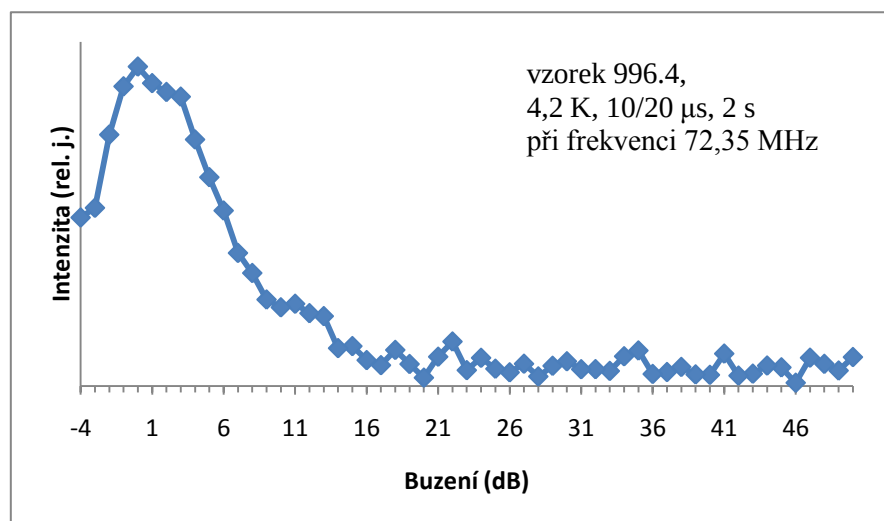


Obr. 37. NMR spektrum vzorku 990.3 při teplotě 4,2 K, hodnoty útlumu atenuátoru v jednotlivých částech spektra jsou uvedeny v obrázku; vyhodnocována echa 1 – 10 a 20 – 31.

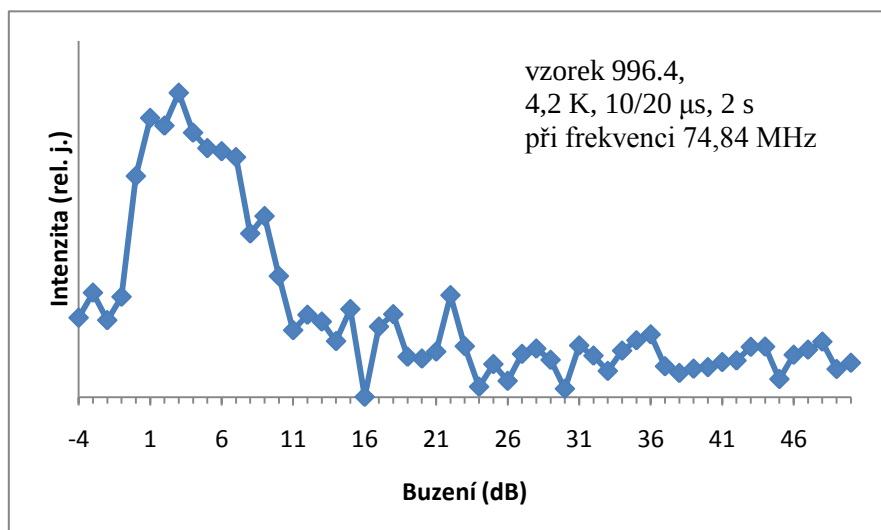
Grafy s výsledky pro vzorek 996.4 jsou znázorněny na následujících obrázcích: Závislosti intenzity signálu NMR na amplitudě rf pole pro jednotlivé frekvence jsou na Obr. 38 - 41, závislost na opakovací době je na Obr. 42.



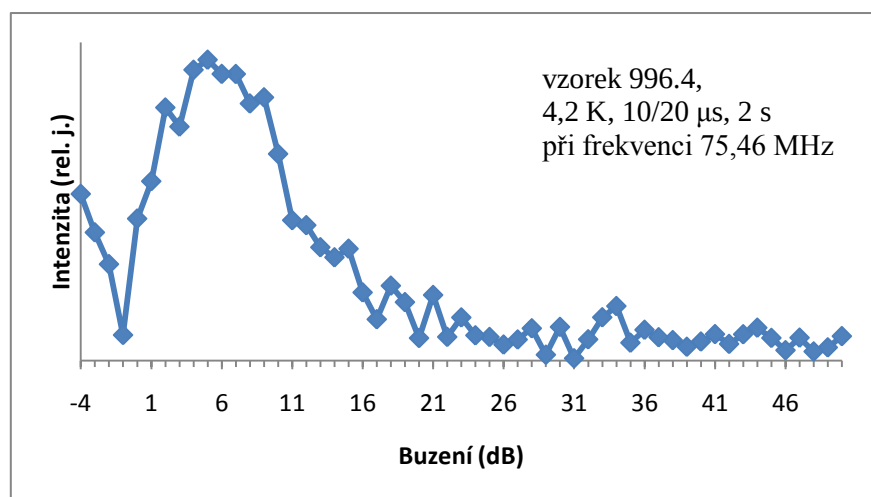
Obr. 38. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 996.4 na amplitudě rf pole pro frekvenci 59,71 MHz, maximum signálu je při útlumu ~1 dB.



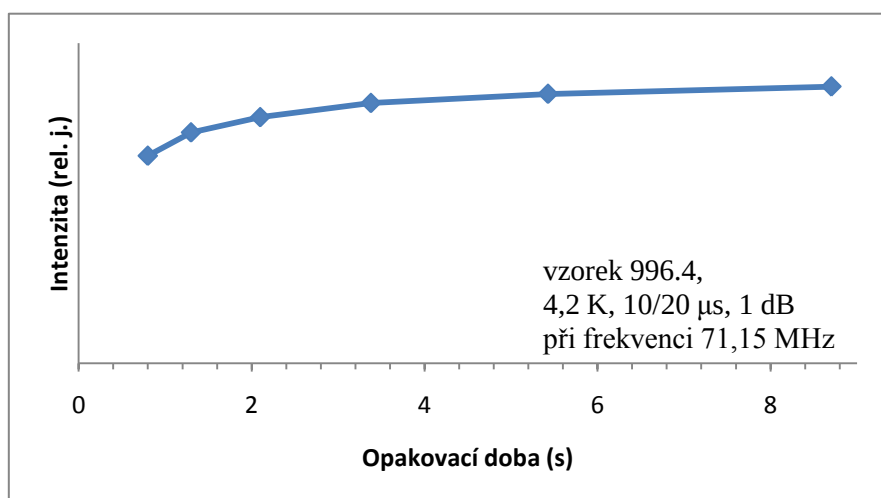
Obr. 39. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 996.4 na amplitudě rf pole pro frekvenci 72,35 MHz, maximum signálu je při útlumu ~1 dB.



Obr. 40. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 996.4 na amplitudě rf pole pro frekvenci 74,84 MHz, maximum signálu je při útlumu ~3 dB.

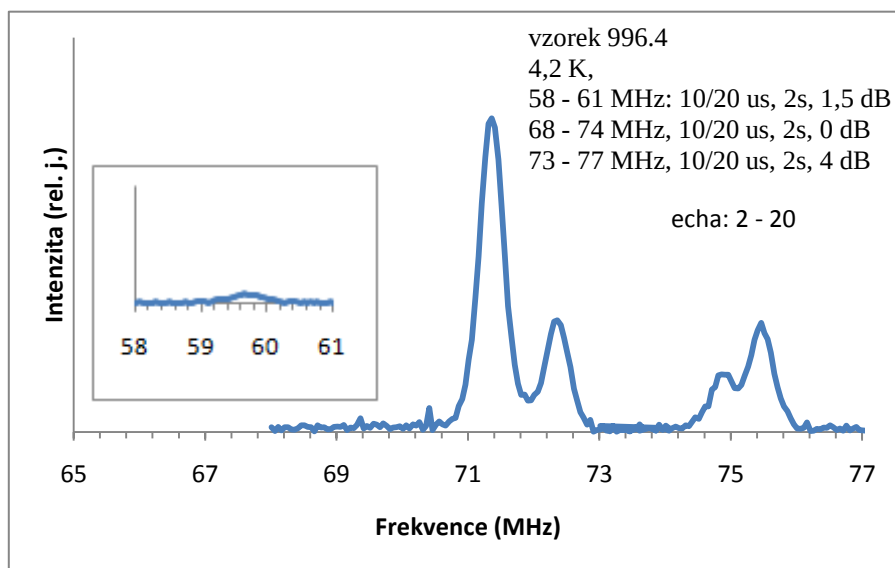


Obr. 41. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 996.4 na amplitudě rf pole pro frekvenci 75,46 MHz, maximum signálu je při útlumu ~5 dB.

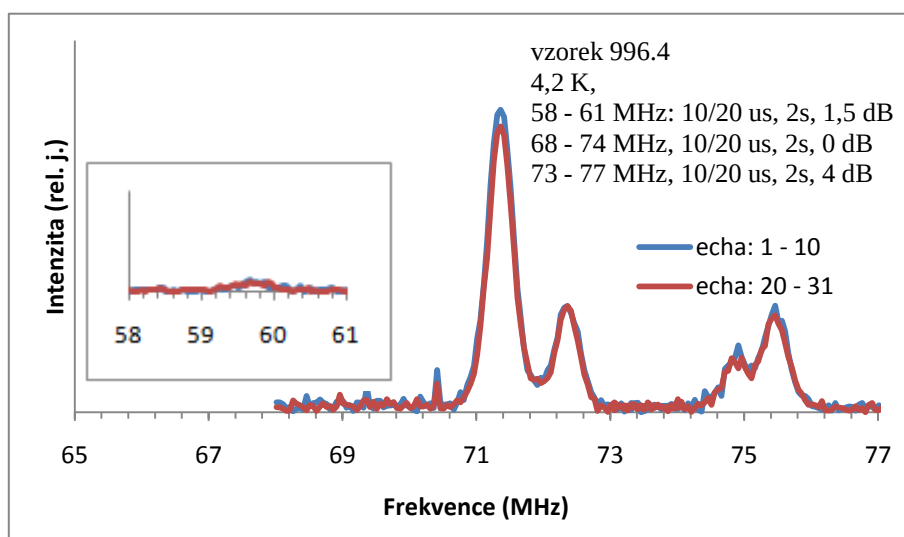


Obr. 42. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 996.4 na opakovací době při frekvenci 71,15 MHz.

Změřené spektrum vzorku 996.4 s použitím optimálních parametrů excitace je na Obr. 43. Srovnání dvou různých vyhodnocení na Obr. 44 ukazuje, že podobně jako pro vzorek 990.3 je závislost na pořadových číslech spinových ech jen malá.



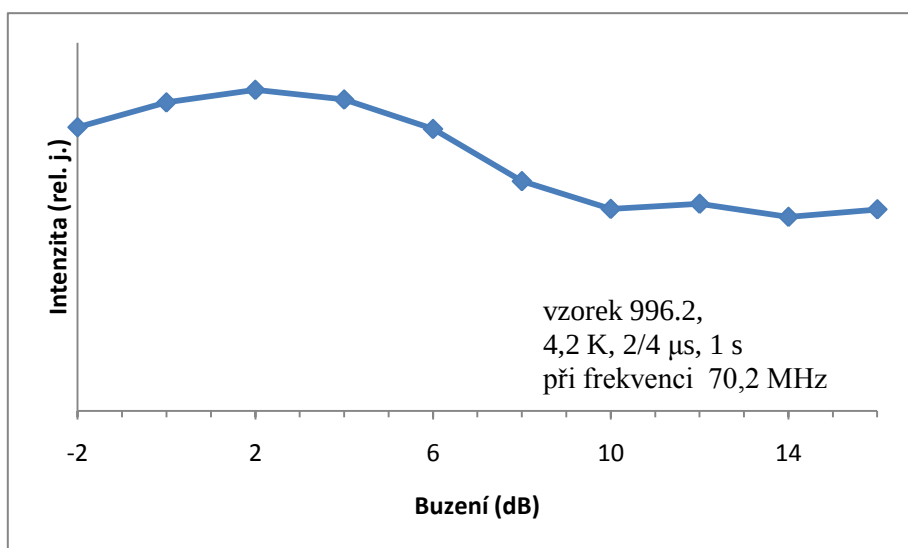
Obr. 43. NMR spektrum vzorku 996.4 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru pro jednotlivé části spektra je uveden v obrázku; vyhodnocována echa 2 – 20.



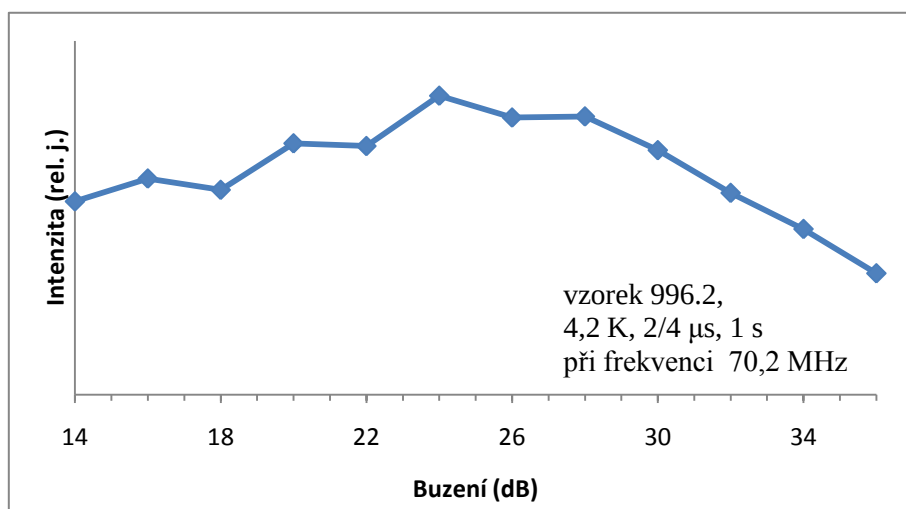
Obr. 44. NMR spektrum vzorku 996.4 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru pro jednotlivé části spektra je uveden v obrázku; vyhodnocována echa 1 – 10 a 20 – 31.

8.4.3 Vzorek 996.2

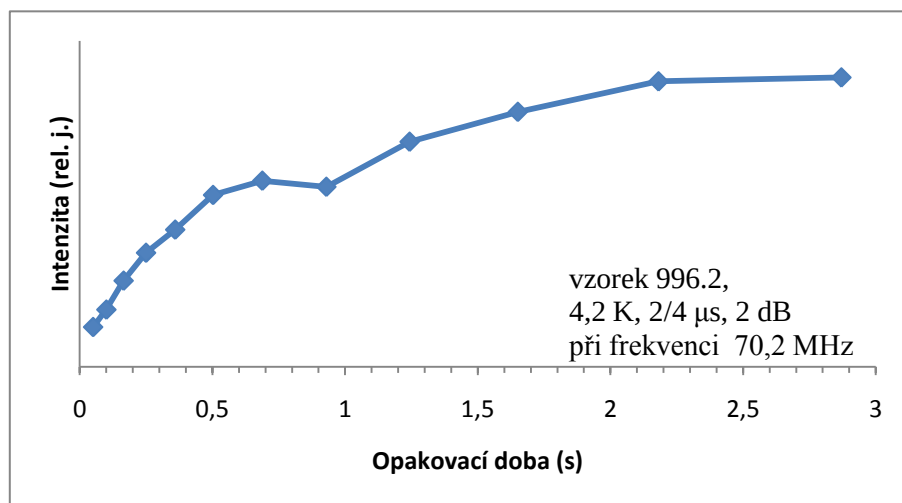
Údaje, které nám byly poskytnuty z rtg analýzy, uvádějí, že vzorek 996.2 má převažující obsah hexaferitu. Změřené spektrum však jednoznačně ukazuje na přítomnost magnetitu; pro srovnání viz Obr. 14. Grafy zobrazující provedené experimenty jsou na Obr. 45 až 50. Zjištěná nesrovnalost bude řešena opakováním rtg měření a analýzy.



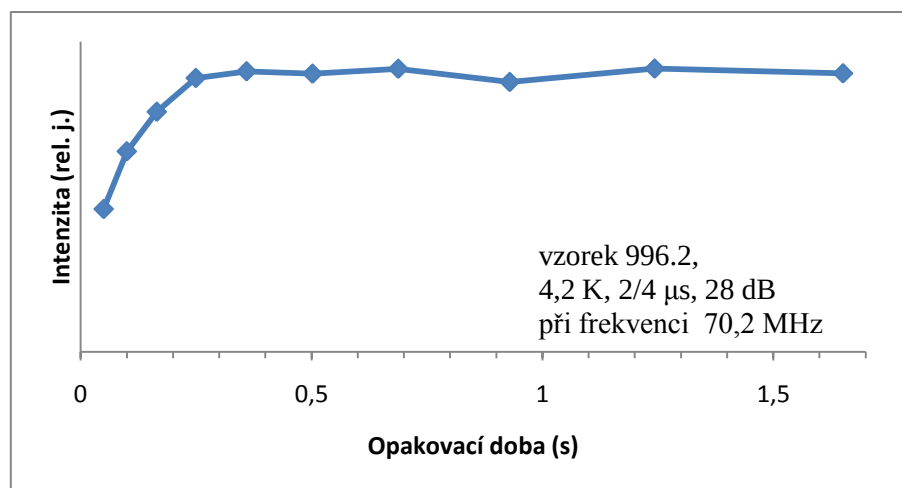
Obr. 45. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 996.2 na amplitudě rf pole pro frekvenci 70,2 MHz, maximum signálu v měřeném intervalu je při útlumu ~ 2 dB.



