

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Lenka Kubíčková

Relaxivita magnetických nanočástic

Katedra fyziky nízkých teplot

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2015

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu své bakalářské práce doc. Mgr. Jaroslavu Kohoutovi, Dr. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, s níž se mi v průběhu vypracování této práce věnoval, dále Mgr. Vítu Herynkovi, Ph.D. z Institutu klinické a experimentální medicíny za ochotu a cenné rady, Mgr. Petru Brázdovi, Ph.D. z Oddělení strukturní analýzy Fyzikálního ústavu (FZÚ) AV ČR za syntézu nanočástic ϵ -Fe₂O₃ a ukázkou vyhodnocování XRD spekter, Ing. Miroslavu Veverkovi, Ph.D. z Oddělení magnetik a supravodičů FZÚ AV ČR za obalení nanočástic v SiO₂ a magnetická měření, Dr. RNDr. Petru Bezdičkovi z Laboratoře práškové rentgenové difrakce Ústavu anorganické chemie AV ČR za změření XRD spekter, Ing. Pavlu Veverkovi, Ph.D. z Oddělení magnetik a supravodičů FZÚ AV ČR a Ing. Adrianě Lančok, Ph.D. za snímky z TEM, Mgr. Petru Dvořákovi za zasvěcení do práce s NMR spektrometrem, Mgr. Tomáši Kmječovi za věcné připomínky a spoluúčast na korekturách této práce, Bc. Martinovi Těšickému za rady týkající se formální stránky práce a v neposlední řadě RNDr. Karlu Závětovi, CSc. za pečlivé přečtení manuskriptu.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

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

V Praze dne 19. 5. 2015

podpis

Název práce: Relaxivita magnetických nanočástic

Autor: Lenka Kubíčková

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

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

Abstrakt: Magnetické nanočástice nacházejí široké využití v medicíně zejména jako kontrastní látky pro T_1 - a T_2 -vážené obrazy při zobrazování magnetickou rezonancí (MRI). Schopnost kontrastní látky ovlivnit rychlost relaxace protonů v tkáni popisuje její relaxivita. Náplní předkládané bakalářské práce je charakterizace fyzikálních vlastností vzorků nanočástic ϵ - Fe_2O_3 obalených amorfním SiO_2 , především určení jejich relaxivit v závislosti na vnějším magnetickém poli, teplotě a tloušťce obalu SiO_2 . Ze snímků TEM byla získána distribuce velikostí nanočástic s mediánem ~ 20 nm s tloušťkou obalu ~ 4 ; 8; 12; 19 nm. Z XRD byly určeny mřížové parametry a stanoven obsah příměsi α - $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 2\%$, z Mössbauerovy spektroskopie byly vyhodnoceny hyperjemné parametry, na jejichž základě byl vyloučen vliv obalení na magnetické vlastnosti nanočástic. Z magnetických měření byl stanoven podíl ϵ - Fe_2O_3 a SiO_2 ve vzorcích. Z obalených vzorků nanočástic byly namíchány vodné suspenze různých koncentrací, u nichž byly metodami NMR v různých magnetických polích změřeny relaxivity r_1 , r_2 . Na vybrané suspenzi byla změřena teplotní závislost relaxivit v polích 0,47 T a 11,75 T. Polní a teplotní závislosti relaxivit odpovídají teoretickým modelům. Relaxivity r_2 zkoumaných vzorků jsou všeobecně nižší než u komerčních superparamagnetických kontrastních látek γ - Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . Vzhledem k jejich závislosti na druhé mocnině magnetizace v motional averaging režimu (MAR) lze relaxivity zvýšit zvětšením magnetizace ϵ - Fe_2O_3 cílenými substitucemi hliníku nebo galia.

Klíčová slova: ϵ - Fe_2O_3 , oxid železitý, nukleární magnetická rezonance, Mössbauerova spektroskopie, hyperjemné interakce

Title: Relaxivity of magnetic nanoparticles

Author: Lenka Kubíčková

Department: Department of Low Temperature Physics

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

Abstract: Magnetic nanoparticles have found broad applications in medicine, in particular as contrast agents for T_1 - and T_2 -weighted magnetic resonance imaging (MRI). The ability of a contrast agent to influence the proton relaxation rate in a tissue is described by its relaxivity. In the submitted bachelor thesis we characterise physical properties of samples of ϵ - Fe_2O_3 nanoparticles coated with amorphous silica (SiO_2), particularly with the aim to determine the dependences of their relaxivities on the magnetic field, temperature and thickness of silica coating. The distribution of the particle sizes was derived from the TEM pictures giving the median ~ 20 nm and the thickness of the silica coating ~ 4 ; 8; 13; 19 nm. The lattice parameters and presence of $< 2\%$ admixtures of α phase were ascertained by XRD analysis; hyperfine parameters obtained by Mössbauer spectroscopy indicate no change of magnetic properties of the particles by silica coating. The relative amount of ϵ - Fe_2O_3 and SiO_2 in the samples was specified from the magnetic measurements. Aqueous suspensions of different concentrations of coated nanoparticles were prepared, and their relaxivities r_1 , r_2 were measured in different magnetic fields. Temperature dependence of relaxivities of a chosen sample was obtained in fields 0.47 T and 11.75 T. Field and temperature dependences are in agreement with theoretical models. The r_2 relaxivities of examined samples are generally lower than those of commercially produced superparamagnetic contrast agents γ - Fe_2O_3 and Fe_3O_4 . Owing to their quadratic dependence on magnetisation in the motional averaging regime (MAR), the relaxivities may be enhanced by increasing the magnetisation with targeted substitutions of aluminium or gallium.

Keywords: ϵ - Fe_2O_3 , ferric oxide, nuclear magnetic resonance, Mössbauer spectroscopy, hyperfine interaction

Obsah

ÚVOD	1
1. MAGNETICKÉ NANOČÁSTICE	2
1.1 Magnetické vlastnosti látek	2
1.1.1 Magnetokrystalová anizotropie a doménová struktura	4
1.2 Oxidy železa	9
1.2.1 Magnetit Fe_3O_4	9
1.2.2 Polymorfy oxidu železitého Fe_2O_3	10
2. CHARAKTERIZAČNÍ METODY	13
2.1 Rentgenová strukturní analýza	13
2.1.1 Difraktometry	15
2.2 Mössbauerova spektroskopie	16
2.2.1 Mössbauerův jev	17
2.2.2 Mössbauerovské spektrum	17
2.2.3 Hyperjemné interakce	18
2.2.4 Mössbauerův spektrometr	21
2.3 DC magnetická měření	23
2.3.1 DC SQUID magnetometrie	23
2.3.2 Měření teplotní závislosti M_{ZFC} a M_{FC}	25
2.4 Transmisní elektronová mikroskopie	25
2.5 Nukleární magnetická rezonance	27
2.5.1 Jev nukleární magnetické rezonance	27
2.5.2 Blochovy rovnice	28
2.5.3 Relaxační doby T_1 a T_2	30
2.5.4 Pulzní metody	32

2.5.5	Měření relaxačních dob	34
2.5.6	Spektrometr NMR.....	35
2.5.7	Zobrazování pomocí magnetické rezonance (MRI)	36
3.	MAGNETICKÉ NANOČÁSTICE V MEDICÍNĚ	39
3.1	MN jako kontrastní látky pro MRI	39
3.1.1	Relaxivita magnetických nanočástic.....	40
3.2	Magnetická hypertermie.....	48
3.3	Cílený transport léků	49
4.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	50
4.1	ϵ-Fe₂O₃.....	50
4.2	Výroba vzorků.....	52
4.2.1	Syntéza nanočástic ϵ -Fe ₂ O ₃	52
4.2.2	Obalení vzorků v SiO ₂	52
4.3	Transmisní elektronová mikroskopie	53
4.4	Prášková rentgenová difrakce	57
4.5	Mössbauerova spektroskopie	59
4.6	DC magnetická měření.....	62
4.7	NMR, měření relaxivit.....	64
ZÁVĚR	80
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	82
SEZNAM TABULEK	90

Úvod

Články zabývající se nanomateriály, tedy materiály s redukováným jedním nebo více prostorovými rozměry na velikost nm, v současné době plní strany mnoha vědeckých časopisů. Vzhledem ke svým omezeným rozměrům – nanočástice se často skládají z pouhých několika tisíc atomů – disponují unikátními strukturními, chemickými, elektrickými a magnetickými vlastnostmi, což je činí vhodnými kandidáty pro řadu praktických aplikací. Magnetické nanočástice se pohybují v centru zájmu materiálového výzkumu již několik desetiletí, vedle využití v záznamových médiích, katalyzátorech, fotovoltaiických článcích, optických filtrech nebo senzorech slibují také zdokonalení některých diagnostických a terapeutických metod v medicíně. V kapitole 1 jsou rozvedeny magnetické vlastnosti nanočástic a faktory, které je ovlivňují. Část kapitoly je věnována oxidům železa, jež tvoří významnou skupinu magnetických materiálů.