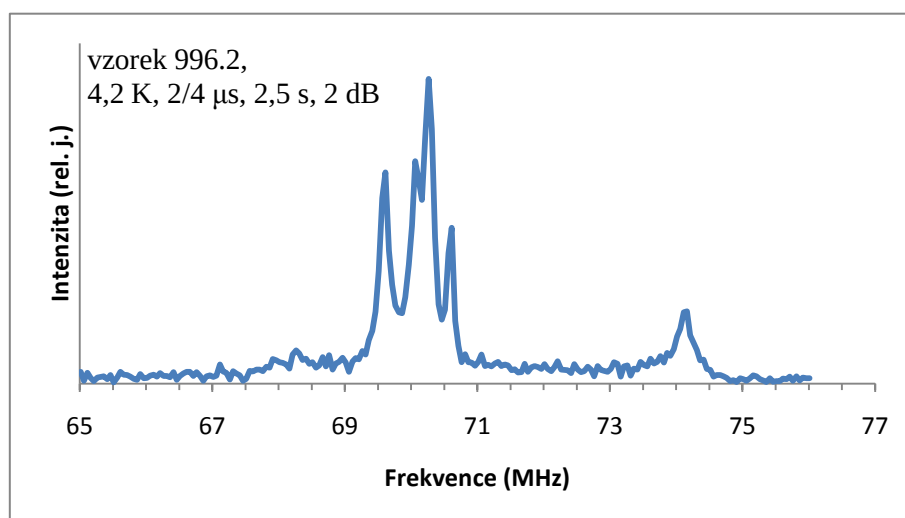
Obr. 46. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 996.2 na amplitudě rf pole pro frekvenci 70,2 MHz, maximum signálu v měřeném intervalu je při útlumu ~ 24 dB.



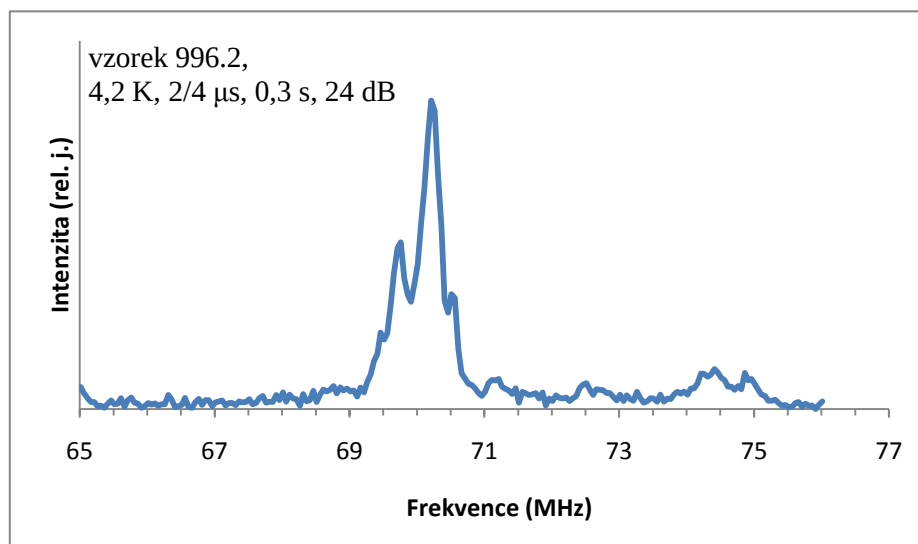
Obr. 47. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 996.2 na opakovací době pro frekvenci 70,2 MHz při 2dB.



Obr. 48. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 996.2 na opakovací době pro frekvenci 70,2 MHz při 28dB.



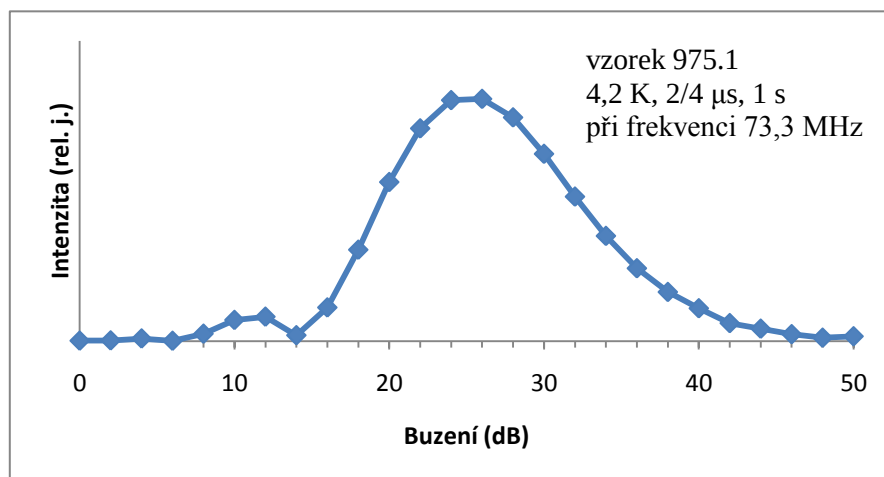
Obr. 49. NMR spektrum vzorku 996.2 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 2 dB.



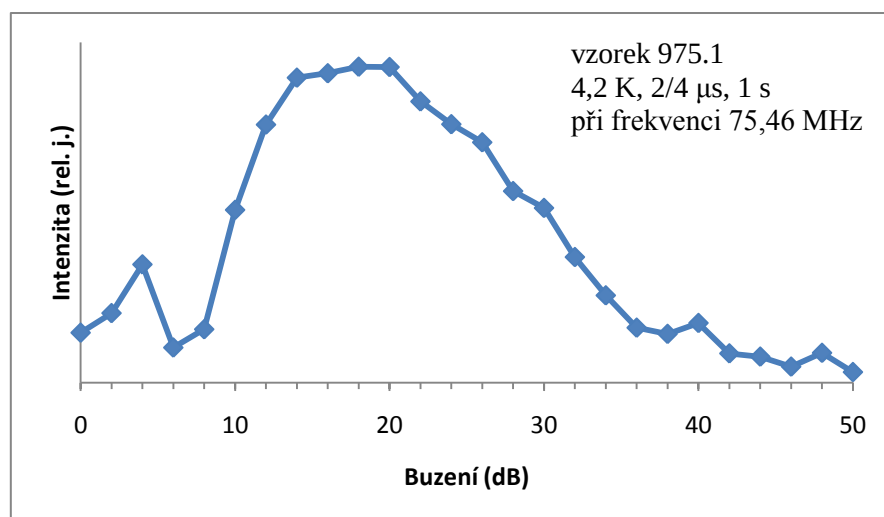
Obr. 50. NMR spektrum vzorku 996.2 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 24 dB.

8.4.4 Vzorky s převažujícím obsahem maghemitu

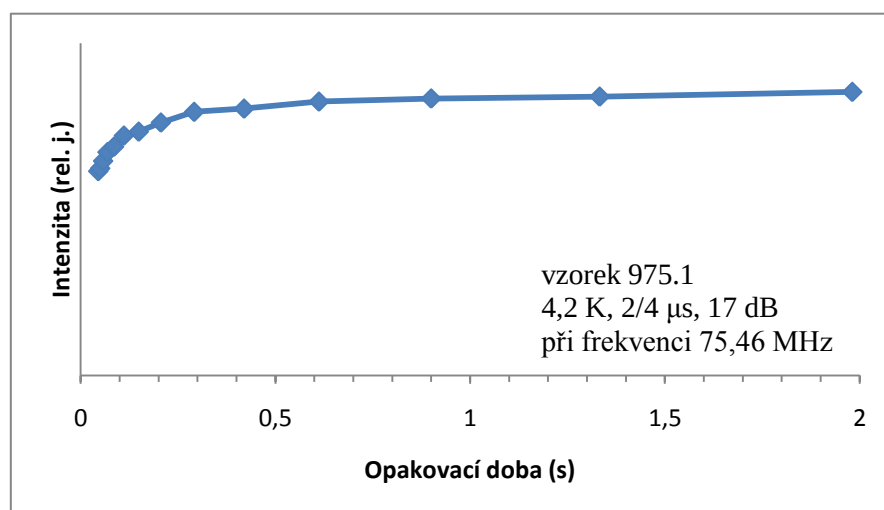
V molárním složení vzorků 975.1 a 975.3 převažuje podle rtg analýzy maghemit. V obou vzorcích je obsažena také hexaferitová fáze, viz tabulku 8.1. (Pro relativní počet rezonujících jader v hexaferitové fázi je třeba vzít v úvahu, že ve vzorci hexaferitu je několikanásobně více kationtů Fe^{3+} oproti vzorci maghemitu; tj. v případě ideálních stechiometrií obou složení je vzorec hexaferitu $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ čtyřnásobek Fe^{3+} ve srovnání s Fe_2O_3). Na Obr. 51 je znázorněna závislost intenzity na amplitudě rf pole pro vzorek 975.1 při frekvenci odpovídající spektru maghemitu, 73,3 MHz, na Obr. 52 je stejný typ závislosti, ale pro frekvenci 75.46 MHz typickou pro jednu ze spektrálních čar hexaferitu. Srovnání obou grafů ukazuje, že hodnoty útlumu atenuátoru odpovídající maximům měřené závislosti se liší o ~8 dB, přičemž hexaferit vyžaduje vyšší rf pole (nižší hodnota útlumu). Na Obr. 35 a 36 jsou ukázány závislosti intenzity NMR signálu na opakovací době. Je z nich zřejmé, že opakovací doba potřebná pro hexaferitivé spektrum je o řád delší než pro maghemit.



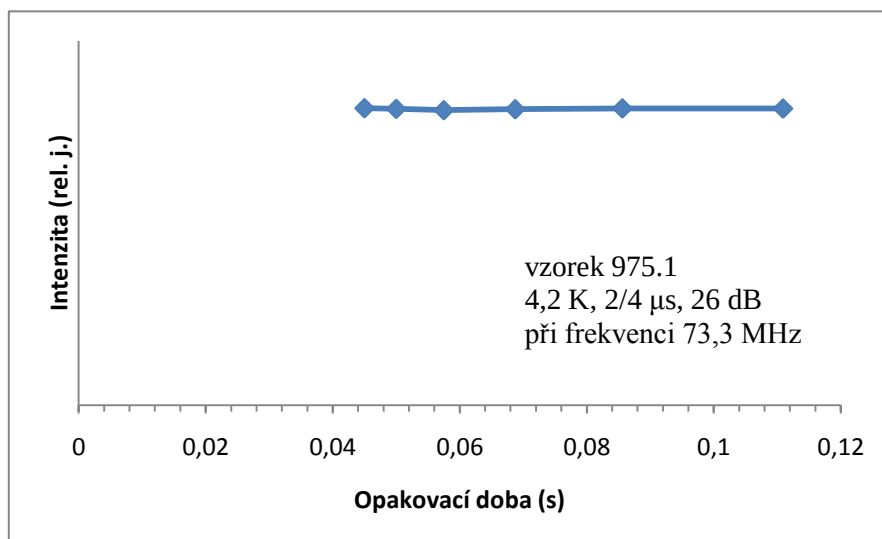
Obr. 51. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.1 na amplitudě rf pole pro frekvenci 73,3 MHz, maximum signálu je při útlumu ~25 dB.



Obr. 52. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.1 na amplitudě rf pole pro frekvenci 75,46 MHz, maximum signálu je při útlumu ~17 dB.

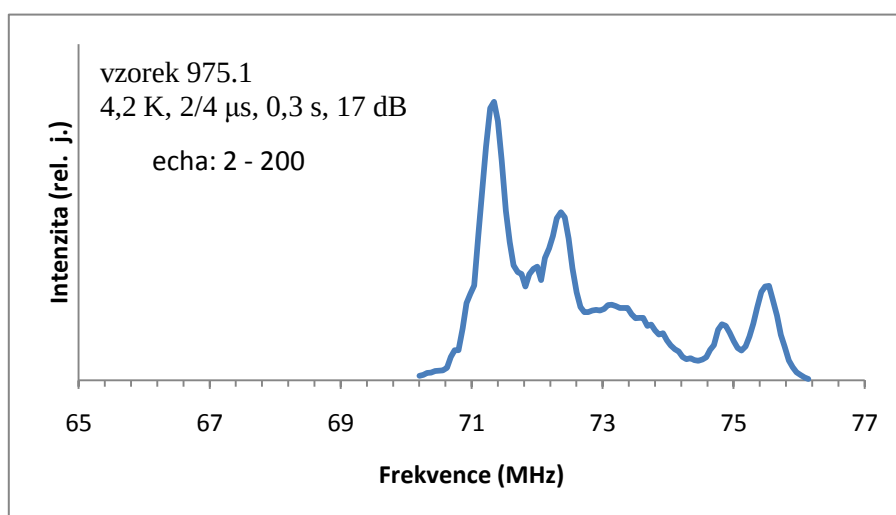


Obr. 53. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.1 na opakovací době pro frekvenci 75,46 MHz.

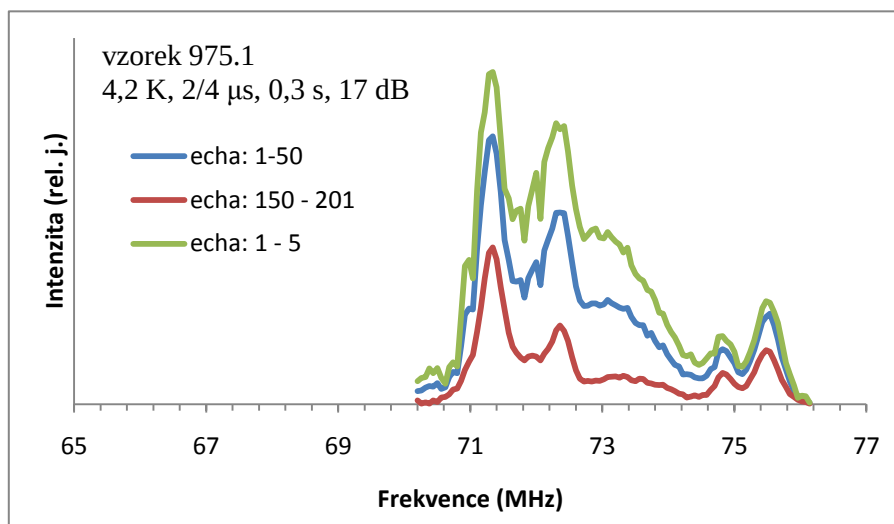


Obr. 54. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.1 na opakovací době pro frekvenci 73,3 MHz.

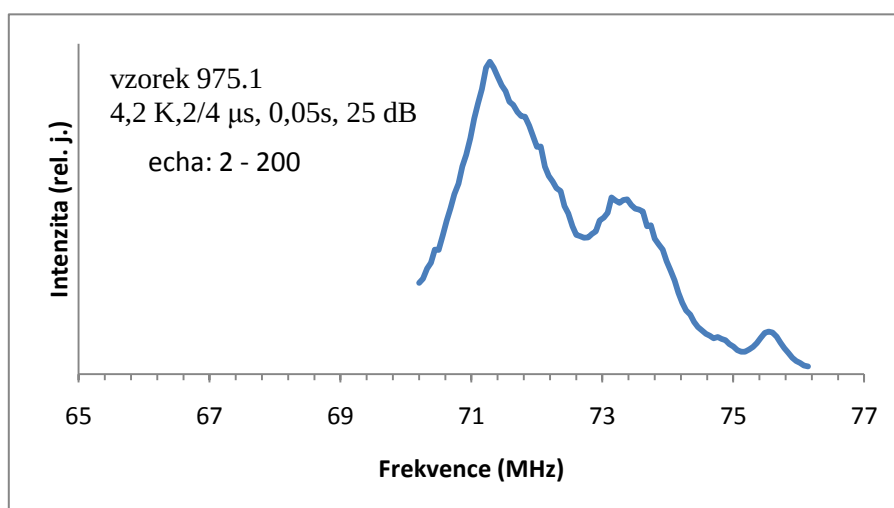
Spektrum vzorku 975.1 změřené za podmínek (rf pole, opakovací doba) odpovídajících rezonanci hexaferitu je na Obr. 55, spektrum pro podmínky optimalizované vzhledem k rezonanci maghemitu je na Obr. 57. Na Obr. 56 a 58 jsou uvedena spektra získaná při použití různých skupin vyhodnocovaných ech. Z Obr. 56 je zřejmý výraznější pokles intenzity ve frekvenčním pásu 73-74 MHz, jestliže se uvažují echa s vyšším pořadovým číslem, tj. projevují se rychlejší příčné relaxace.



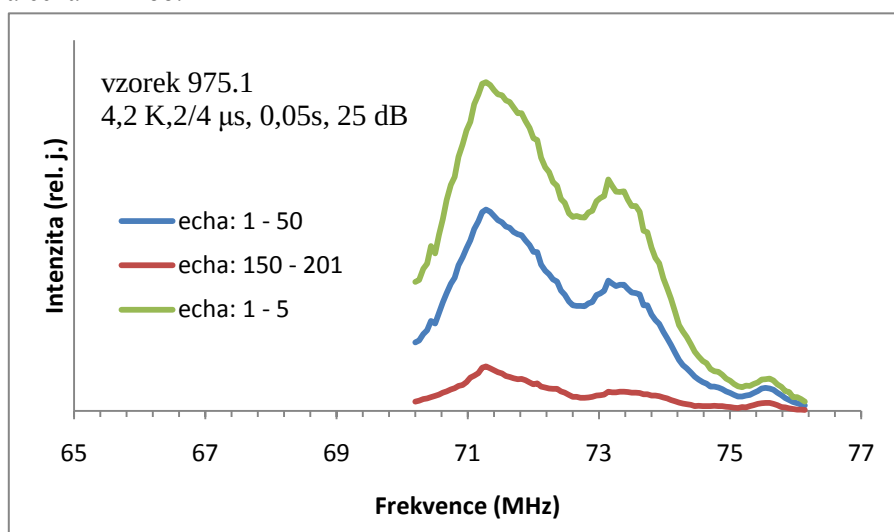
Obr. 55. NMR spektrum vzorku 975.1 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 17 dB; opakovací doba 0,3 s, vyhodnocována echa 2 – 200.



Obr. 56. NMR spektrum vzorku 975.1 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 17 dB; opakovací doba 0,3 s, vyhodnoceno pro různé volby vstupujících skupin ech, viz údaje v obrázku.

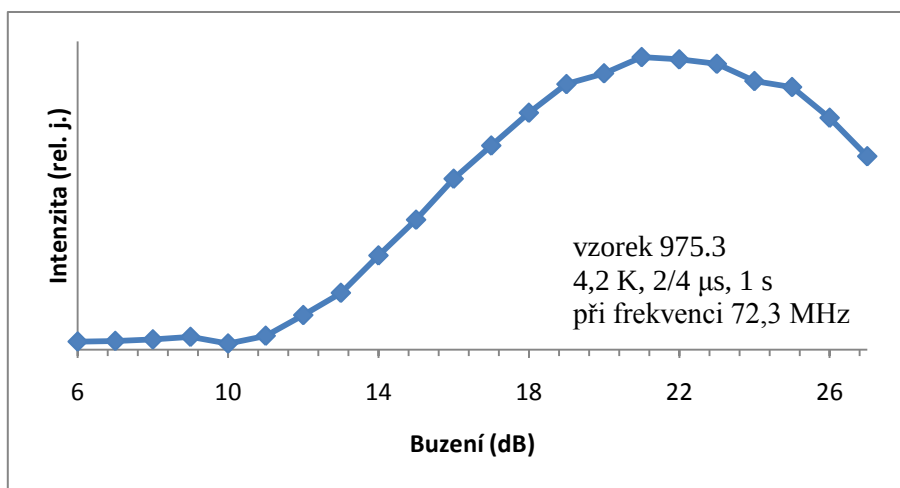


Obr. 57. NMR spektrum vzorku 975.1 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 25 dB; opakovací doba 0,05 s, vyhodnocována echa 2 – 200.

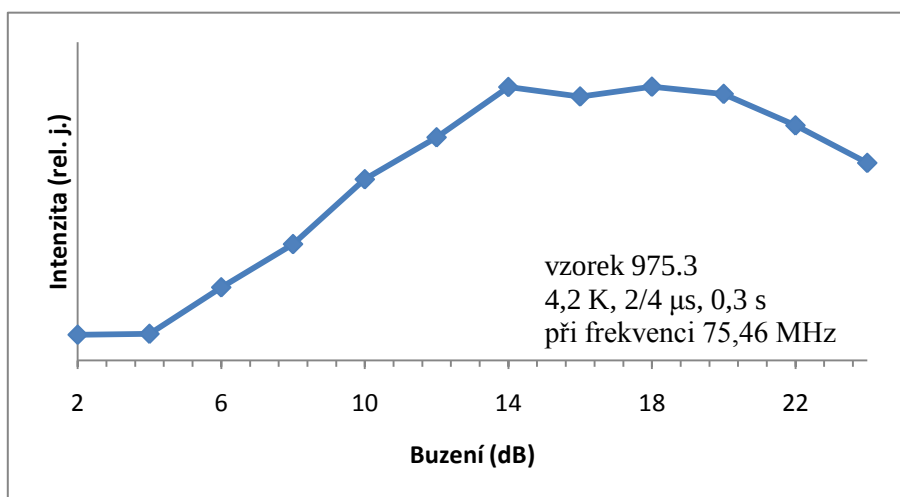


Obr. 58. NMR spektrum vzorku 975.1 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 25 dB; opakovací doba 0,05 s, vyhodnoceno pro tři různé volby vstupujících skupin ech, viz údaje v obrázku.

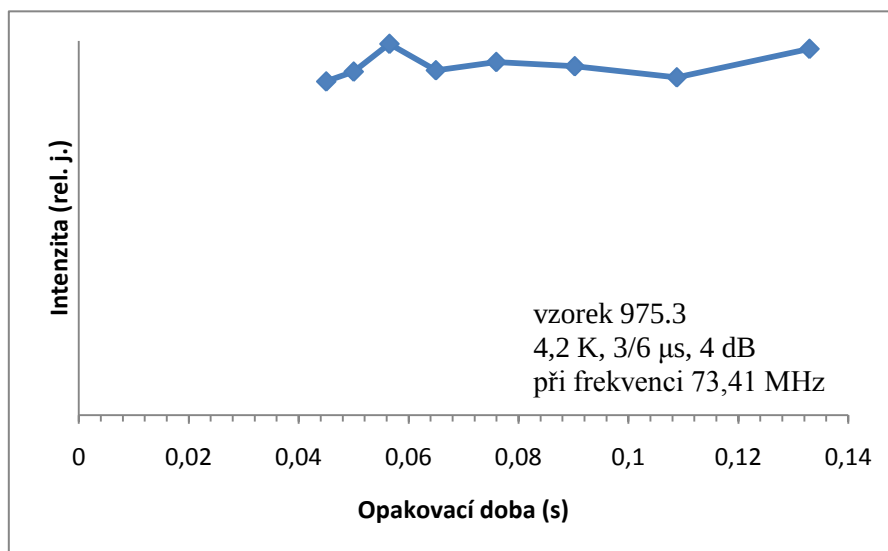
Obdobné závislosti pro vzorek 975.3 jsou na následujících obrázcích: závislosti na amplitudě rf pole při 72,3 MHz a 75,46 MHz jsou na Obr. 59 a 60, závislost na opakovací době pro 73,41 MHz na Obr. 61. Stejně jako u vzorku 975.1 je zřejmé, že maximum excitace pro frekvenci odpovídající hexaferitu nastává při vyšší amplitudě rf pole než pro frekvenci odpovídající maghemitu.



Obr. 59. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.3 na amplitudě rf pole pro frekvenci 72,3 MHz, maximum signálu je při útlumu ~21 dB.

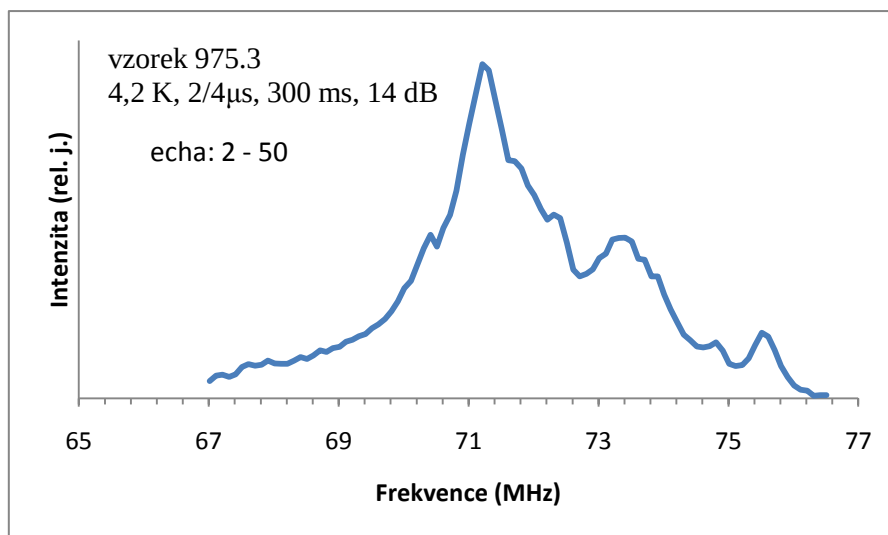


Obr. 60. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.3 na amplitudě rf pole pro frekvenci 75.46 MHz, maximum signálu je při útlumu ~16 dB.

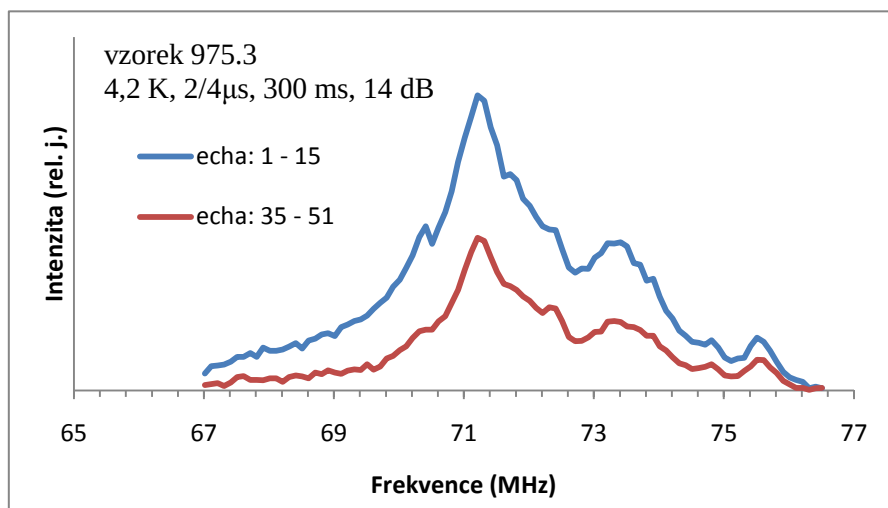


Obr. 61. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.3 na opakovací době pro frekvenci 73,41 MHz.

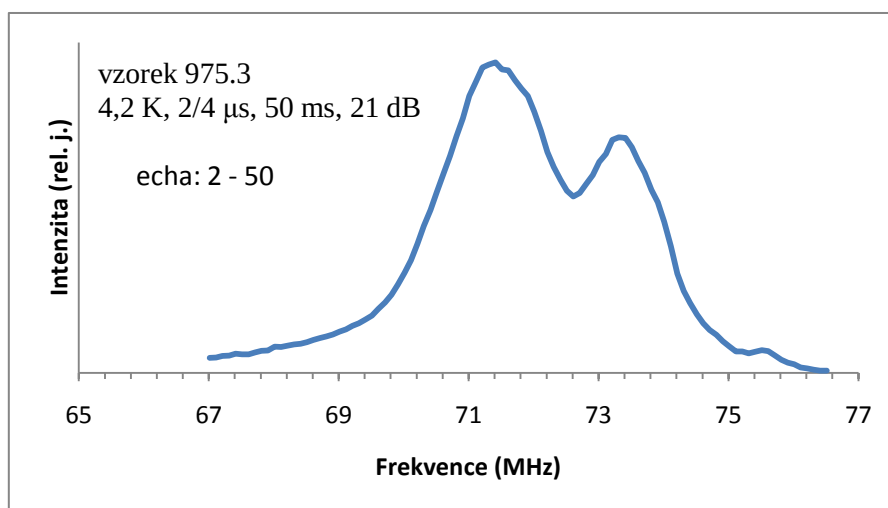
Spektra vzorku 975.3 zaznamenaná za podmínek (rf pole, opakovací doba) odpovídajících rezonanci hexaferitu a maghemitu jsou na Obr. 62 a 64, dále na Obr. 63 a 65 jsou uvedena spektra získaná vyhodnocením různých skupin spinových ech.



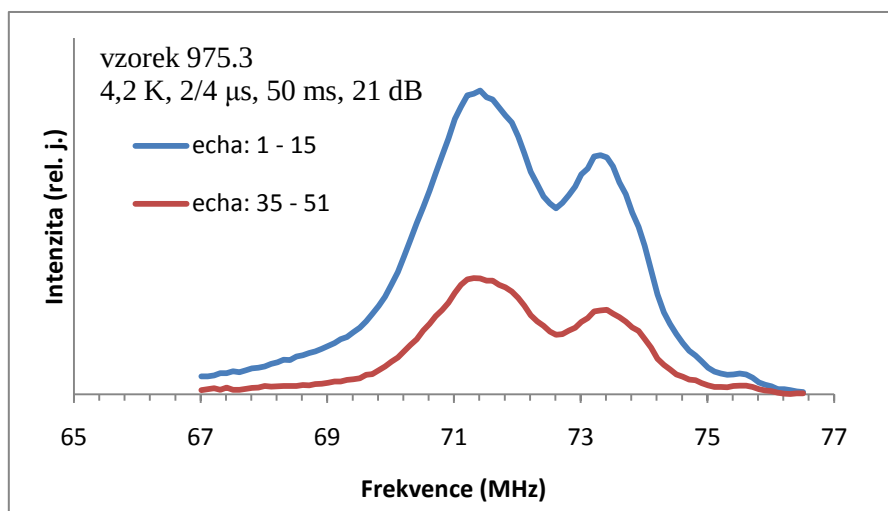
Obr. 62. NMR spektrum vzorku 975.3 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 14 dB; vyhodnocována echa 2 – 50.



Obr. 63. NMR spektrum vzorku 975.3 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 14 dB; vyhodnoceno pro dvě různé volby vstupujících skupin ech, viz údaje v obrázku.



Obr. 64. NMR spektrum vzorku 975.3 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 21 dB; vyhodnocována echa 2 – 50.

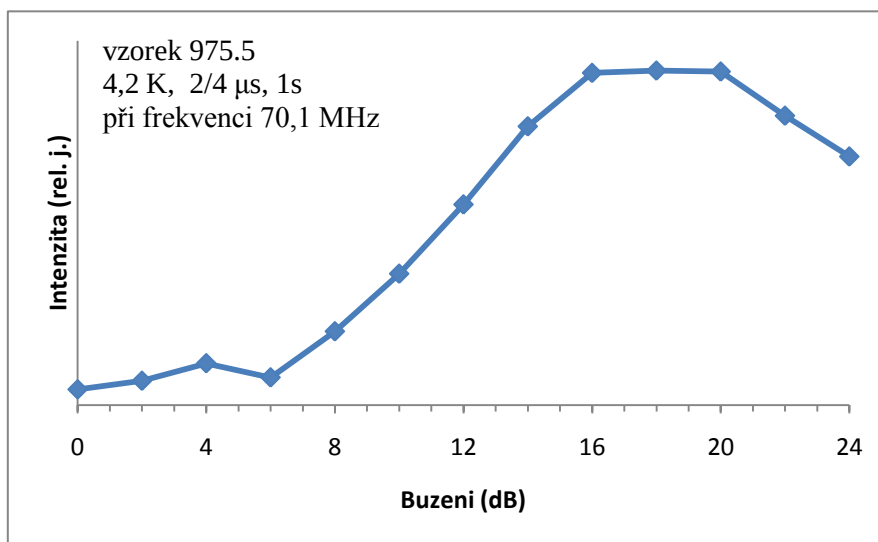


Obr. 65. NMR spektrum vzorku 975.3 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 21 dB; vyhodnoceno pro dvě různé volby vstupujících skupin ech, viz údaje v obrázku.

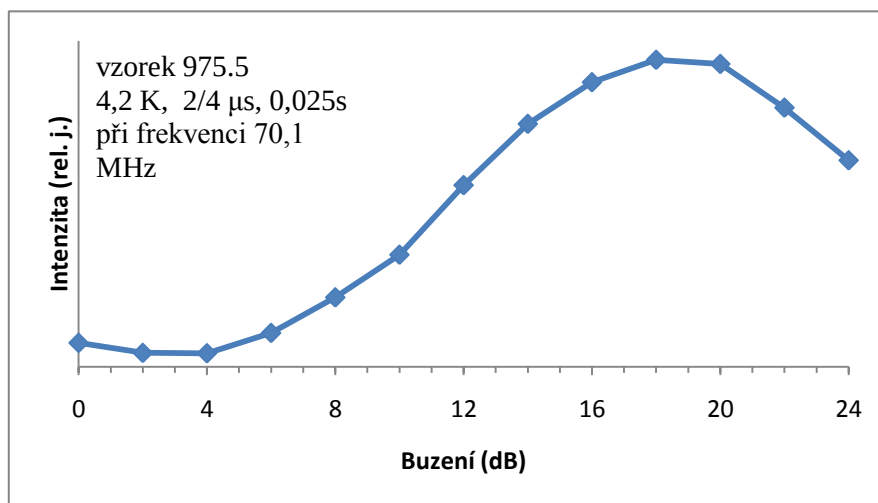
8.4.4 Vzorek s přibližně stejným molárním podílem maghemitu a hexaferitu

Vzorek 975.5 má podle rtg analýzy srovnatelný obsah hexaferitové a maghemitové fáze (viz tabulka 1). Z tohoto důvodu byl tento vzorek vyšetřován pomocí NMR velmi podrobně. Na Obr. 66 až 77 jsou znázorněny závislosti intenzity na amplitudě rf pole, a to postupně pro několik hodnot excitačních frekvencí. Oproti podobným předcházejícím měřením jsme v případě tohoto vzorku provedli měření při dvou různých opakovacích dobách, a to 0,025 s a 1 s.