Předmětem této práce je charakterizace sady vzorků nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obalených amorfním SiO_2 metodami rentgenové strukturní analýzy, Mössbauerovy spektroskopie, transmisní elektronové mikroskopie, DC magnetických měření a především nukleární magnetické rezonance s ohledem na potenciální využití tohoto materiálu jako kontrastní látky v zobrazování pomocí jaderné magnetické rezonance (MRI). V kapitole 2 jsou shrnuty základní principy výše uvedených metod, které byly použity při charakterizaci vzorků v experimentální části.

Potenciál studovaného materiálu stát se dobrou kontrastní látkou pro MRI vystihuje relaxivita, jíž je věnována převážná část kapitoly 3. V této kapitole jsou rovněž naznačeny další možnosti využití magnetických nanočástic v medicíně.

Kapitola 4 shrnuje výsledky měření provedených v rámci této práce. Kromě magnetických vlastností, fázového složení a struktury vzorků jsme zjišťovali relaxivitu nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve vodné suspenzi v závislosti na tloušťce obalové vrstvy SiO_2 , vnějším magnetickém poli a na teplotě. Na závěr je zhodnocen aplikační potenciál nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pro využití jako kontrastní látky v MRI a jsou navrženy možné směry dalšího výzkumu.

1. Magnetické nanočástice

Jako magnetické nanočástice je označován magnetický materiál typicky o velikosti menší než 10^{-7} m. Vyskytují se v nejrůznějších materiálech přírodního původu (v horninách, v keramických materiálech či živých organismech) nebo jsou vyráběny uměle např. pro využití v průmyslu (jako složka magnetických kapalin – ferrofluidů, permanentní magnety, měkké magnetické materiály, katalyzátory) a medicíně (kontrastní látky v MRI, [1]).

Metody výroby nanočástic lze rozdělit do dvou kategorií – shora dolů („*top-down*“) a zdola nahoru („*bottom-up*“). Při metodách *top-down* jsou nanočástice vytvářeny z větších systémů vhodným zpracováním, např. mletím, za vysokých teplot nebo leptáním. V *bottom-up* přístupech se částice formují nukleací atomů při ultravysokém vakuu či v kapalném prostředí, což ve spojení s metodami koloidní syntézy umožňuje vytvořit nanočástice s úzkou distribucí velikostí a vysokou mírou uspořádanosti struktury [1].

V této kapitole budou rozvedena specifika magnetických vlastností nanočástic a na závěr bude stručně pojednáno o oxidech železa, které jsou významné svým bohatým aplikačním potenciálem.

1.1 Magnetické vlastnosti látek

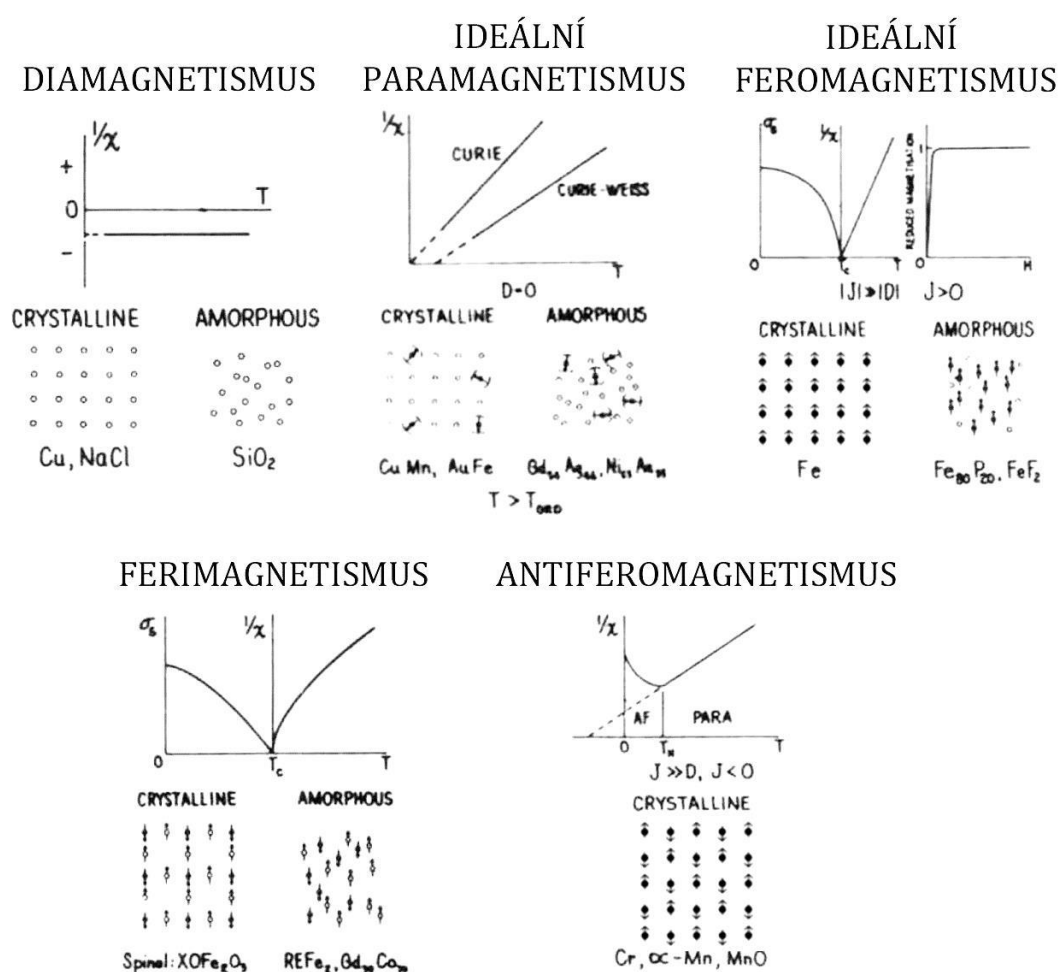
Magnetické vlastnosti látek jsou dány magnetickými momenty jejich atomů (iontů) a vzájemnými interakcemi těchto magnetických momentů. Odezvu materiálu na vnější magnetické pole pro slabě magnetické látky charakterizuje tenzorová veličina *magnetická susceptibilita* $\overrightarrow{\chi}_m$ definovaná vztahem

$$\vec{M} = \overrightarrow{\chi}_m \vec{H}, \quad (1.1)$$

kde \vec{M} je magnetizace – magnetický moment na jednotkový objem a \vec{H} intenzita vnějšího magnetického pole. Podle odezvy na vnější magnetické pole jsou materiály klasifikovány jako **diamagnetické** ($\chi_m < 0$, řádově 10^{-5}), **paramagnetické** ($\chi_m > 0$, řádově 10^{-3} až 10^{-5}) a látky s uspořádanými vlastními magnetickými momenty – **feromagnetické**, **ferimagnetické** ($\chi_m > 0$, řádově až 10^6), **antiferomagnetické** ($\chi_m > 0$, řádově 10^{-3}) ad., viz obrázek 1.1. Feromagnetika se vyznačují spontánním paralelním uspořádáním magnetických

momentů, ferimagnetika a antiferomagnetika antiparalelním uspořádáním momentů podmříží. V případě antiferomagnetik jsou magnetické momenty kompenzovány úplně, zatímco u ferimagnetik pouze částečně, čímž je zachován nenulový spontánní makroskopický magnetický moment látky.