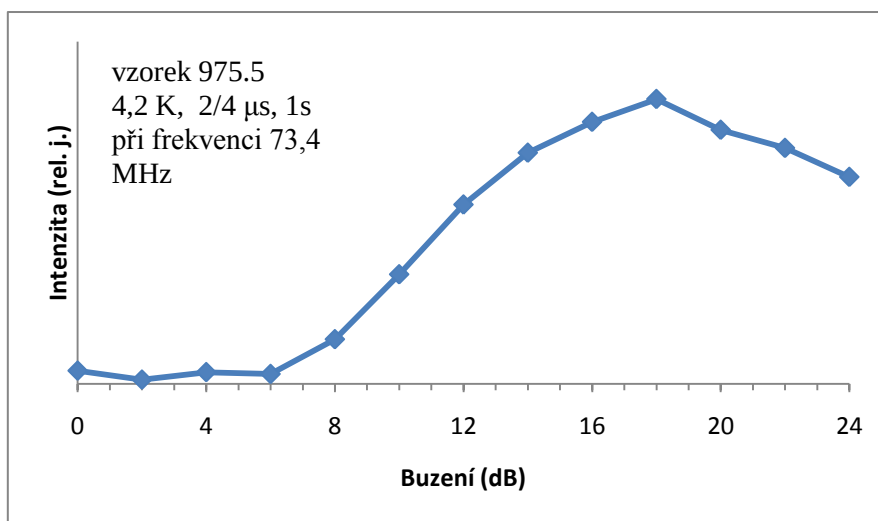
Posloupnost obrázků 66 až 77 je seřazena následovně: na obr. 66 -69 jsou závislosti změřené pro frekvence 70,1 MHz a 73,4 MHz. Pro tyto frekvence je maximální signál jednoznačně v oblasti malých amplitud rf polí (útlum ~ 18 dB). Další obrázky 70 až 72 jsou pro frekvence 74,9 MHz a 75,34 MHz. Z těchto grafů je zřejmé, že maximální signál je pro vysoké amplitudy rf polí (útlum pouze ~ 4 dB), ale ani pro malé amplitudy odpovídající útlumu ~ 18 dB signál zcela nevymizí. Třetí skupinu tvoří obrázky 73 až 77 pro frekvence 71,4 MHz a 72,31 MHz, kde je při dlouhé opakovací době (1 s) maximum při útlumu ~ 18 dB, nicméně nemalý signál přetrvává i do slabých rf polí a při volbě opakovací doby 0,025 s je tento signál relativně zvýrazněn.



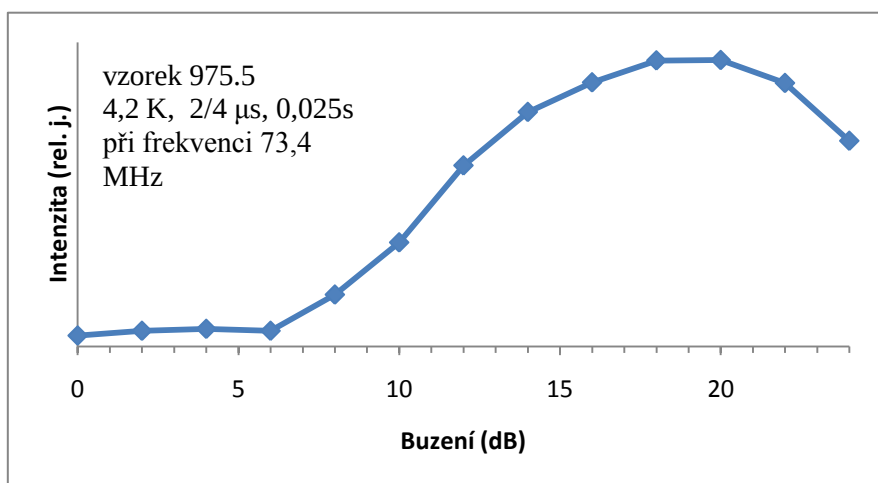
Obr. 66. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na amplitudě rf pole pro frekvenci 70,1 MHz, opakovací doba 1 s; maximum signálu je při útlumu ~ 18 dB.



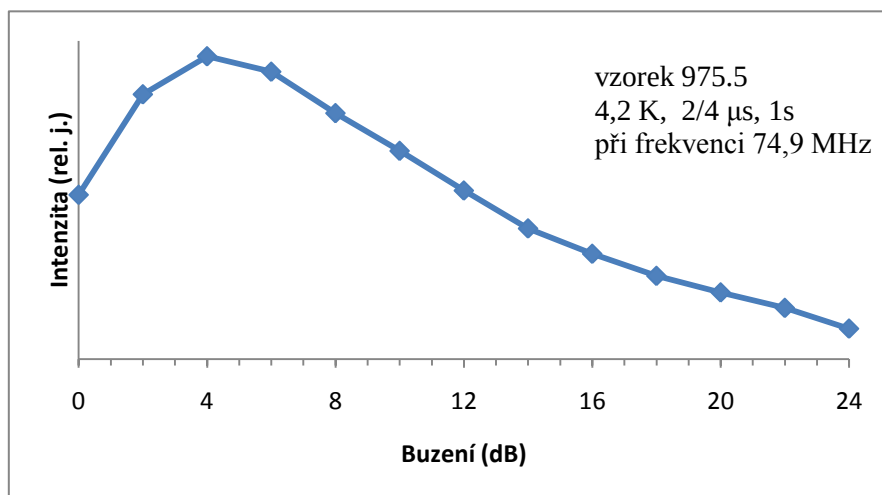
Obr. 67. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na amplitudě rf pole pro frekvenci 70,1 MHz, opakovací doba 0,025 s; maximum signálu je při útlumu ~18 dB.



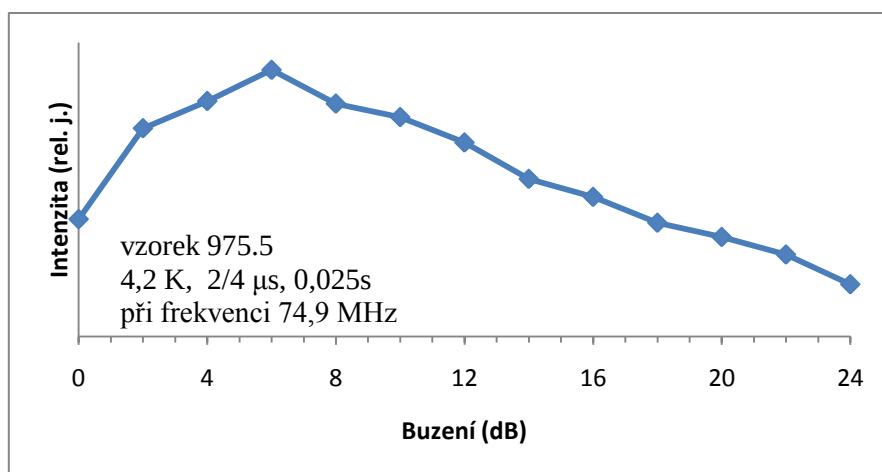
Obr. 68. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na amplitudě rf pole pro frekvenci 73,4 MHz, opakovací doba 1 s; maximum signálu je při útlumu ~18 dB.



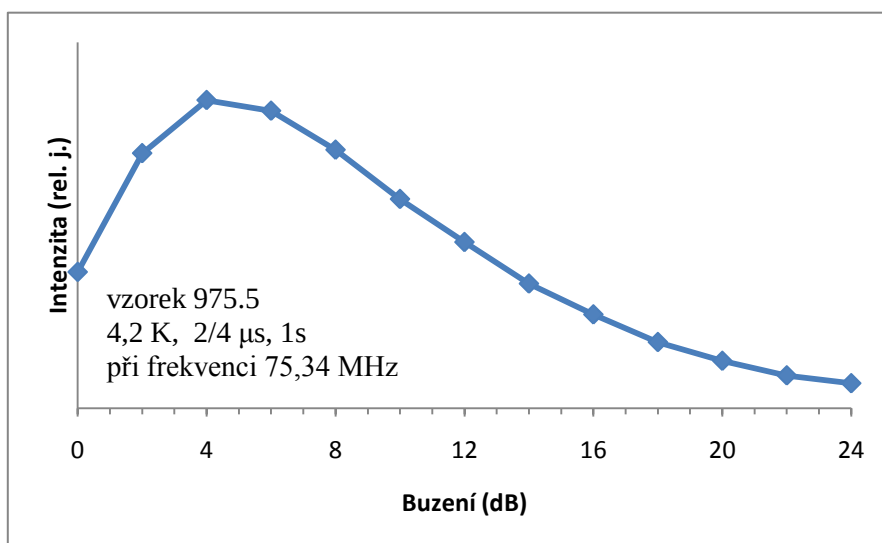
Obr. 69. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na amplitudě rf pole pro frekvenci 73,4 MHz, opakovací doba 0,025 s; maximum signálu je při útlumu ~18 dB.



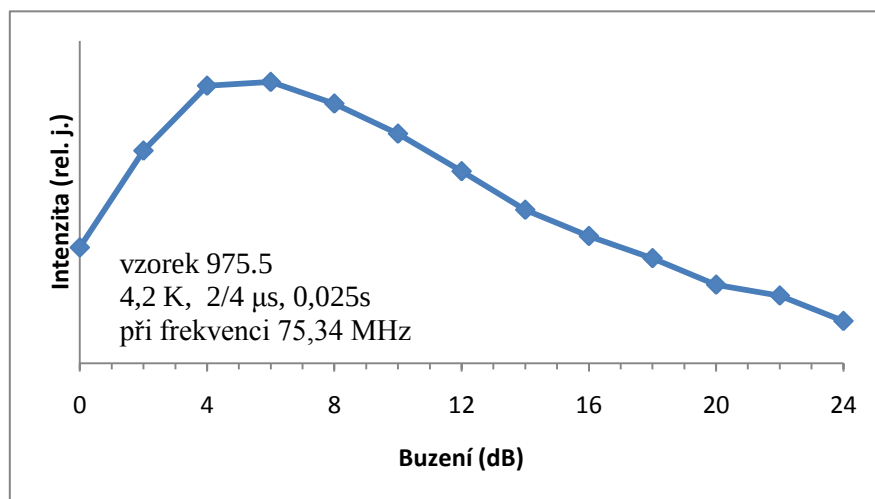
Obr. 70. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na amplitudě rf pole pro frekvenci 74,9 MHz, opakovací doba 1 s; maximum signálu je při útlumu ~4 dB.



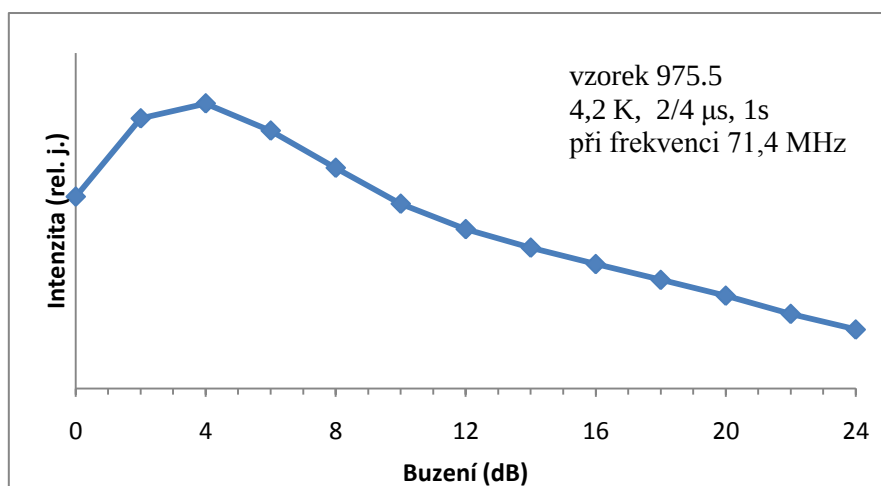
Obr. 71. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na amplitudě rf pole pro frekvenci 74,9 MHz, opakovací doba 0,025 s; maximum signálu je při útlumu ~4-6 dB.



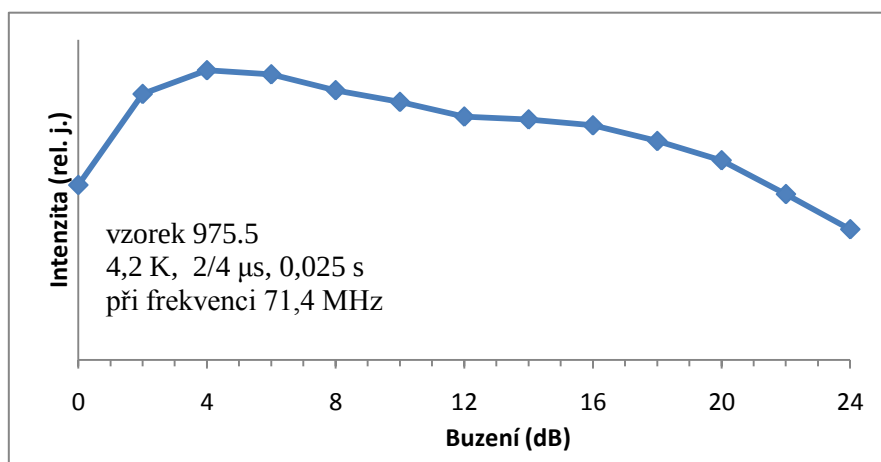
Obr. 72. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na amplitudě rf pole pro frekvenci 75,34 MHz, opakovací doba 1 s; maximum signálu je při útlumu ~4-5 dB.



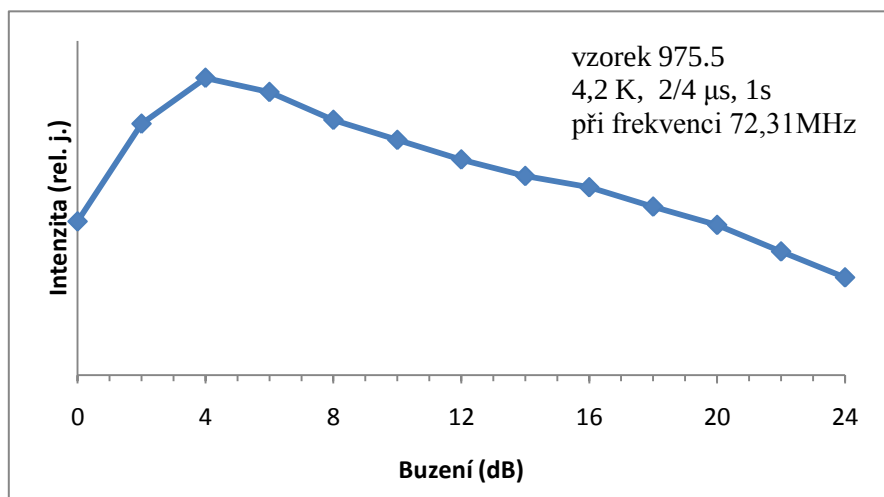
Obr. 73. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na amplitudě rf pole pro frekvenci 75,34 MHz, opakovací doba 0,025 s; maximum signálu je při útlumu ~4-5 dB.



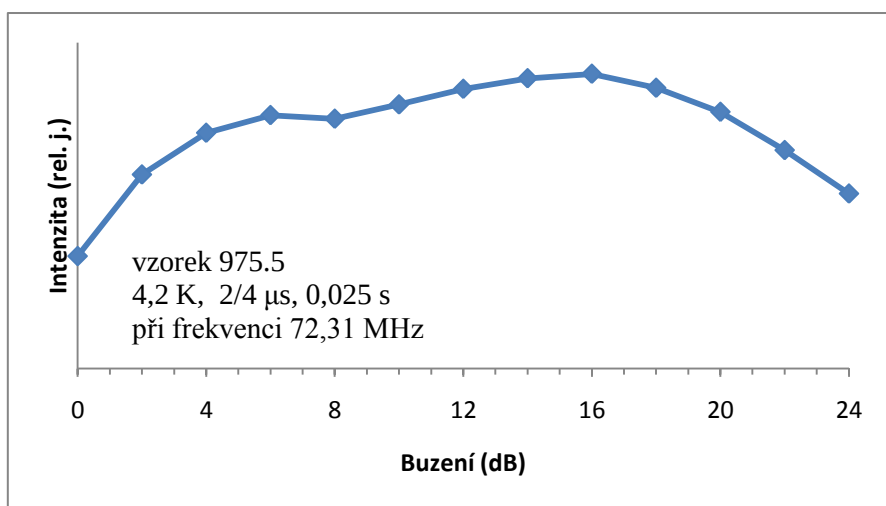
Obr. 74. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na amplitudě rf pole pro frekvenci 71,4 MHz, opakovací doba 1 s; maximum signálu je při útlumu ~4 dB.