Magnetické uspořádání však existuje pouze při teplotách nižších, než je kritická teplota, která je charakteristická pro daný materiál. U feromagnetik se nazývá *Curieova teplota* T_C , u ferimagnetik a antiferomagnetik *Néelova teplota* T_N . Nad touto kritickou teplotou materiály přechází do paramagnetického stavu a jejich magnetická susceptibilita s rostoucí teplotou dále klesá [2].



Obrázek 1.1: Schematické znázornění základních typů magnetických uspořádání materiálů (v krystalické a amorfni formě) a závislost $\frac{1}{\chi}$, případně specifické magnetizace σ , upraveno podle [69] a [8].

1.1.1 Magnetokrystalová anizotropie a doménová struktura

Magnetický stav látky je důsledkem ustanovení rovnováhy mezi výměnnou, magnetokrystalovou, magnetoelastickou a magnetostatickou energií.

Výměnná energie U_{ex} souvisí s kvantově mechanickými výměnnými interakcemi mezi elektrony, které jsou úzce spjaty s Pauliho vylučovacím principem a vedou k paralelnímu/antiparalelnímu uspořádání magnetických momentů. V klasickém přiblížení můžeme spiny atomů považovat za vektory a výměnnou energii feromagnetického krystalu popsat vztahem:

$$U_{ex} = - \sum_{i>j} 2J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j = -2JS^2 \sum_{i>j} \cos(\theta_{ij}), \quad (1.2)$$

kde se pro jednoduchost předpokládá existence jediného výměnného integrálu J a θ_{ij} je úhel mezi sousedními spiny \vec{S}_i a \vec{S}_j .

Magnetostatická energie U_m je potenciální energie feromagnetického tělesa ve vnějším magnetickém poli. Je tvořena součtem energie magnetostatické interakce feromagnetického tělesa s vnějším magnetickým polem s hustotou energie (Zeemanovská interakce):

$$f_H = -\mu_0 \vec{M} \vec{H}, \quad (1.3)$$

a demagnetizační energií o hustotě:

$$f_d = -\frac{\mu_0}{2} \vec{M} \vec{H}_d, \quad (1.4)$$

kteřá odpovídá interakci zmagetovaného tělesa s vlastním demagnetizačním polem \vec{H}_d , které závisí na tvaru vzorku (tvarová anizotropie). V případě homogenně zmagetovaného vzorku ve tvaru elipsoidu je:

$$f_d = \frac{\mu_0}{2} NM^2, \quad \vec{H}_d = -N\vec{M} \quad (1.5)$$

v němž N je příslušný demagnetizační faktor.

Energie magnetokrystalové anizotropie závisí na směru magnetizace vůči krystalografickým osám. Udává energii potřebnou k odklonu orientace magnetizace od fixních os systému, tzv. *snadných směrů*, v nichž energie magnetokrystalové anizotropie dosahuje minima. Pro jednoosý materiál (typicky hexagonální) hustota energie magnetokrystalické anizotropie nabývá tvaru

$$f_a = K_1' \sin^2 \theta + K_2' \sin^4 \theta \dots, \quad (1.6)$$

kde $K_1', K_2' \dots$ jsou anizotropní konstanty a θ úhel mezi vektorem magnetizace a osou krystalu. Pro kubické krystaly lze psát

$$f_a = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \dots, \quad (1.7)$$

kde α_i jsou směrové kosiny úhlů, které magnetizace svírá s čtyřčetnými osami krystalu.

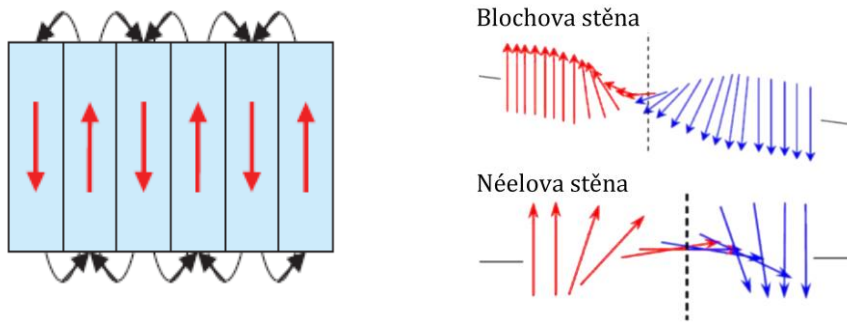
Energie magnetoelastická. Zmagnetováním vzorku dochází k jeho samovolné deformaci – magnetostrikci, která vede ke slabému porušení symetrie krystalu. Následkem je změna magnetokrystalové, případně výměnné energie. Deformace vzorku může tedy vést ke snížení celkové energie krystalu. Tím, že závisí magnetokrystalová energie na deformaci, závisí podle Hookova zákona i na mechanickém napětí v krystalu. Pro kubický krystal vystavený homogennímu tahu nebo tlaku můžeme příspěvek k magnetokrystalové anizotropii popsat hustotou magnetoelastické energie ve tvaru

$$f_\sigma = \frac{3}{2} \lambda \sigma \sin^2 \theta, \quad (1.8)$$

v němž λ je magnetostrikční konstanta charakteristická pro daný materiál a θ úhel, který svírá magnetizace se směrem napětí σ [3].

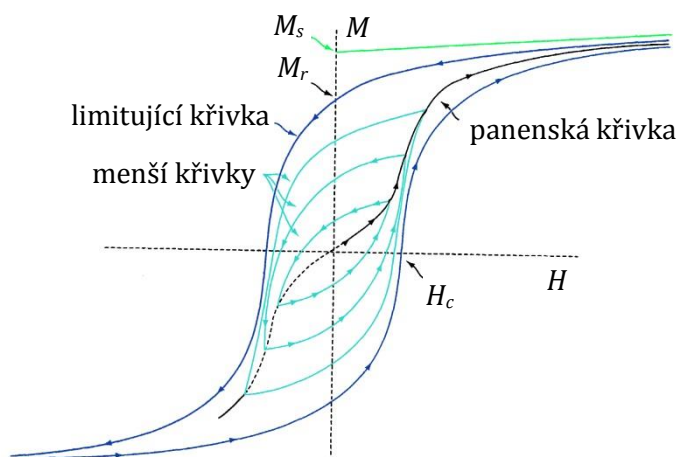
Povrchová anizotropie je způsobena redukcí symetrie a přítomností defektů v krystalové mříži na povrchu vzorku, proto hraje významnou roli především v malých systémech.

Důsledkem existence výměnné interakce a magnetokrystalové anizotropie je vznik doménové struktury, která se vyznačuje paralelním uspořádáním magnetických momentů v magnetických doménách. Magnetizace každé domény je orientována odlišně od magnetizací sousedních domén, mezi doménami existují přechodové oblasti, doménové stěny (viz obrázek 1.2), v nichž se směr jednotlivých magnetických momentů stáčí od směru magnetizace jedné domény ke směru magnetizace druhé domény. V objemovém materiálu domény nejčastěji odděluje Blochova stěna, v níž se směr magnetizace stáčí v rovině stěny, zatímco v tenkých vrstvách se častěji objevuje Néelova stěna, v níž se směr magnetizace stáčí v rovině kolmé na doménovou stěnu.



Obrázek 1.2: Doménová struktura feromagnetika (vlevo, převzato z [72]) snižuje celkovou energii magnetizace ve vlastním poli vzorku, domény jsou odděleny doménovými stěnami (vpravo, upraveno podle [73]) s postupnou reorientací magnetických momentů mezi orientacemi sousedních domén

Vzhledem k existenci doménové struktury není odezva feromagnetik na vnější magnetické pole lineární a závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli má charakter *hysterezní smyčky* (obrázek 1.3). Ve slabém vnějším poli se zvětšuje objem domén orientovaných výhodně vzhledem ke směru vnějšího pole, v silném poli se magnetizace stáčí do směru pole. Pokud je materiál vystaven vnějšímu poli intenzity H_s postačující k nasycení magnetizace v jednom směru, které je poté pomalu snižováno na nulu a následně zvyšováno na hodnotu $-H_s$ vedoucí k nasycení v opačném směru, získáme tzv. *limitující hysterezní křivku*. Při cyklickém opakování do nasycení v obou směrech pak získáme vždy tutéž křivku, zatímco při opakování cyklu do nižších polí obdržíme menší smyčku. V případě, že byl vzorek před měřením demagnetizován, získáme křivku prvotní magnetizace, tzv. *panenskou křivku*. Z hysterezní smyčky lze vyčíst např. velikost *koercitivního pole* H_c potřebného



Obrázek 1.3: Hysterezní smyčka – závislost magnetizace na aplikovaném vnějším magnetickém poli; upraveno [71]

k snížení magnetizace na nulu, *remanentní magnetizaci* M_r vzorku při nulovém vnějším poli či *nasyčenou magnetizaci* M_s [4].

Tloušťka Blochovy stěny mezi jednotlivými doménami je dána rovnováhou mezi výměnnou a anizotropní energií

$$\delta_s \sim \left(\frac{A}{K}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.9)$$

kde A je efektivní výměnná konstanta a K konstanta magnetokrytalové anizotropie. Plošnou hustotu energie Blochovy stěny můžeme obdobně popsat

$$\sigma_s \sim (AK)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.10)$$

Jelikož energie doménové stěny je úměrná její ploše (druhé mocnině poloměru), tak s klesajícím poloměrem částice klesá pomaleji, než demagnetizační energie, jež je úměrná objemu částice (třetí mocnina poloměru). Při určitém kritickém poloměru částice je tedy energeticky nevýhodné vytvoření doménové stěny a částice se stává jednodoménovou. Za předpokladu sférické částice lze odvodit kritický poloměr tohoto přechodu [1]

$$r_c = \sqrt{\frac{9A}{\mu_0 M_s^2} \left[\ln\left(\frac{2r_c}{a}\right) - 1 \right]}. \quad (1.11)$$

Tato rovnice vyžaduje numerické řešení. V jednodoménovém stavu částice vykazuje nasyčenou magnetizaci M_s i bez vnějšího magnetického pole. Ve vnějším poli se magnetizace částice může měnit pouze *koherentní rotací*, kdy jednotlivé magnetické momenty zůstávají vzájemně rovnoběžné a částice se chová jako gigantická molekula nesoucí obrovský magnetický moment.

Ve studiích, které se zabývají magnetickými nanočásticemi, je běžné v rámci aproximací pro jednodoménové nanočástice uvažovat hustotu energie ve tvaru

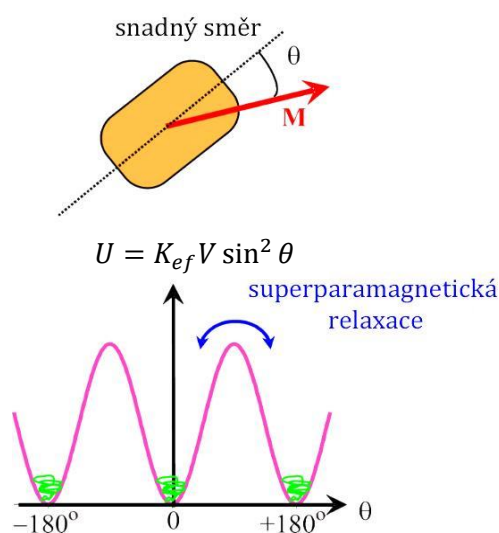
$$f_a = K_{ef} \sin^2 \theta, \quad (1.12)$$

kde θ je úhel mezi snadným směrem a magnetizací a K_{ef} je efektivní anizotropní konstanta pokrývající celkový efekt magnetokrytalické, povrchové a tvarové anizotropie. Lze ji rozepsat jako

$$K_{ef} = K_v + \frac{S}{V} K_s, \quad (1.13)$$

kde K_v a K_s jsou objemové a povrchové anizotropní konstanty, S je povrch a V objem částice [5].

Uvažujme jednodoménové nanočástice s energií $U = K_{ef}V \sin^2 \theta$. Aby mohla magnetizace nanočástice rotovat a překlápět se mezi snadnými směry, musí být překonána energetická bariéra $E_b = K_{ef}V$ (viz obrázek 1.4). Potřebnou energii mohou dodat teplotní fluktuace. Při dostatečně vysokých teplotách nebo dostatečně malém objemu ($k_B T \gg K_{ef}V$, k_B Boltzmannova konstanta) nanočástice přechází do **superparamagnetického** stavu. Soubor superparamagnetických nanočástic vykazuje paramagnetické chování, vymizí hystereze. Při nízkých teplotách nebo velkých objemech ($k_B T \ll K_{ef}V$) energie tepelných fluktuací nedostačuje k překonání anizotropní energetické bariéry. Nanočástice si zachovávají hysterezi, nachází se v tzv. **blokováném stavu**.



Obrázek 1.4: Schematické znázornění fluktuací magnetizace nanočástice – při nízkých teplotách vektor magnetizace fluktuuje poblíž jednoho ze snadných směrů, po překonání energetické bariéry $K_{ef}V$ magnetizace může fluktuovat mezi snadnými směry.
Upraveno podle [6].

Přechody přes anizotropní bariéru lze aproximovat pomocí Néelova relaxačního (korelačního) času

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{E_b}{k_B T}}. \quad (1.14)$$

Čas $\tau_0 \sim 10^{-13} - 10^{-9}$ s [6] závisí na vlastnostech nanočástice, např. objemu nanočástice, anizotropní konstantě či magnetizaci [7]. Pokud je doba měření $\tau_m \gg \tau_N$, magnetizace nanočástice během měření změní mnohokrát svou orientaci a její magnetický moment se vystředuje k nule - je v superparamagnetickém stavu. Pokud je $\tau_m \ll \tau_N$, nedojde během měření ke spontánní změně orientace magnetizace, tudíž pozorujeme nenulový magnetický moment nanočástice - blokový stav. Teplota, při níž je $\tau_m = \tau_N$, se nazývá **blokovácí teplota** přechodu ze superparamagnetického do feromagnetického stavu a můžeme ji vyjádřit jako [1]

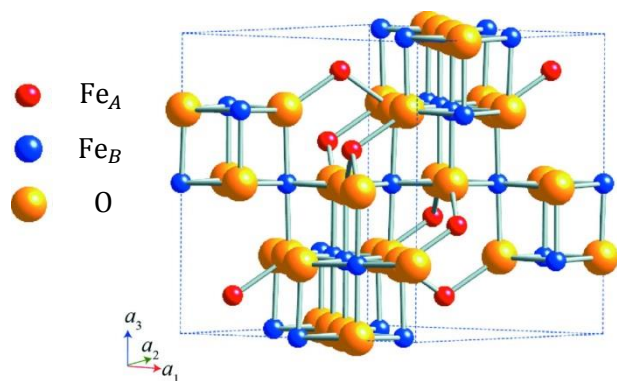
$$T_b = \frac{E_b}{k_B} \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) = \frac{K_{ef}V}{k_B} \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right). \quad (1.15)$$

1.2 Oxidy železa

Mezi magneticky uspořádanými materiály zaujímají oxidy železa výsadní postavení. Vyskytují se běžně v přírodě a jejich syntéza v laboratorních podmínkách obvykle není obtížná. Železo se v oxidech vyskytuje ve formě železnatých Fe^{2+} nebo železitých Fe^{3+} kationtů. V současnosti rozeznáváme 16 fází oxidů železa [8]. Mezi hydratované formy oxidů železa jsou řazeny hydroxidy ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, bernalit $\text{Fe}(\text{OH})_3$) a oxyhydroxidy železa (např. goethit $\alpha\text{-FeOOH}$, akaganéit $\beta\text{-FeOOH}$, lepidokrokrit $\gamma\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$, feroxyhit $\delta'\text{-FeOOH}$, ferihydrít $\text{FeOOH} \cdot 0,4 \text{H}_2\text{O}$ [9] nebo produkty koroze). Aplikacně zajímavějšími z hlediska využití v průmyslu a především medicíně jsou *nehidratované formy* oxidů železa: polymorfy oxidu železitého Fe_2O_3 a oxid železnato-železitý Fe_3O_4 (magnetit, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$). Do této skupiny patří rovněž průmyslově méně významný oxid železnatý FeO (wüstit).