Obr. 75. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na amplitudě rf pole pro frekvenci 71,4 MHz, opakovací doba 0,025 s; maximum signálu je při útlumu ~4 dB, signály při 4 dB a 18 dB jsou srovnatelné.

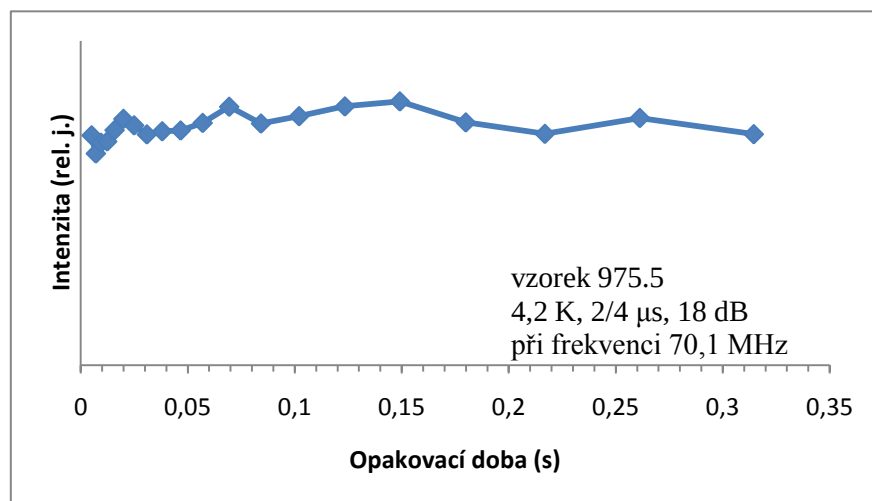


Obr. 76. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na amplitudě rf pole pro frekvenci 72,31 MHz, opakovací doba 1 s; maximum signálu je při útlumu ~4 dB, signál při 18 dB je také intenzivní.

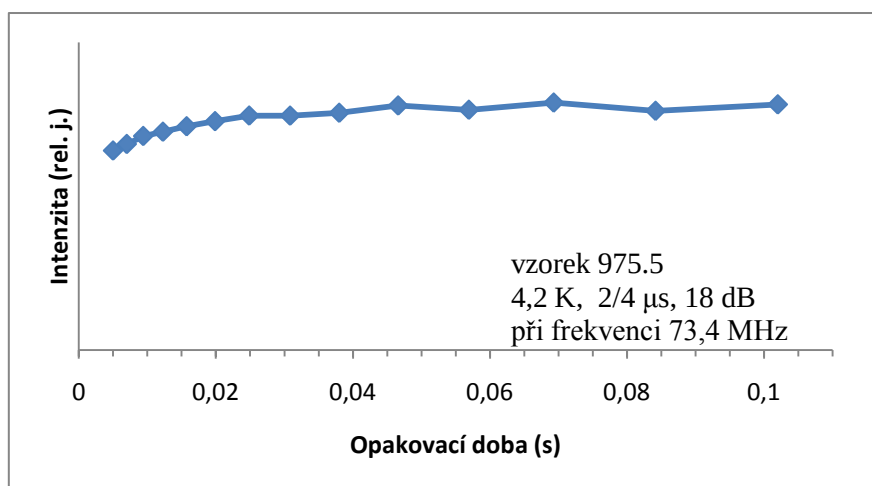


Obr. 77. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na amplitudě rf pole pro frekvenci 72,31 MHz, opakovací doba 0,025 s; maximum při útlumu ~16 dB, signály při 4 dB a 18 dB jsou srovnatelné.

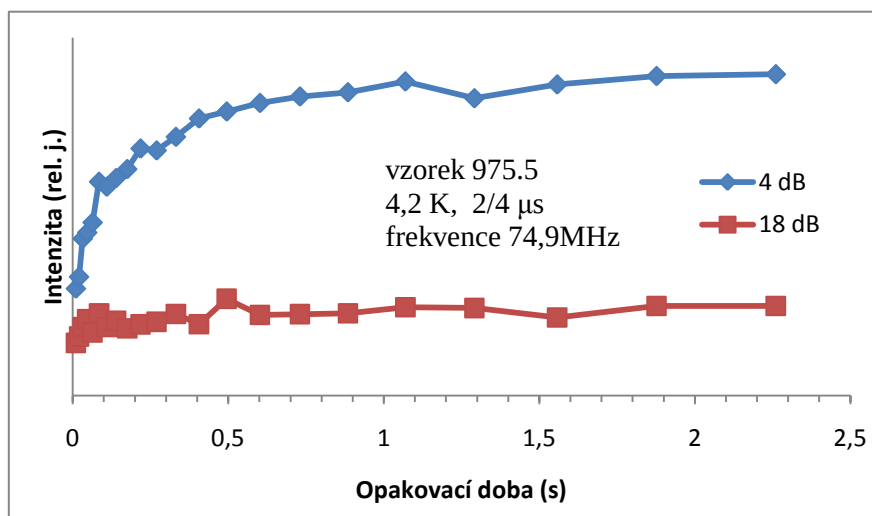
V grafech na obrázcích 78 až 83 jsou zakresleny závislosti intenzity signálu NMR na opakovací době pro jednotlivé měřené frekvence, v pořadí frekvencí jako u sady obrázků 66-77. U frekvencí z první skupiny, kde nebyl téměř žádný signál při 4 dB, byly tyto křivky měřeny při útlumu 18 dB. Grafy dokumentují, že spin-mřížková relaxace je rychlá, takže při opakovací době 0,025 s sekvence nastupuje již na prakticky relaxovaný systém. Pro frekvence z druhé skupiny (74,9 MHz a 75,34 MHz) a třetí skupiny (71,4 MHz a 72,31 MHz) byla provedena měření pro dvě různé hodnoty útlumu, a to pro ~4 dB a ~18 dB. Ze zobrazených závislostí je vidět řádový rozdíl v rychlostech relaxačních procesů a poměr intenzit obou signálů.



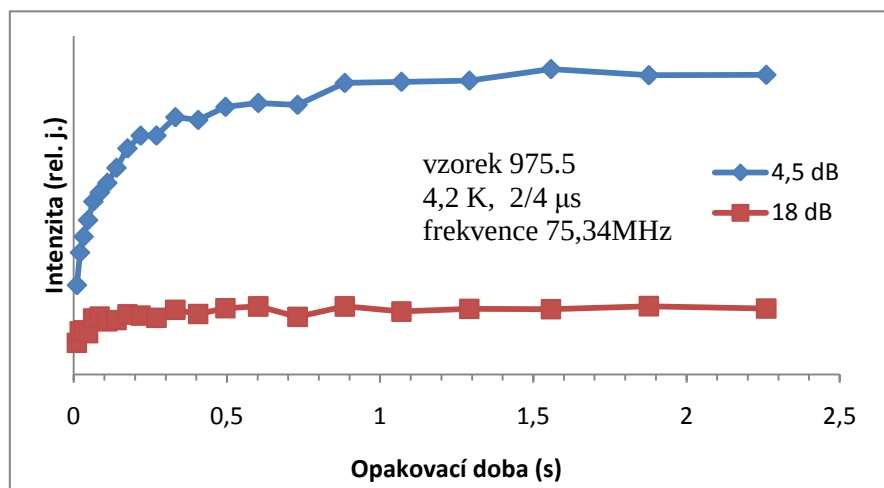
Obr. 78. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na opakovací době pro frekvenci 70,1 MHz při 18 dB útlumu.



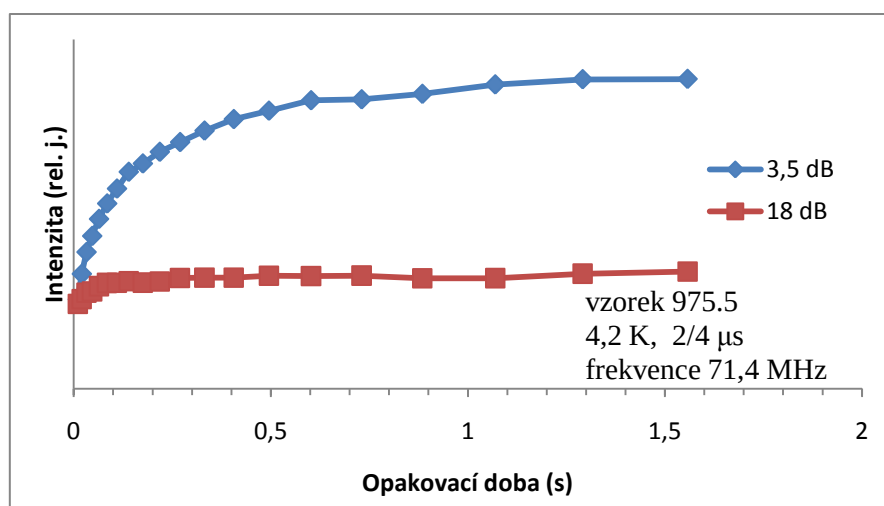
Obr. 79. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na opakovací době pro frekvenci 73,4 MHz při útlumu 18 dB.



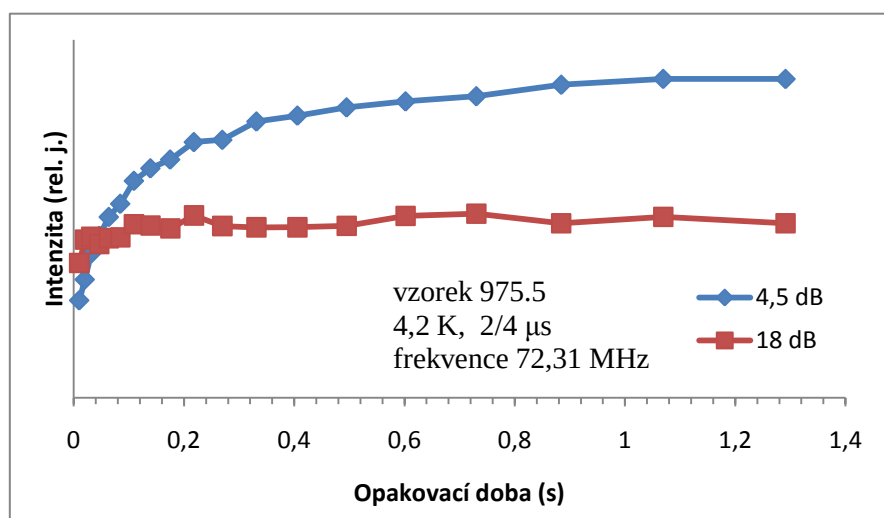
Obr. 80. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na opakovací době pro frekvenci 74,9 MHz při útlumu 4 dB a 18 dB.



Obr. 81. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na opakovací době pro frekvenci 75,34 MHz při útlumu 4,5 dB a 18 dB.

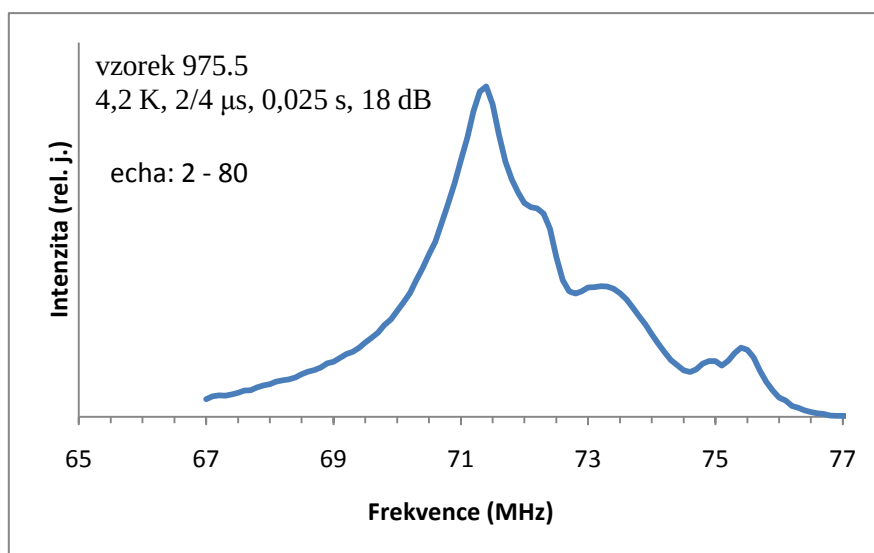


Obr. 82. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na opakovací době pro frekvenci 71,4 MHz při útlumu 3,5 dB a 18 dB.

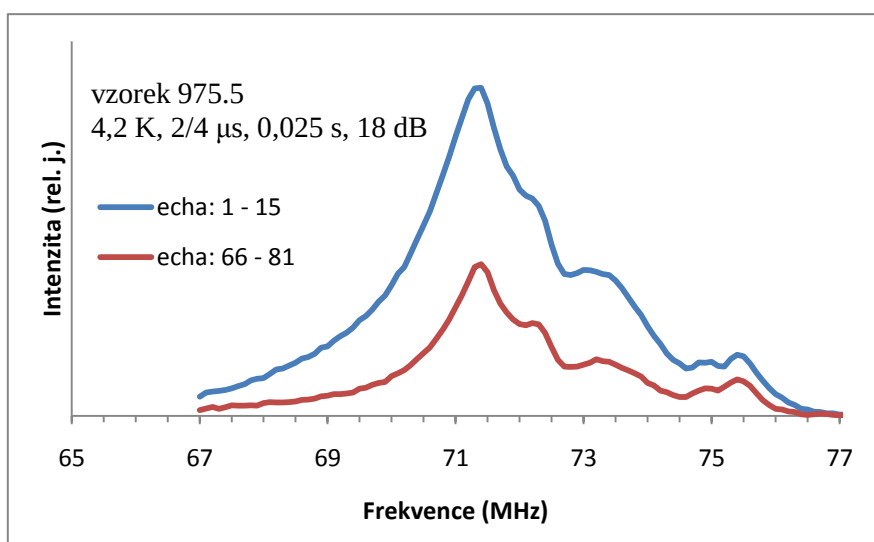


Obr. 83. Závislost intenzity signálu NMR vzorku 975.5 na opakovací době pro frekvenci 72,31 MHz při útlumu 4,5 dB a 18 dB.

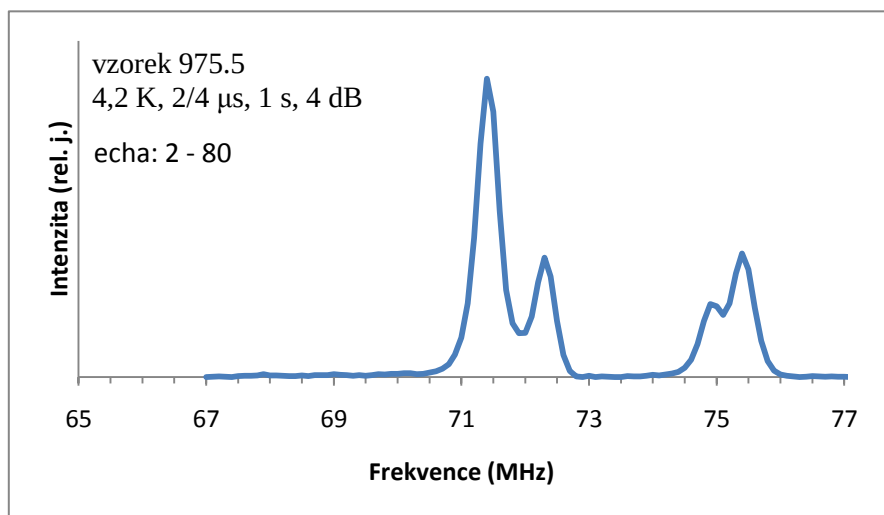
Spektra vzorku 975.5 změřená pro slabé rf pole (útlum 4 dB) s krátkou opakovací dobou (0,025 ms) jsou ukázána na Obr. 84 a spektra při silném poli (útlum 18 dB) a dlouhou opakovací dobou (1 s) jsou na Obr. 86. V Obr. 85 a 87 jsou spektra získaná jiným vyhodnocením těchto měření, kdy bylo využito pouze několik (15) spinových ech buď z počátku, nebo z konce pulsní sekvence.



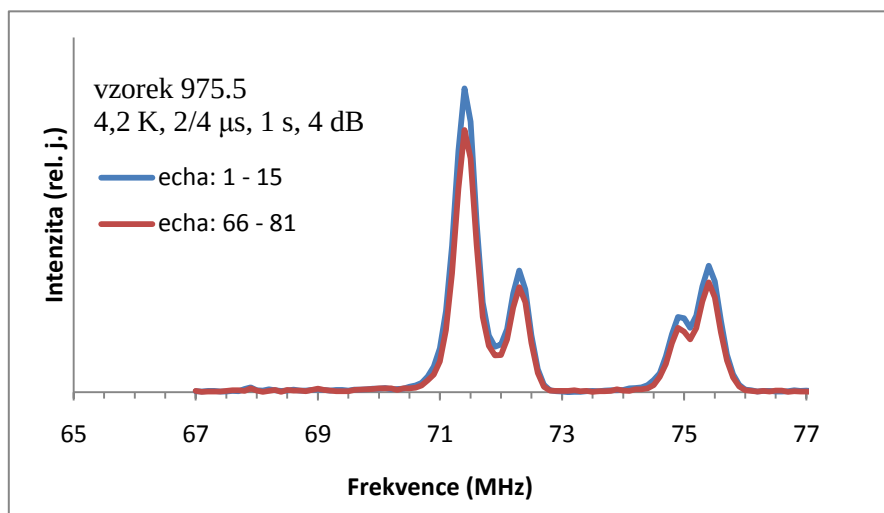
Obr. 84. NMR spektrum vzorku 975.5 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 18 dB; opakovací doba 0,025 s, vyhodnocována echa 2 – 80.