1.2.1 Magnetit Fe_3O_4

Magnetit se od ostatních oxidů železa liší tím, že ve své struktuře obsahuje dvojmocné i trojmocné kationty železa, často v nestechiometrickém poměru. Krystalizuje v plošně centrované kubické soustavě inverzního spinelového typu spadající do prostorové grupy $4/m \bar{3} 2/m$ [10], s mřížovým parametrem $a = 8,397 \text{ \AA}$ (viz obrázek 1.5). Kationty Fe^{2+} se vyskytují v tetraedrických (A) pozicích, zatímco Fe^{3+} obsazují jak tetraedrické, tak oktaedrické (B) pozice. Magnetit se až do



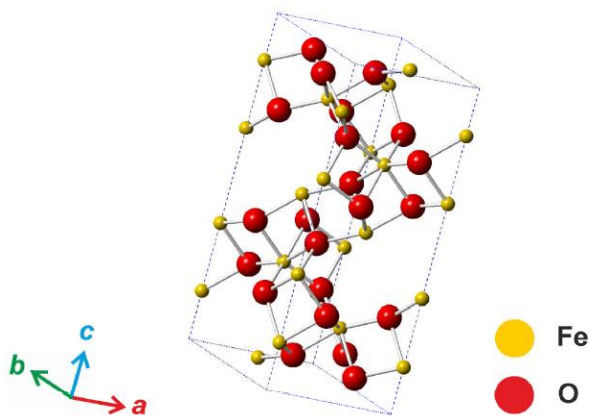
Obrázek 1.5: Struktura Fe_3O_4 (některé okrajové atomy elementární buňky byly odstraněny kvůli větší přehlednosti); převzato z [74]

Curieovy teploty ~ 850 K chová jako ferimagnetikum, nesterjně velké magnetické momenty v A a B pozicích jsou uspořádány antiparalelně [8]. Při teplotě ~ 120 K magnetit prochází Verweyovým přechodem, při němž dochází k uspořádání dříve delokalizovaných nábojů v B pozicích („charge ordering“) a tím ke snížení elektrické vodivosti o dva až tři řády [11].

1.2.2 Polymorfy oxidu železitého Fe_2O_3

Krystalická forma oxidu železitého se vyskytuje ve čtyřech rozdílných polymorfech, které se vzájemně liší svou krystalickou strukturou a tedy i fyzikálními vlastnostmi. Termodynamicky nejstabilnějším polymorfem oxidu železitého je $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, společně s $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se nacházejí volně v přírodě a mohou nabývat jak makroskopických rozměrů, tak velikosti řádu nanometrů. Naproti tomu $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jsou vzácné polymorfy vyskytující se pouze v nanosvětě, které jsou téměř výhradně připravovány synteticky v laboratoři.

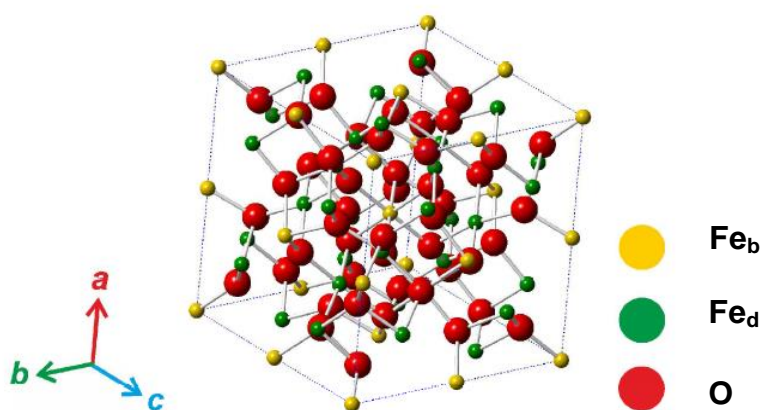
Nejběžnější polymorf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) má romboedricky centrovanou hexagonální krystalovou strukturu korundového typu popsatelnou v rámci prostorové grupy $R\bar{3}c$ s mřížovými parametry $a = 5,036$ Å a $c = 13,749$ Å [12], viz obrázek 1.6. Při teplotách pod teplotou ~ 260 K se chová jako ideální antiferomagnet se spiny orientovanými ve směru osy c . Nad teplotou ~ 260 K, při které hematit prochází Morinovým přechodem, se spiny stáčí o 90° do téměř antiparalelní pozice, materiál se stává slabě feromagnetickým. V případě nanočástic (o velikosti typicky pod 20 nm) k Morinovu přechodu nedochází, nanočástice zůstávají slabě feromagnetické až do teplot pod 4,2 K. Nad Néelovou teplotou ~ 950 K hematit ztrácí magnetické uspořádání a stává se paramagnetickým. Jedná se o termodynamicky stabilní fázi, na niž se transformují ostatní polymorfy při zahřátí na dostatečně vysokou teplotu. Vzhledem ke slabé



Obrázek 1.6: Struktura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
převzato z [75]

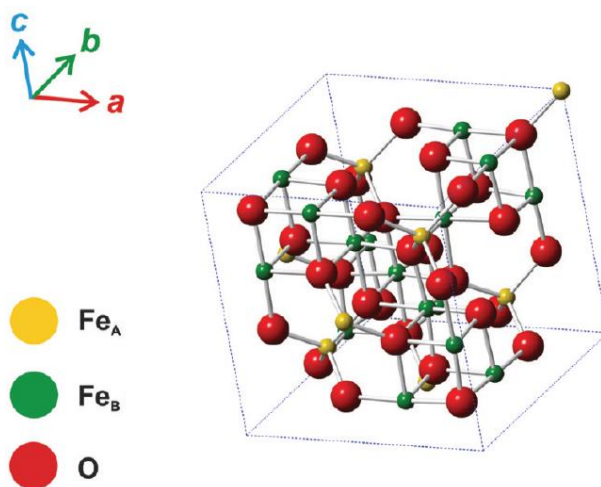
magnetické odezvě není příliš vhodný k magnetickým aplikacím.

Vzácný metastabilní polymorf $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vykazuje prostorově centrovanou kubickou strukturu s mřížovým parametrem $a = 9,393 \text{ \AA}$ [12], která spadá do prostorové grupy $Ia\bar{3}$, viz obrázek 1.7. Ionty Fe^{3+} obsazují dvě neekvivalentní oktaedrické pozice: d se symetrií C_2 a b se symetrií C_{3i} . Jedná se o jediný polymorf Fe_2O_3 , který je paramagnetický při pokojové teplotě, neboť ztrácí antiferomagnetické uspořádání již při teplotách 100–119 K.



Obrázek 1.7: Struktura $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$; převzato z [75]

Druhým nejběžnějším polymorfem oxidu železitého je $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit). Krystalizuje v kubické soustavě inverzního spinelového typu, v prostorové grupě $P4_132$ s mřížovým parametrem $a = 8,351 \text{ \AA}$ [12], viz obrázek 1.8. Podobně jako u magnetitu železité kationty zauímají dvě krystalograficky neekvivalentní pozice, tetraedrickou (A) a oktaedrickou (B). Třetina kationtů v oktaedrických pozicích magnetitu je však v případě maghemitu nahrazena vakancemi, které kompenzují přebytek kladného náboje. Maghemit se při pokojové teplotě chová jako ferimagnetikum. Jeho Néelovu teplotu se dosud



Obrázek 1.8: Struktura $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; převzato z [12]

nepodařilo experimentálně určit, neboť při teplotách nad 600 K dochází k transformaci maghemitu na hematit, zatímco Néelova teplota maghemitu je odhadována na 780 – 980 K. Nanočástice γ -Fe₂O₃ při velikosti pod ~30 nm přechází do superparamagnetického stavu se silnou odezvou na vnější magnetické pole a jako takové se staly modelovým materiálem např. pro studium superparamagnetismu, superparamagnetické relaxace, magnetických jevů v nanosvětě či mezičásticových interakcí.

Vlastnosti vzácného metastabilního polymorfu ϵ -Fe₂O₃ jsou rozvedeny v kapitole 4.1.

2. Charakterizační metody

V této kapitole budou stručně popsány metody využitě k charakterizaci fyzikálních vlastností vzorků nanočástic, jež byla součástí této práce. Větší prostor je věnován hlavním metodám používaným v této práci a to nukleární magnetické rezonanci a Mössbauerově spektroskopii, zatímco rentgenová strukturní analýza, transmisní elektronová mikroskopie a DC magnetická měření jsou zmíněna spíše okrajově.

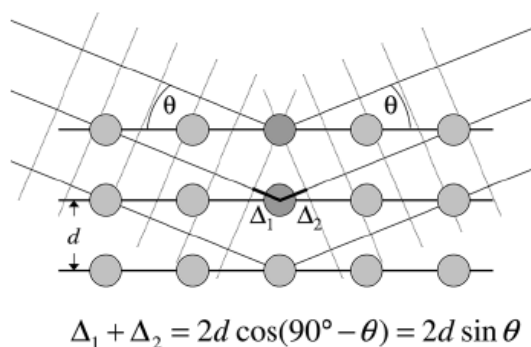
2.1 Rentgenová strukturní analýza

Cílem rentgenové strukturní analýzy (rentgenové krystalografie, XRD) je zjistit atomovou nebo molekulovou strukturu studovaného materiálu. Tato metoda je založená na difrakci rentgenového záření, které je svou vlnovou délkou srovnatelné s meziatomovými vzdálenostmi v krystalických látkách.

Základním vztahem strukturní analýzy založené na difrakci je *Braggův zákon* (obrázek 2.1), který udává podmínku pro konstruktivní interferenci záření rozptýleného na osnově krystalových rovin:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (2.1)$$

kde λ je vlnová délka záření, d_{hkl} vzdálenost periodicky se opakujících krystalových rovin hkl , kde hkl jsou difrakční indexy, θ se nazývá Braggův úhel (2θ pak difrakční úhel) a udává úhel, který svírá primární svazek záření s rovinami hkl .



$$\Delta_1 + \Delta_2 = 2d \cos(90^\circ - \theta) = 2d \sin \theta$$

Obrázek 2.1: Braggův zákon – intenzita záření rozptýleného na osnově rovin hkl je maximální, pokud je fázový posun $\Delta_1 + \Delta_2$ roven násobku vlnové délky dopadajícího záření; převzato z [15]

Strukturu studovaného materiálu můžeme reprezentovat *rozdělením elektronové hustoty* $\rho(\vec{r})$, které je periodickou funkcí polohy \vec{r} . Jsou-li \vec{s}_0 a \vec{s} směrové vektory dopadající a rozptýlené vlny rentgenového záření o velikosti $\frac{1}{\lambda}$

a označíme-li $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$, pak je výsledná vlna ve směru \vec{s} dána integrálem přes objem objektu

$$F(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r} \vec{S}} dV. \quad (2.2)$$

F se nazývá *rozptylový faktor* objektu, který určuje intenzitu záření rozptýleného objektem do různých směrů. Rozptyl záření na atomu pak popíšeme *atomovým rozptylovým faktorem* f

$$f(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r} \vec{S}} dv, \quad (2.3)$$

v němž integrujeme přes objem atomu. Rozptylový faktor jedné elementární buňky označujeme jako *strukturní faktor* a pro polohy \vec{r}_j jednotlivých atomů v buňce získáme rozepsáním do složek vztah

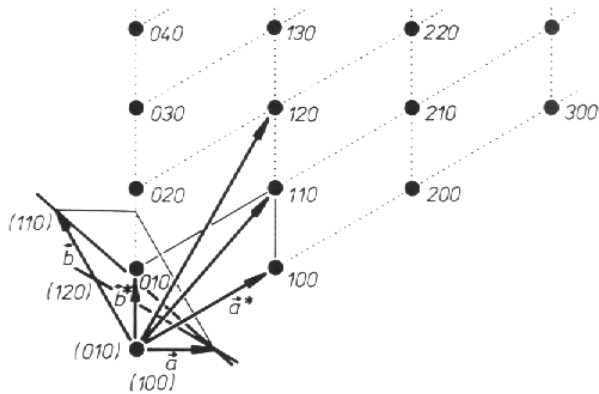
$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} = |F(hkl)| e^{i\alpha(hkl)}, \quad (2.4)$$

kde N je počet atomů v elementární buňce, $|F(hkl)|$ amplituda strukturního faktoru a α jeho fáze. Intenzitu rozptýleného záření můžeme zapsat vztahem [13]

$$I(hkl) = K |F(hkl)|^2 L_p(\theta) A(\theta) m(hkl), \quad (2.5)$$

v němž K je škálový faktor, $L_p(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$ Lorentzův-polarizační faktor [14], $A(\theta)$ absorpční faktor. V případě práškových a polykrystalických vzorků se do vztahu zahrnuje rovněž faktor četnosti $m(hkl)$ udávající počet rovin se stejným d_{hkl} , které přispívají k výsledné intenzitě reflexe. Korekce na tepelný pohyb atomů je provedena záměnou $f \rightarrow f e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda}}$, kde B je izotropní teplotní faktor.

Obrazem krystalových rovin vzorku je **reciproká mříž**, kterou lze zkonstruovat tak, že ze společného počátku vedeme normály ke každé z osnov rovin hkl přímé mříže, na něž do vzdálenosti $\frac{1}{d_{hkl}}$ vyneseme příslušný bod reciproké mříže (obrázek 2.2). V případě difrakce na monokrystalických vzorcích získáme reciprokou mříž tvořenou oddělenými body, u práškových a polykrystalických vzorků kružnice různých intenzit, které je třeba přeintegrovat přes celý obvod.



Obrázek 2.2: Příklad konstrukce reciproké mříže k přímé mříži v rovině kolmé na osnovu rovin (001), \vec{a} a \vec{b} jsou vektory přímé mříže, \vec{a}^* a \vec{b}^* vektory reciproké mříže; převzato z [14]

Běžnou metodou analýzy spekter práškových vzorků je *Rietveldova analýza*, při níž je difrakční spektrum reprezentováno matematickým modelem s mnoha proměnnými parametry (např. velikost mřížových parametrů), jejichž hodnota je iterativně vypočtena tak, aby rozdíl mezi vypočítaným a naměřeným spektrem byl minimální [15]. Z poloh difrakčních linií lze zjistit informace o geometrii krystalové mříže a mřížových parametrech, případně o poruchách v mříži. Z rozšíření difrakčních linií lze získat informaci také o velikosti koherentně difraktujících domén (krystalitů) a vnitřních nehomogenních deformacích mříže. Z integrálních intenzit můžeme určit fázové složení, strukturu krystalové mříže, střední kvadratické výchylky atomů (Debyeovy-Wallerovy faktory), případně přednostní orientaci krystalitů [16].