Obr. 85. NMR spektrum vzorku 975.5 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 18 dB; vyhodnoceno pro dvě různé volby vstupujících skupin ech, viz údaje v obrázku.



Obr. 86. NMR spektrum vzorku 975.5 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 4 dB; opakovací doba 1 s, vyhodnocována echa 2 – 80.

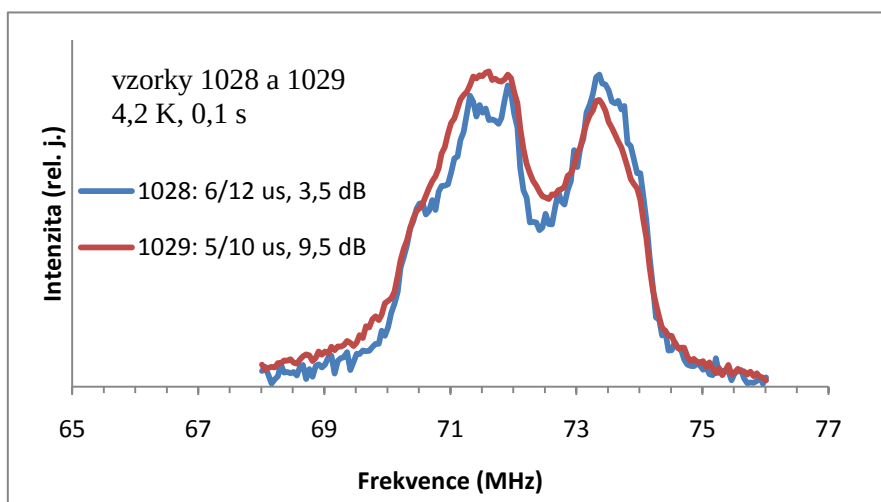


Obr. 87. NMR spektrum vzorku 975.5 při teplotě 4,2 K, útlum atenuátoru 4 dB; vyhodnoceno pro dvě různé volby vstupujících skupin ech, viz údaje v obrázku.

8.5. Diskuse výsledků

8.5.1 Maghemitové vzorky

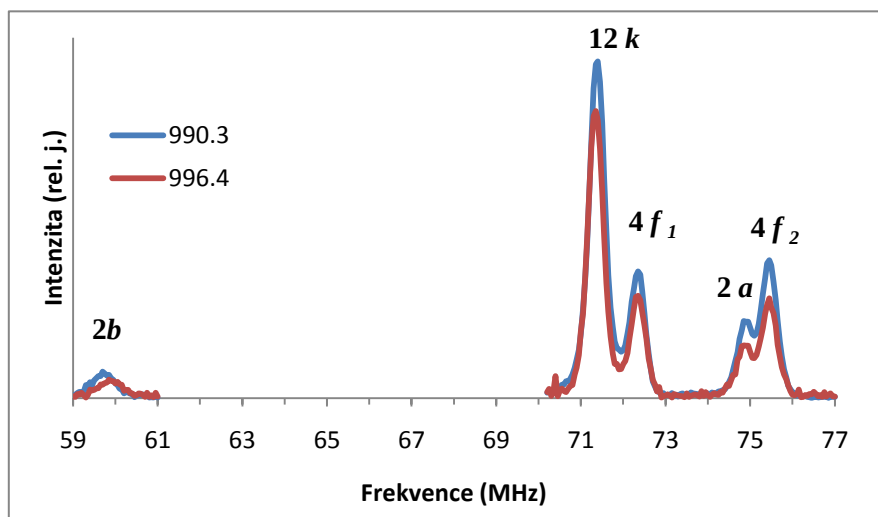
Vzorky 1028 a 1029 vykazují vzájemně podobná NMR spektra, odpovídající maghemitu (viz Obr. 14). Jejich srovnání je znázorněno na Obr. 88. I když detailní interpretace maghemitových spekter doposud není známa, je vhodné povšimnout si, že spektrum vzorku s většími částicemi (viz tabulka 1) má ostřejší (výrazněji rozlišené) rysy.



Obr. 88. Srovnání spekter vzorků 1028 a 1029. Znázorněná spektra byla vyhodnocena jako obálka spekter měřených při dvou mírně odlišných útlumech attenuátoru.

8.5.2 Vzorky s převažujícím obsahem hexaferitu

Spektra vzorků 990.3 a 996.4 mají dobře rozlišené spektrální čáry patřící jednotlivým magnetickým podmřížím. Srovnání spekter obou vzorků je na Obr. 89.



Obr. 89. Srovnání spekter vzorků 990.3 a 996.4.

Oproti spektrem monokrystalického vzorku (viz Obr. 15) jsou spektrální čáry rozšířené a mírně posunuté ve frekvenční škále. Zatímco rezonanční frekvence odpovídající podmřížím 12k, 2a, 2b, které mají magnetický moment ve směru výsledné magnetizace, se posunují směrem k vyšším frekvencím, u podmříží s opačnými magnetickými momenty je tomu opačně, přitom absolutní hodnoty posunů jsou zhruba stejné. To svědčí o makroskopickém příspěvku k lokálnímu magnetickému poli mířícímu proti směru celkové magnetizace, pravděpodobně se jedná o demagnetizační pole jednodoménoých částic, ale nelze vyloučit vliv vzájemných interakcí částic. Kvantitativní analýza byla provedena proložením (fitováním) experimentálních spekter funkcí F , která je součtem jednotlivých rezonančních křivek F_i . Omezili jsme se na frekvenční interval obsahující sobě relativně blízké rezonance podmříží 12k, $4f_1$, 2a a $4f_2$. Tvar rezonančních křivek F_i byl volen jako kvadrát Lorentzovy funkce, neboť se v obdobných případech osvědčil. Pro daný vzorek byly ponechány tyto volné parametry: rezonanční frekvence ν_i spektrálních čar, jednotný parametr b charakterizující šířku křivek, tj. společný pro všechny podmříže, a multiplikativní parametr A . Funkce F vyjadřující spektrální závislost intenzity má pak tvar

$$F(\nu) = A\nu^2 \sum_i F_i(\nu), \quad i = 12k, 4f_1, 2a, 4f_2, \quad (8.1)$$

kde kvadrát frekvence před sumou vyjadřuje obvykle používanou frekvenční korekci spekter a

$$F_i(\nu) = n_i \left(\frac{1}{1 + \frac{(\nu - \nu_i)^2}{b^2}} \right)^2, \quad (8.2)$$

přítom čísla n_i odpovídají relativním četnostem poloh 12k, 4f₁, 2a, 4f₂, tj. jsou v poměru 12:4:2:4 a ν_i jsou rezonanční frekvence nalezené u monokrystalu, rovné po řadě hodnotám 71,0416, 72,6187, 74,5375 a 75,7974 MHz. K proložení experimentálních dat pomocí vztahů 8.1 a 8.2 byla použita procedura nelineární regrese v software Sigmaplot 9.01. Grafy zobrazující srovnání experimentálních spekter a fitu jsou na obr. 91 a 92 a dokumentují, že byla dosažena dobrá shoda i pro zvolený malý počet volných parametrů. Výsledky fitu, tj. nalezené hodnoty ν_i a b , jsou uvedeny v tabulce 2 ve sloupcích označených čísly vzorku 996,4 a 990,3. Z parametru b je pak vypočtena šířka (FWHM) rezonanční křivky v poloviční výšce. K danému vzorku jsou ve vedlejším sloupci označeném d uvedeny rozdíly mezi hodnotami ν_i rezonančních frekvencí jader z jednotlivých podmříží nanokrystalického vzorku a monokrystalu (včetně znaménka). Je vidět, že tyto frekvenční posuny pro jednotlivé podmříže daného vzorku jsou si v absolutní hodnotě blízké; v tabulce je uveden průměr absolutních hodnot.

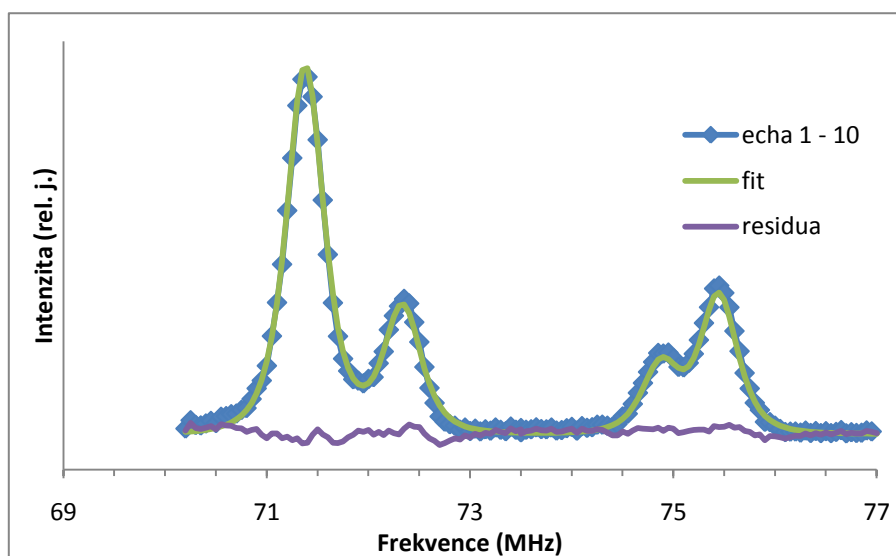
Tabulka 8.2. Parametry získané fitem pro spektra hexaferitů nanokrystalických vzorků a jejich srovnání se spektrem monokrystalu.

vzorek	975.5 (echo 1-10)	d (MHz)	996.4 (echo 1-10)	d (MHz)	990.3 (echo 1-10)	d (MHz)	monokrystal
ν_{12k} (MHz)	71,411	0,369	71,358	0,316	71,378	0,336	71,042
ν_{4f1} (MHz)	72,297	-0,322	72,363	-0,256	72,336	-0,283	72,619
ν_{2a} (MHz)	74,912	0,375	74,856	0,319	74,876	0,339	74,537
ν_{4f2} (MHz)	75,409	-0,388	75,47	-0,327	75,448	-0,349	75,797
b (MHz)	0,315		0,328		0,338		-
průměr $ d $ (MHz)	-	0,363	-	0,305	-	0,327	-
FWHM (MHz)	0,47	-	0,44	-	0,45	-	-

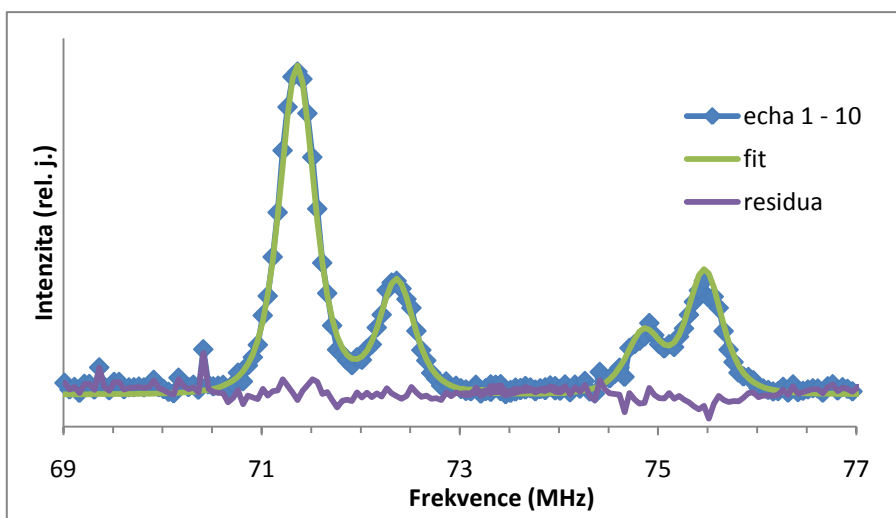
V aproximaci tvaru jednodoménových částic rotačním elipsoidům je demagnetizační faktor dán poměrem $p = R_a / R_c$, kde R_a je rozměr částice v hexagonální rovině a R_c je rozměr podél hexagonální osy. Pokud by posun rezonančních frekvencí oproti monokrystalu byl dán jen demagnetizačním polem jednodoménové částice a za předpokladu magnetizace ve směru hexagonální osy, zjištěné hodnoty d by odpovídaly poměru p rovnému 0,98 pro vzorek 996,4 a 0,89 pro vzorek 990,3, přitom byla použita magnetizace objemového vzorku 0,66 T hexaferitu podle [37]. Zjištěné velikosti frekvenčních posunů d by bylo vhodné konfrontovat, podobně jako

v [26], s hodnotami posunů vypočtenými ze středních rozměrů částic zjištěných např. elektronovou mikroskopií; takové údaje však prozatím nemáme k dispozici.

Šířka rezonančních křivek ve spektru jednoho i druhého vzorku je přibližně stejná (zatímco u monokrystalického vzorku jsou šířky čar nestejné, ovšem řádově menší). Může být dána distribucí demagnetizačních polí způsobenou distribucí poměrů p , ale i dalšími vlivy, např. nehomogenním demagnetizačním polem, nelze-li tvar částice dobře aproximovat elipsoidem, nebo distribucí interakčních polí mezi částicemi.



Obr. 90. Srovnání experimentálního spektra a fitu pro vzorek 990.3.

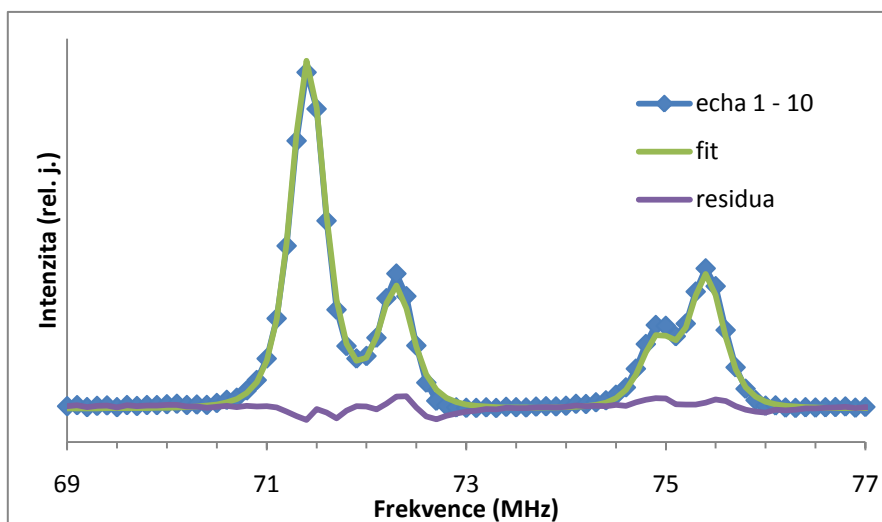


Obr. 91. Srovnání experimentálního spektra a fitu pro vzorek 996.4.

8.5.3 Vzorky série 975

Do této série patří měřené vzorky 975.3, 975.1 a vzorek 975.5. Jde o vzorky zpracovávané při stejné teplotě (600°C), ale po různou dobu, viz. tabulka 1. Vzorky obsahují maghemit i hexaferit, přitom podle rtg převažuje v molárním složení u prvních dvou vzorků maghemitová fáze, u posledního jsou obě komponenty zhruba stejně zastoupeny. Jak je zřejmé z výsledků uvedených v odstavcích 8.4.3 a 8.4.4, dostáváme v závislosti na experimentálních podmínkách odlišná spektra.

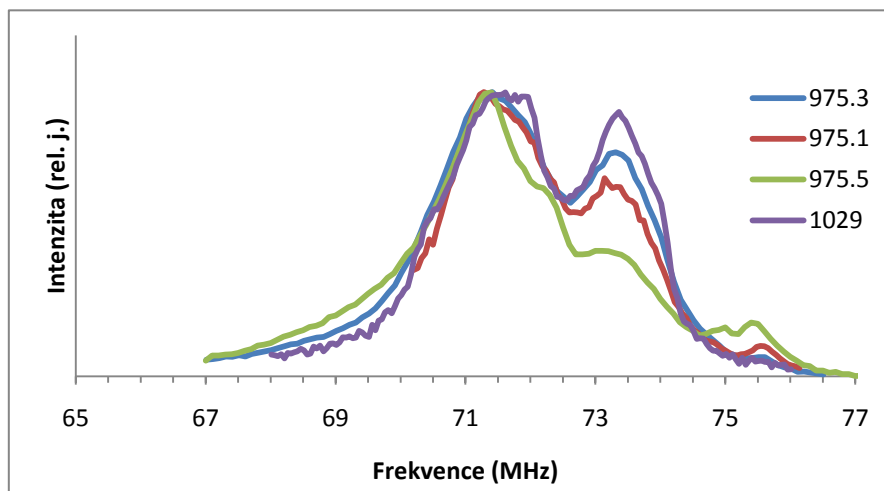
Pro vzorek 975.5, experiment s vysokou amplitudou rf pole, jsme provedli obdobný fit jako v předcházejícím paragrafu, t.j. vycházející ze vztahů 8.1, 8.2. Grafické znázornění experimentálního spektra a fitu je na Obr. 92, získané parametry jsou uvedeny v příslušném sloupci tabulky 2. Podobně jako je tomu u obr. 90 a 91, i zde křivka fitované funkce přes poměrně malý počet volných parametrů vcelku dobře souhlasí s experimentem. Nalezené parametry pro tento vzorek jsou blízké parametrům ostatních vzorků v tabulce 2. Frekvenční posun odpovídá demagnetizačnímu poli pro rozměry částic s poměrem $p = 0,78$.