2.1.1 Difraktometry

Rentgenové záření v experimentech rentgenové difrakce je generováno nejčastěji rentgenovou lampou, v níž jsou elektrony vystupující ze žhavené katody urychlovány napětím 20 – 60 kV, následně dopadají na anodu, kde je část jejich energie (~1%) využita na emisi rentgenového záření. V difrakčních experimentech se využívá čára K_{α} (vážený průměr čar $K_{\alpha 1}$ a $K_{\alpha 2}$) charakteristického spektra, jež vzniká po ionizaci atomů anody při přechodech elektronů z vyšších energetických hladin na díry v K slupkách atomů. Dalším zdrojem rentgenového záření je synchrotron, kde je záření emitováno elektrony pohybujícími se v magnetickém poli magnetů akumulárního prstence. Intenzita rentgenového záření difraktovaného na vzorku je měřena detektorem.

Nejběžnějším typem difraktometru pro práškové a polykrystalické vzorky je *difraktometr s Braggovým-Brentanovým uspořádáním* (obrázek 2.3).

V hlavní ose difraktometru se nachází rovinný vzorek s povrchem tečným k fokusační kružnici. Detektor se pohybuje podél kružnice goniometru, na níž dochází k fokusaci difraktovaných paprsků, dvojnásobnou úhlovou rychlostí oproti natáčení vzorku podél hlavní osy [14].

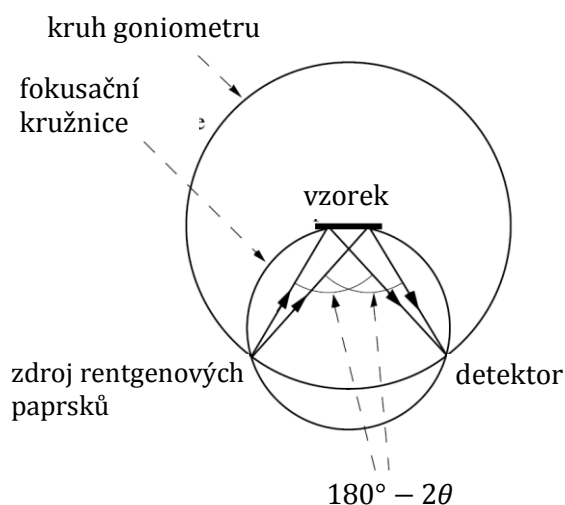
Mezi další metody měření spekter práškových a polykrystalických vzorků patří např. *Debyeova-Scherrerova metoda*, při níž je vzorek nejčastěji umístěn v ose válcové

komory, po jejímž obvodu je upevněn film zachycující interferenční maxima v daném prostorovém výřezu [13]. Další možností je umístění vzorku před plochu filmu, na němž pak jsou zaznamenány soustředné difrakční kružnice. Toto uspořádání difrakčních experimentů se objevuje např. v elektronových mikroskopech.

Difraktometry pro studium monokrystalů převážně vycházejí z Braggova-Brentanova uspořádání, navíc umožňují natáčení krystalu i detektoru kolem několika různých os (dvoukruhový, čtyřkruhový difraktometr ad.).

2.2 Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie se od objevu jevu bezodrazové jaderné rezonanční fluorescence Rudolfem Mössbauerem v roce 1958 stala mocným nástrojem materiálového výzkumu [17]. Metoda využívá jader atomů jako lokálních sond citlivých na malé změny magnetických a elektrických polí v místě jader, které jsou vytvářeny elektronovou strukturou v jejich bezprostředním okolí. Mössbauerova spektroskopie izotopu ^{57}Fe je schopna mimo jiné určit valenční (oxidační) a spinový stav iontů železa, velikost a orientaci jejich



Obrázek 2.3: Difraktometr s Braggovým-Brentanovým uspořádáním; upraveno podle [76]

magnetických momentů v podmřížkách krystalové struktury a umožňuje na základě odlišnosti hyperjemných parametrů velice přesnou fázovou analýzu materiálů obsahujících železo.

2.2.1 Mössbauerův jev

Mössbauerovým jevem je označována jaderná rezonanční fluorescence při zanedbatelné energii zpětného rázu jádra, který je spojen s absorpcí či emisí γ kvanta [18]. V experimentech využívajících Mössbauerův jev předchází emisi γ záření ze zdroje rozpad radioaktivního mateřského jádra α - nebo β - rozpadem, případně K-záchytem, kterým vzniká jádro požadovaného izotopu v excitovaném stavu s energií E_e . Za předpokladu bezodrazové emise jádro při přechodu do základního stavu o energii E_g vyzáří foton s energií $E_0 = E_e - E_g$, který následně může být absorbován jádrem stejného prvku, které se nachází ve zkoumaném vzorku (tzv. jaderná rezonanční absorpce). Pohlcením fotonu toto jádro přejde do excitovaného stavu a následně reemituje další γ kvantum (tzv. jaderná rezonanční fluorescence), případně přejde do základního stavu předáním energie jádra vnitřní elektronové K-slupce, které je provázeno nezářivou emisí konverzních elektronů. Dostatečně velká pravděpodobnost bezodrazového procesu je zajištěna v případě, kdy je jádro upevněno v krystalové mříži materiálu a energie zpětného rázu je přenesena na celý krystal.

2.2.2 Mössbauerovské spektrum

Využitím atomových jader jako lokálních sond ve studovaném materiálu lze pomocí Mössbauerova jevu získat informace o elektronové struktuře jejich nejbližšího okolí. Nejběžněji používanou sondou v Mössbauerově spektroskopii je izotop ^{57}Fe s energií přechodu $E_0 = 14,4$ keV a přirozeným zastoupením 2,14 %. Nejčastěji využívaným mateřským izotopem jader ^{57}Fe a tedy nejrozšířenějším γ -zářičem pro Mössbauerovu spektroskopii je izotop ^{57}Co . Energií γ kvant emitovaných zářičem E'_γ můžeme modulovat prostřednictvím Dopplerova jevu periodickým pohybem zářiče směrem ke vzorku a od něj rychlostí v :

$$E'_\gamma = E_\gamma \pm \frac{v}{c} E_\gamma, \quad (2.6)$$

kde E_γ je energie vyzářeného γ kvanta při nulové rychlosti pohybu zářiče a c je rychlost světla ve vakuu. Intenzita naměřených absorpčních čar spektra je pak obvykle uváděna v závislosti na rychlosti pohybu zářiče v . Mezi základní parametry spektra patří šířka a intenzita absorpční křivky, její posun a hyperjemná struktura.

2.2.3 Hyperjemné interakce

Hyperjemné interakce zahrnují interakce elektrického náboje a magnetického momentu jádra s elektrickými a magnetickými poli vytvářenými vlastním elektronovým obalem a sousedními ionty v krystalové mřížce materiálu. Vznikají jako důsledek konečného rozměru jádra a existence jeho vnitřní struktury, jejich přítomnost následně ovlivňuje detaily struktury jaderných energetických hladin. V Mössbauerově spektroskopii uvažujeme především elektrickou monopólovou interakci, elektrickou kvadrupólovou interakci a magnetickou dipólovou interakci.