Obr. 92. Srovnání experimentálního spektra a fitu pro vzorek 975.5.

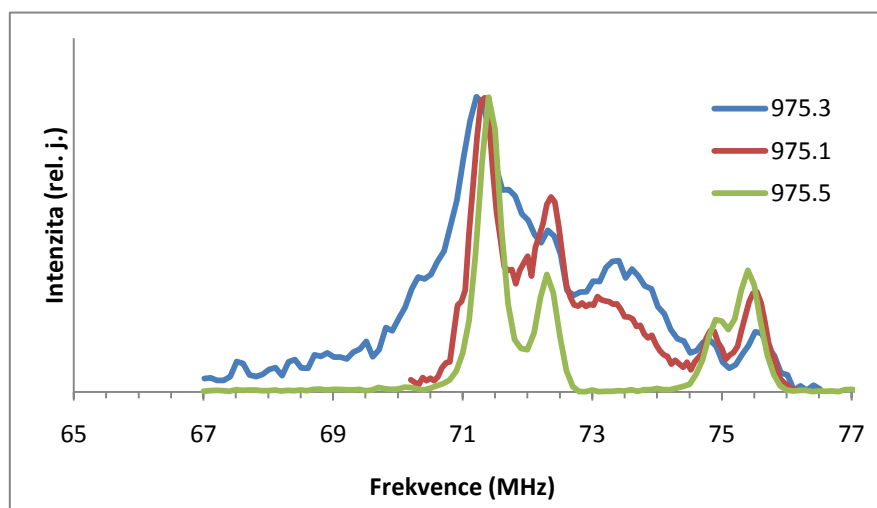
Závislost spektrálního průběhu na době žíhání při přípravě vzorku je dobře patrná ze srovnání na Obr. 93 a 94. Spektra vyhodnocená z několika (15) prvních ech z měření při slabém rf poli jsou znázorněna v Obr. 93 spolu se spektrem maghemitu (vzorku 1029). Spektrum vzorku s nejkratší dobou žíhání vykazuje silnou podobnost se spektrem vzorku 1029,

i když shoda není přesná. Z obrázku je pak jasně vidět, že s rostoucí dobou žihání se spektrální tvar stále více odchyluje od spektra maghemitu.



Obr. 93. Srovnání spekter vzorků série 975 měřených při slabé intenzitě rf pole a krátké opakovací době a spektra vzorku 1029. Vyhodnocována echa 1-15.

Na Obr. 94 jsou zobrazena spektra vyhodnocená z ech 36-51 z měření vzorků série 975 provedených při silném rf poli. S rostoucí dobou žihání grafy vykazují zřetelnou tendenci ke spektrálnímu průběhu typickému pro hexaferit, která je završena u vzorku 975.5 s nejdelším časem.



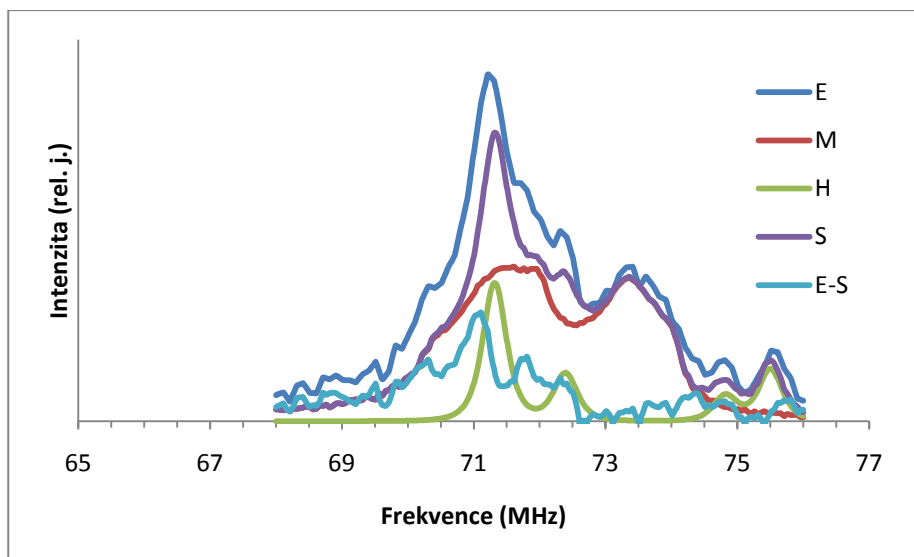
Obr. 94. Srovnání spekter vzorků série 975 měřených při vysoké intenzitě rf pole a dlouhé opakovací době. Vyhodnocována echa 36-51.

Z uvedených spekter vzorků série 975 je zřejmé, že spektrální průběh mnohdy neodpovídá ani čistě hexaferitovému ani čistě maghemitovému průběhu. Provedli jsme proto rozklad experimentálního spektra do komponent, které odpovídají maghemitu a hexaferitu. Cílem bylo kvalitativně posoudit, do jaké míry tyto dvě komponenty postačují. Rozklad byl proveden pro spektra z obr. 93, graf 975.5, a obr. 94, graf 975.3, tj. pro spektra, která se nejvíce odchylovala od spektrálního tvaru typického jak pro maghemit, tak pro hexaferit. Jako referenční spektrum maghemitu bylo použito experimentální spektrum vzorku 1029, volným parametrem maghemitové komponenty rozkladu byla pouze jeho celková intenzita. Hexaferitová komponenta byla modelována podobně jako ve vztazích (8.1) a (8.2), avšak namísto čtyř nezávislých parametrů frekvencí ν_i byl použit jediný volný parametr $|d|$ charakterizující frekvenční posun vzhledem k rezonančním frekvencím $\nu_{i,mono}$ monokrystalu (viz tabulka 2), tj. vztah (8.2) byl nahrazen výrazem

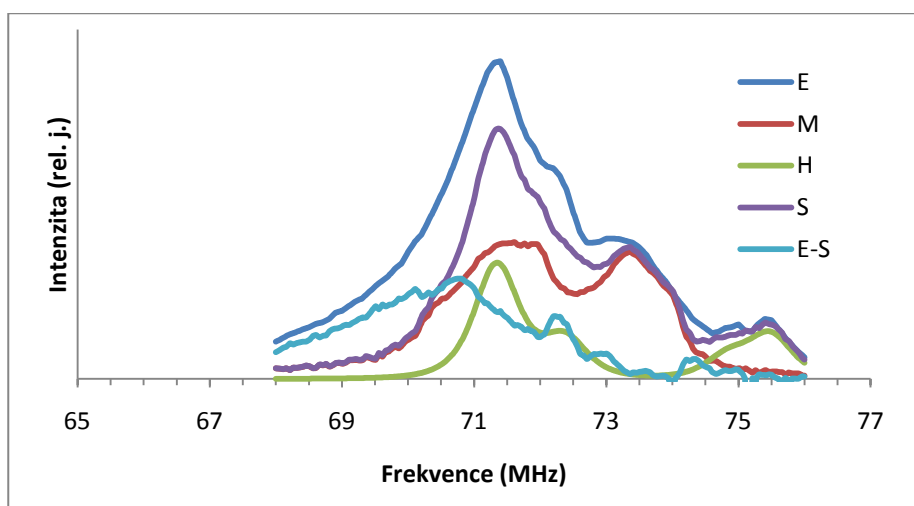
$$F_i(\nu) = n_i \left(\frac{1}{1 + \frac{(\nu - (\nu_{i,mono} \pm |d|))^2}{b^2}} \right)^2, \quad (8.3)$$

kde horní znaménko platí pro 12k, 2a a dolní znaménko pro 4f₁, 4f₂. Tento postup je zdůvodněn výsledky fitů hexaferitových vzorků, viz tabulka 2, a byl veden snahou o limitování počtu volných parametrů, které by sice ve větším počtu mohly formálně lépe vystihnout tvar spektra, ale neměly by realitě se blížící interpretaci. Volné parametry pro hexaferitovou komponentu byly tedy tři, a to posun $|d|$, parametr b určující šířku rezonančních křivek a celková intenzita.

Protože excitační frekvence použité při měření spekter jednotlivých vzorků se vzájemně neshodovaly, byla provedena interpolace spektrálních průběhů tak, aby byla všechna spektra převedena do jednotné frekvenční škály s krokem 0,01 MHz. Pro interpolaci dat byla použita procedura ze software Origin 7.0. Dekompozice byla provedena pomocí nelineární regrese v software Sigmaplot 9.01. Byla použita penalizační podmínka pro záporné hodnoty difference mezi experimentálním spektrem a součtem maghemitové a hexaferitové komponenty s váhou 50. Výsledky rozkladů jsou znázorněny na Obr. 95 a na Obr. 96.



Obr. 95. Dekompozice spektra vzorku 975.3 měřeného při silném rf poli, vyhodnocena echa 36-51. V grafu je zakresleno experimentální spektrum (E), maghemitová (M) a hexaferitová (H) komponenta a jejich součet (S) a difference mezi experimentem a tímto součtem (E-S). Spektrální průběh pro maghemit ... vzorek 1029, echa 1-15, spektrální průběh pro hexaferit viz text, parametry z fitu $b = 0.332$ MHz, $|d| = 0,094$ MHz.



Obr. 96. Dekompozice spektra vzorku 975.5 měřeného při slabém rf poli, vyhodnocena echa 1-15. V grafu je zakresleno experimentální spektrum (E), maghemitová (M) a hexaferitová (H) komponenta a jejich součet (S) a difference mezi experimentem a tímto součtem (E-S). Spektrální průběh pro maghemit ... vzorek 1029, echa 1-15, spektrální průběh pro hexaferit viz text, parametry z fitu $b = 0,620$ MHz, $|d| = 0,072$ MHz.

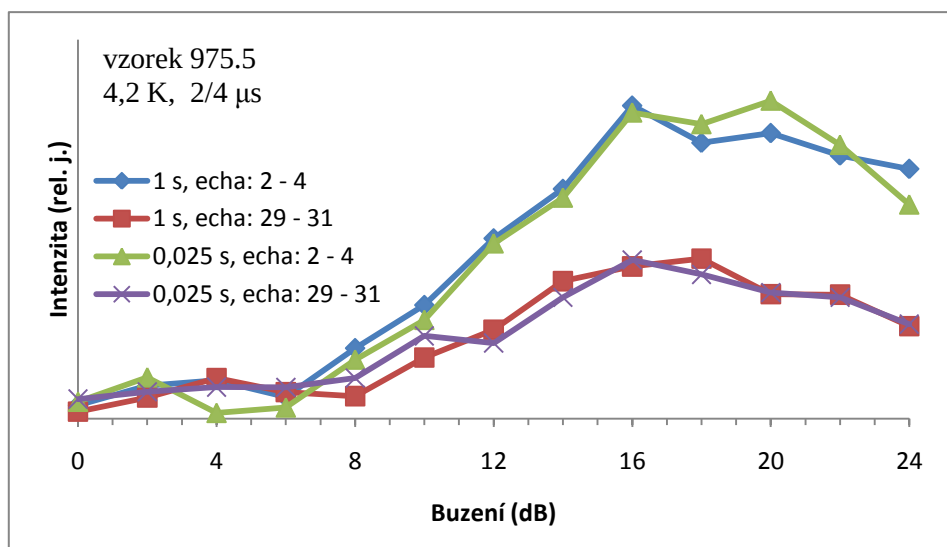
I když popsaná dekompozice má posloužit především ke kvalitativnímu pohledu a při tomto postupu nemá význam detailně se zabývat analýzou diferenčních spekter (E-S), je bezesporné, že diferenční spektrum je intenzivní. Jednoznačně ukazuje, že změřené spektrální průběhy nejsou prostým součtem spektra maghemitu (reprezentovaného spektrem vzorku 1029) a hexaferitu o složení $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, přitom výrazné intenzity obou diferenčních spekter leží

v intervalu kolem 71 MHz. Nabízejí se různá vysvětlení, mezi kterými nelze prozatím rozhodnout: může se jednat o nedokonale strukturně či magneticky uspořádanou povrchovou vrstvu nanokrystalků jednotlivých fází nebo o vrstevné chyby či jinou nestechiometrii ve vznikajícím hexaferitu.

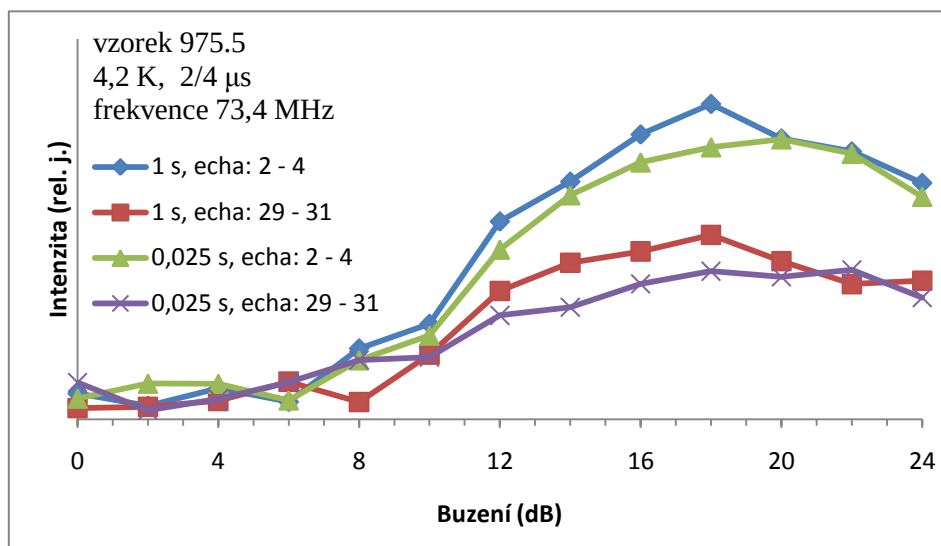
8.5.4 Excitační podmínky pro měření spekter

Tento paragraf je věnován detailnímu předvedení vlivu excitačních podmínek a způsobu zpracování dat na signál NMR. V grafech na obr. 96 až 101 jsou zobrazeny závislosti intenzity signálu NMR (vyhodnoceného jako amplituda Fourierovy transformace na excitační frekvenci) na intenzitě rf pole regulované útlumem atenuátoru v dB; všechna data jsou z měření vzorku 975.5. Pro danou excitační frekvenci jsou zobrazeny vždy čtyři křivky pocházející ze dvou měření lišících se opakovací dobou, přitom každé měření bylo zpracováno dvěma způsoby, a to z prvních ech nebo z ech s vyššími pořadovými čísly.

Uvedených šest obrázků lze zhruba rozdělit do tří skupin. První skupina, tj. Obr. 96 (frekvence 70,1 MHz) a Obr. 97 (frekvence 73,4 MHz) frekvenčně odpovídá rezonanci maghemitu. Rozdíly v excitaci (opakovací doba) nemají podstatnější vliv, rozdíly ve zpracování ovlivní intenzitu (pokles intenzity maxima pro echa s vyšším pořadovým číslem o desítky procent), ale maximum závislosti na amplitudě rf pole se výrazněji nemění (~18 dB).

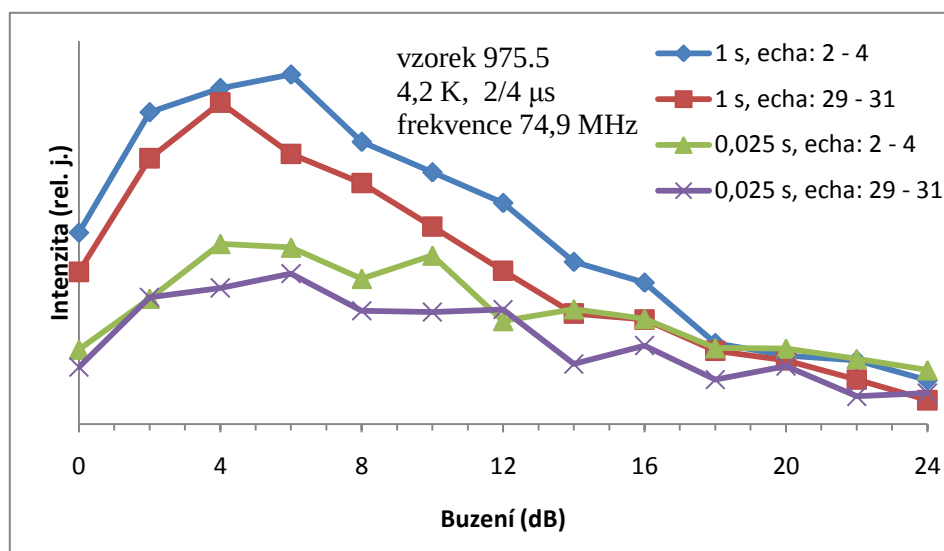


Obr. 96. Závislost intenzity signálu na intenzitě rf pole regulované útlumem atenuátoru v dB pro frekvenci 70,1 MHz.

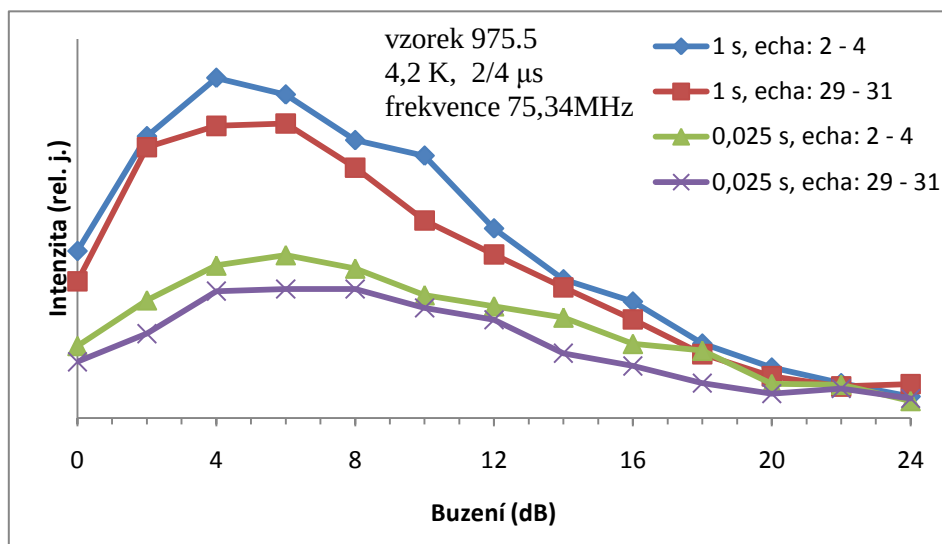


Obr. 97. Závislost intenzity signálu na intenzitě rf pole regulované útlumem atenuátoru v dB pro frekvenci 73,4 MHz.

Do druhé skupiny patří Obr. 98 (74,9 MHz) a Obr. 99 (75,34 MHz), jde tedy o frekvence spektrálních čar hexaferitu. Poloha maxim je, podobně jako u první skupiny, pro všechny zobrazené křivky přibližně shodná (~ 4 dB) a odpovídá podstatně ($\sim 5x$) intenzivnějšímu rf poli oproti maximu první skupině. Krátká opakovací doba způsobí pokles maxima o desítky procent, vliv výběru ech pro zpracování je jen mírný.

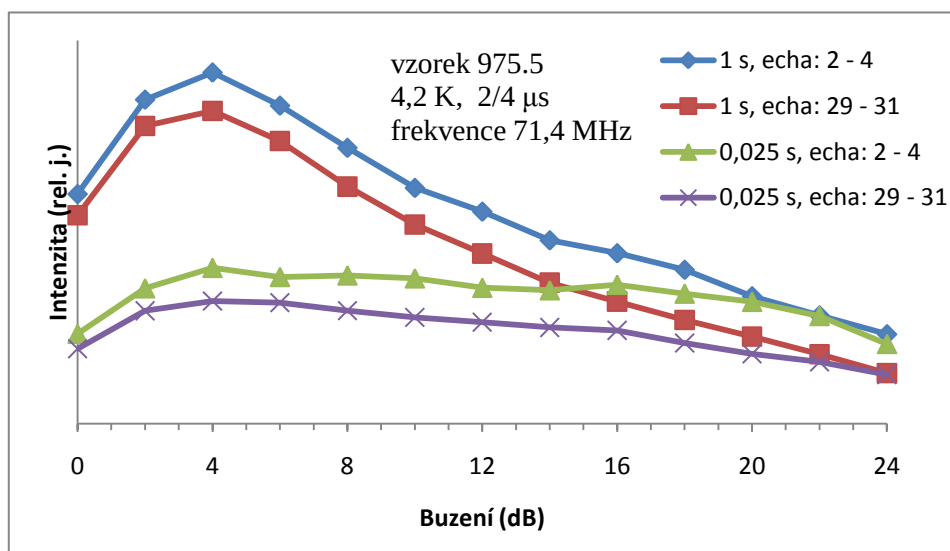


Obr. 98. Závislost intenzity signálu na intenzitě rf pole regulované útlumem atenuátoru v dB pro frekvenci 74,9 MHz.

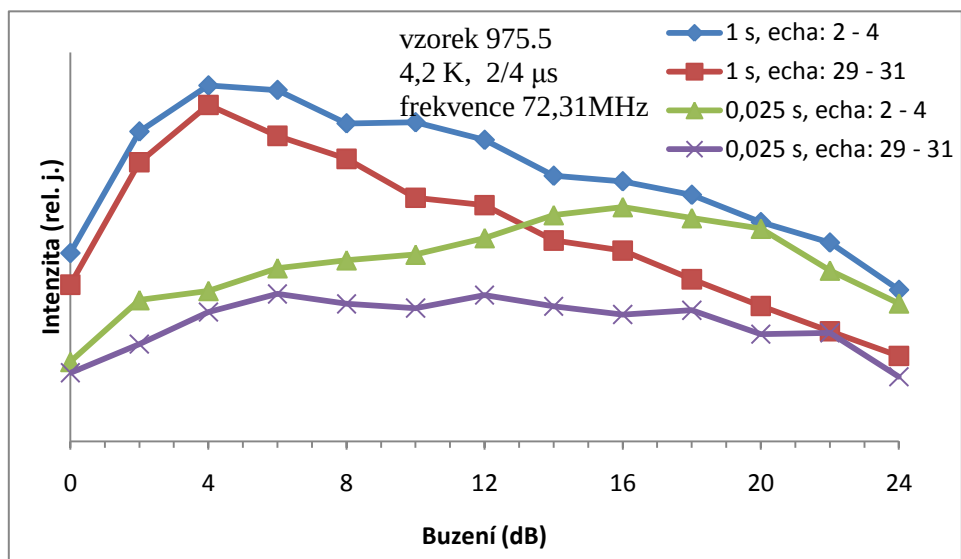


Obr. 99. Závislost intenzity signálu na intenzitě rf pole regulované útlumem atenuátoru v dB pro frekvenci 75,34 MHz.

Třetí skupinu tvoří zbývající obrázky, Obr. 100 (71,4 MHz) a Obr. 101 (72,31 MHz). Na těchto frekvencích má nenulovou intenzitu rezonance maghemitu i hexaferitu. Intenzita signálu je, na rozdíl od předcházejících grafů, nenulová v celé měřené oblasti intenzit rf polí, přitom maxima se objevují při ~4 dB a ~18 dB. Znázorněné křivky zřetelně dokumentují, jak jsou relativní intenzity maghemitového a hexaferitového signálu ovlivněny volbou parametrů excitace a zpracování. Lze pak shrnout preference: pro maghemit slabé rf pole, krátká opakovací doba, zpracování z prvních ech, a naopak pro hexaferit silné rf pole, dlouhá opakovací doba, zpracování i z ech s vyšším pořadovým číslem.



Obr. 100. Závislost intenzity signálu na intenzitě rf pole regulované útlumem atenuátoru v dB pro frekvenci 71,4 MHz.



Obr. 101. Závislost intenzity signálu na intenzitě rf pole regulované útlumem atenuátoru v dB pro frekvenci 72,31 MHz.

9. Závěr

V rámci diplomové práce byla změřena spektra ^{57}Fe NMR nanočásticových kompozitních vzorků obsahujících magnetické fáze maghemit a hexaferit. Měření byla provedena při teplotě 4,2 K v nulovém externím poli. Byly zjištěny tyto hlavní výsledky:

- Spektra NMR studovaných vzorků (s výjimkou 996,2) odpovídají magnetickým fázím (maghemitu a hexaferitu) uváděným z rtg analýzy.
- Spektra vzorků, které podle rtg analýzy obsahují z ferimagnetických fází pouze maghemit, se shodují s několika málo publikovanými maghemitovými spektry s tím, že v našich spektrech jsou dobře rozlišeny některé jejich strukturní rysy a jsou výraznější u vzorku s delší dobou žíhání.
- Spektra hexaferitových vzorků (s výjimkou 996.2) vykazují spektrální průběh charakteristický pro hexaferit typu M, tj. stechiometrii $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, přitom rezonanční frekvence jsou oproti monokrystalu posunuty a rozšířeny. Bylo provedeno proložení experimentálních spekter modelovou funkcí s pevně danými relativními intenzitami jednotlivých čar a společným parametrem určujícím jejich šířku. Byly tak nalezeny hodnoty zmíněných posunů a šířek spektrálních čar, přitom posuny jednotlivých spektrálních čar jsou (v absolutní hodnotě) pro daný vzorek přibližně stejné, což svědčí o makroskopickém příspěvku k lokálnímu poli. Pro jednotlivé vzorky byly z těchto posunů odhadnuty poměry tloušťky a průměru hexaferitových částic za předpokladu, že posuny jsou vyvolány pouze demagnetizačním polem.
- Spektra série 975 kompozitních vzorků dobře monitorují tepelný proces a vykazují zřejmou tendenci k růstu hexaferitové fáze s rostoucí dobou žíhání.

Z předloženého textu je dále zřejmé, že získaná spektra studovaných kompozitních materiálů (obsahujících maghemit i hexaferit) jsou závislá na volbě excitačních podmínek - parametrů pulsní sekvence a na způsobu vyhodnocování experimentálních dat. Volbou těchto parametrů pak ovlivňujeme, která jádra do daného spektra přednostně přispívají. Zjistili jsme, že ^{57}Fe NMR maghemitu a hexaferitu se výrazně liší v několika významných parametrech. Shrňme tyto vlivy:

- Volbou intenzity rf pole preferujeme buď rezonanci z hexaferitové fáze (silná rf pole), nebo z maghemitové fáze (slabá rf pole), což je dáno rozdílnými zesilovacími faktory obou fází.

- Zvolená opakovací doba souvisí s projevem spin-mřížkové relaxace. Krátká opakovací doba preferuje maghemitové spektrum, dlouhá opakovací doba umožní pozorovat také hexaferitové příspěvky.
- Zpracování dat s použitím spinových ech s vyšším pořadovým číslem umožňuje sledovat příspěvky s dlouhou spin-spinovou relaxační dobou (hexaferit), první echa umožní sledovat i příspěvky s krátkou spin-mřížkovou relaxační dobou (maghemit).

Separace signálů maghemitu a hexaferitu volbou výše uvedených parametrů může být u sledovaných kompozitních vzorků pouze částečná, což zřejmě souvisí s distribucemi těchto parametrů způsobenými nehomogenitami složení, a případně i magnetického uspořádání v rámci jednotlivých fází, viz např. poměrně široké křivky v závislostech intenzity signálu na intenzitě rf pole. Kvalitativní rozbor prokázal, že spektra nelze vždy považovat za prostý součet spekter ideálního hexaferitu a maghemitu. Další příspěvek k signálu může pravděpodobně pocházet z nedokonale uspořádané povrchové vrstvy nanokrystalků jednotlivých fází nebo z krystalků s nestechiometrickým složením.

10.Literatura

- [1] O'GRADY K., Biomedical Applications of Magnetic Nanoparticles, *J. Phys D: Applied Physics*. 2003, 36.
- [2] KRUPÍČKA S., Fyzika feritů a příbuzných magnetických kysličníků, Academia, Praha 1969.
- [3] STONER E.C., WOHLFARTH E.P., Phil. Trans. 1948, 240A, s. 599.
- [4] NÉEL L., Ann. Geoph. 5, 1949, s. 99-136.
- [5] Selected Works of Louis Néel, edited by N. Kurti (Gordon and Breach, New York, 1988 s. 407-427.
- [6] VEVERKA M., et al., Magnetic heating by cobalt ferrite nanoparticles. *Nanotechnology*. 2007, 18, s. 1-7.
- [7] VEVERKA M., et al., Strontium ferrite nanoparticles synthesized in presence of polyvinylalcohol: Phase composition, microstructural and magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007, 309, s. 106-112.
- [8] VEVERKA M., et al., Sr-hexaferrite/maghemite composite nanoparticles - possible new mediators for magnetic hyperthermia. *Nanotechnology*. 2008, 19, s. 106-112.
- [9] VASSEUR S., et al., Lanthanum manganese perovskite nanoparticles as possible in vivo mediators for magnetic hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006, 302, s. 315-320.
- [10] TARTAJ P., et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *J. Phys.D:Appl. Phys.* 2003, 36, R182.
- [11] LANDFESTER K., RAMÍREZ L.P., Encapsulated magnetite particles for biomedical application, *J. Phys. "Condens. Matter"*. 2003, 15, S1345.
- [12] GUPTA A. K., GUPTA M., Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*. 2005, 26, s. 3995-4021.
- [13] PIEPER M. W., KOOLS F., MOREL A., NMR characterization of Co sites in La+Co doped Sr hexaferrites with enhanced magnetic anisotropy. *Physical review B*. 2002, 65, s. 184402-1 - 184402-5.
- [14] NEUBERGER T., et al., Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005, 293, s. 483-496.
- [15] MORNET S., et al., Magnetic nanoparticles design for medical diagnosis and therapy. *J Mater. Chem*. 2004, 14, s. 2161-2175.

- [16] KLINGER R., HAMPEL S., BUCHNER B., Carbon nanotube based biomedical agents for heating, temperature sensing and drug delivery. *Int. J. Hyperthermia*. 2008, 24(6), s. 496-505.
- [17] POLLERT E., et al., New Tc-tuned magnetic nanoparticles for self-controlled hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007, 316, s. 122-125.
- [18] PANKHURST Q. A., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys.D: Appl. Phys.* 2003, 36, R167.
- [19] KAMPINGA H. H., Cell biological effects of hyperthermia alone or combined with radiation or drugs: A short introduction to newcomers in the field. *Int. J. Hyperthermia*. 2006, 22(3), s. 191-196.
- [20] THIESEN B., JORDAN A., Clinical applications of magnetic nanoparticles for hyperthermia. *Int. J. Hyperthermia*. 2008, 24(6), s. 467-474.
- [21] BERRY C.C., CURTIS A.S.G., Functionalization of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003, 36, R189.
- [22] SEDLÁK B., KUZMIN R. N., Jaderné rezonanční metody ve fyzicepevných látek, Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1978.
- [23] MEIBOOM S., GILL D., Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times, *Rev. Sci. Instrum.* 1958, 29, s. 688–691.
- [24] Studijní texty, úloha A10. Dostupný z WWW:
<http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_410.pdf>.
- [25] FREEMAN R., *Spin choreography*, Oxford University Press, 1997.
- [26] TUROV E.A., PETROV M.P., *Nuclear Magnetic Resonance in Ferro- and Antiferromagnets*, Halsted, New York 1972.
- [27] LEE S.-J., LEE S., The spin structure of maghemite investigated by ^{57}Fe NMR, *New J. Phys.* 2006, 8, s. 1–7.
- [28] BASTOW T.J., TRINCHI A., NMR analysis of ferromagnets: Fe oxides, *Solid State Nuclear Magnetic resonance*. 2009, 35, s. 25–31.
- [29] BASTOW T.J., TRINCHI A., et al., Vacancy ordering in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals observed by ^{57}Fe NMR, *J. Magn. Magn. Mater.* 2009, 321, s. 2677–2681.
- [30] JANUSZ J. P. et al., Local magnetic and electronic properties of surface oxidised Fe nanoparticles, *Solid State Phenomena*. 2008, 140, s. 47-54.

- [31] STREEVER R.L., Nuclear magnetic resonance studies of ^{57}Fe NMR in barium ferrite, *Phys. Rev.* 1969, 285, s. 186.
- [32] ŠTĚPÁNKOVÁ H., ENGLISH J., CASPARY E. G., LUTGEMEIER H., Hyperfine field anisotropy on iron nuclei in barium hexaferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* (1998) 253, s. 177-181.
- [33] ŠTĚPÁNKOVÁ H., ENGLISH J., NOVÁK P., SEDLÁK P., PFEFFER M., NMR spectra of ^{57}Fe in hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure, *Hyperfine Interactions.* 1989, 50, 639.
- [34] KUPFERLING M., GROSSINGER R., PIEPER MW, WIESINGER G, MICHOR H., RITTRE C., KUBEL F., Structural phase transition and magnetic anisotropy of La-substituted M-type Sr hexaferrite, *Phys. Rev. B.* 2006, 73, 144408.
- [35] ŠTĚPÁNKOVÁ H., KOUŘIL K., CHLAN V., GORNERT P., MULLER R., ŠTĚPÁNEK J., Internal magnetic fields in submicron particles of barium hexaferrite detected by ^{57}Fe NMR, *J. Magn. Magn. Mater.* 2010, 322, s. 1323-1326.
- [36] ŠTĚPÁNKOVÁ H., *Anizotropie hyperjemného pole ve ferimagnetických oxidech*, habilitační práce, MFF UK Praha. 1999.
- [37] ŠIMŠA Z, GERBER R., ATKINSON R., PAPA-KONSTANTINON P., Ferrites Proc. ICF 6 Tokyo 730, 1992