Elektrická monopólová interakce vzniká jako Coulombovská interakce celkového náboje jádra Ze s elektrony, které mají nenulovou pravděpodobnost výskytu v místě jádra. Vzhledem k tomu, že na jádra ve zdroji záření a ve vzorku působí obecně různá hustota náboje okolních elektronů $e|\psi(0)|^2$, liší se i energie emitovaného E_S a absorbovaného E_A záření. Projevem tohoto rozdílu ve spektru je posun absorpční křivky v rychlostní ose vůči nulové hodnotě (viz obrázek 2.4), tzv. *izomerní posun* δ [17]:

$$\delta = c \frac{E_A - E_S}{E_0} = \frac{c}{E_0} \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} \{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \} (R_e^2 - R_g^2), \quad (2.7)$$

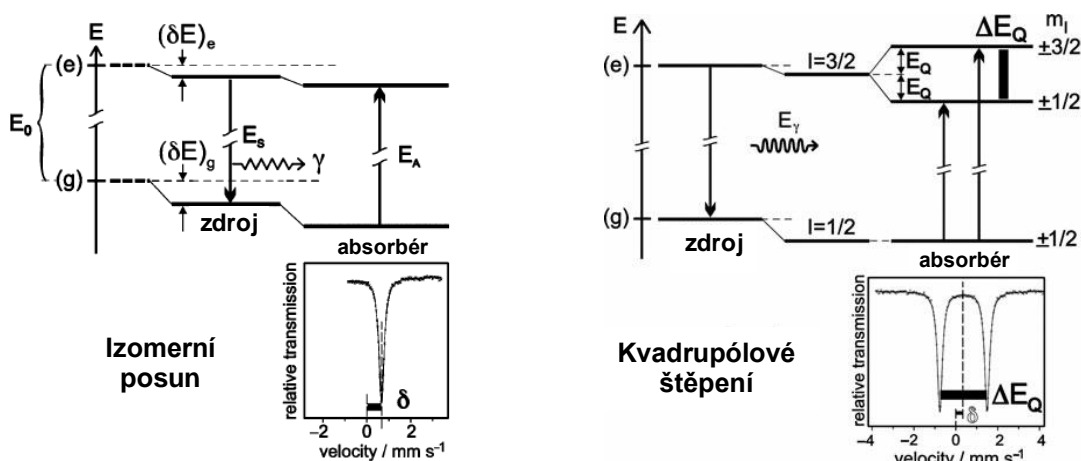
kde c je rychlost světla ve vakuu, R_e^2 a R_g^2 střední kvadratické poloměry jádra v základním, respektive excitovaném stavu a ϵ_0 permitivita vakua. Izomerní posun se vztahuje k nějakému standardu, nejčastěji k α -Fe, index S pak zastupuje daný standard. Izomerní posun poskytuje informaci o oxidačním a spinovém stavu, elektronegativitě, vlastnostech vazby atd., tedy především o valenčním stavu atomu.

Elektrická kvadrupólová interakce představuje interakci kvadrupólového momentu jádra s gradientem elektrického pole v místě jádra (EFG), který vytvářejí okolní náboje, tj. elektrony vlastního obalu a okolní ionty v krystalové mřížce. Energie související s touto interakcí závisí na spinovém kvantovém čísle jádra I a na kvadrátu magnetického kvantového čísla jaderného spinu m_I , dochází tedy k částečnému sejmutí degenerace energetických hladin jádra:

$$E_Q(I, m_I) = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, \quad (2.8)$$

kde Q je kvadrupólový moment jádra, V_{ii} složky gradientu elektrického pole v hlavních osách a $\eta = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$ parametr asymetrie. V Mössbauerově spektroskopii izotopu ^{57}Fe vede elektrická kvadrupólová interakce k rozštěpení energetické hladiny excitovaného stavu jádra s jaderným spinem $I_e = \frac{3}{2}$, což se ve spektru projeví vznikem dubletu, viz obrázek 2.4. Vzdálenost absorpčních křivek dubletu je úměrná gradientu elektrického pole na jádře a kvadrupólovému momentu jádra (pro detailní odvození viz [1, 2]). Pro kvadrupólové štěpení ΔE_Q platí v rychlostní škále:

$$\Delta E_Q = \frac{c}{E_\gamma} \left| E_Q\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2}\right) - E_Q\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\right) \right| = \frac{ceQV_{zz}}{2E_0} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}. \quad (2.9)$$



Obrázek 2.4: Grafické znázornění izomerního posunu (vlevo) a kvadrupólového štěpení (vpravo) čar mössbauerovského spektra včetně příslušných energetických přechodů; upraveno podle [17]

Kvadrupólové štěpení je citlivé na oxidační a spinový stav iontů železa a na lokální symetrii nejbližšího okolí rezonančního jádra.

Magnetická dipólová interakce nastává mezi magnetickým dipólovým momentem jádra $\vec{\mu}$ a efektivním magnetickým polem \vec{B}_{ef} v místě jádra. Efektivní magnetické pole se skládá z vnějšího magnetického pole \vec{B}_0 a z hyperjemného magnetického pole \vec{B}_{hf} , které je tvořeno interakcí s-elektronů vnitřních slupek s jádrem (Fermiho kontaktní interakce), interakcí spinu jádra se spiny a orbitálními magnetickými momenty elektronů vlastního obalu a dipól-dipólovou interakcí s elektrony jiných atomů. V energetickém spektru následně dochází k jadernému Zeemanovu štěpení energetických hladin s kvantovým číslem I na hladiny charakterizované kvantovým číslem m_I , kde $m_I = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$:

$$E_M = -\gamma \hbar B_{hf} m_I, \quad (2.10)$$

kde γ je gyromagnetický poměr jádra a \hbar Planckova konstanta. Konkrétně pro izotop ^{57}Fe se základní energetická hladina rozštěpí na dvě a excitovaná na čtyři. Vzhledem k výběrovým pravidlům jsou dva přechody zakázané, a tak se realizuje celkem šest přechodů mezi rozštěpenými hladinami základního a excitovaného stavu, což se ve spektru projeví vznikem sextetu (obrázek 2.5). Pro energetický rozdíl sousedních hladin v základním a excitovaném stavu platí vztah:

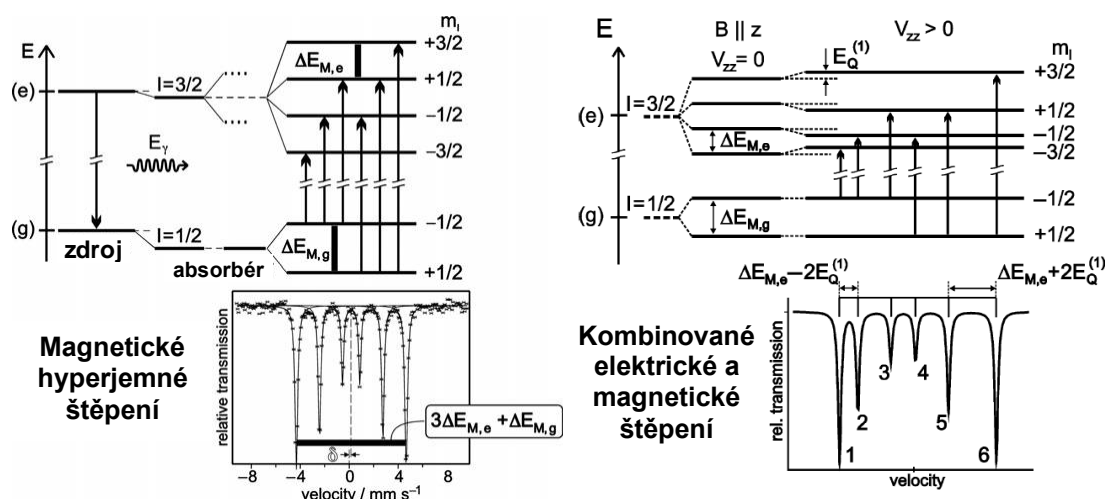
$$\Delta E_{M,g} = -\gamma_g \hbar B_{hf}, \quad \Delta E_{M,e} = -\gamma_e \hbar B_{hf}, \quad (2.11)$$

kde γ_g a γ_e jsou gyromagnetické poměry základního a excitovaného stavu jádra.

Kombinovaná magnetická dipólová a elektrická kvadrupólová interakce se v mössbauerovských spektrech izotopu ^{57}Fe v magneticky uspořádaných látkách vyskytuje nejčastěji v případě, kdy je energie magnetické interakce mnohem větší než energie elektrické $\gamma \hbar B_{ef} \gg \frac{eQV_{zz}}{2}$. Kvadrupólovou interakci, která se uplatňuje pouze v excitovaném stavu, můžeme vzhledem k nulovosti kvadrupólového momentu jádra ^{57}Fe v základním stavu brát jako malou poruchu a v prvním řádu poruchového počtu platí pro energie excitovaného stavu:

$$E_{M,Q} = -\gamma \hbar B_{hf} m_I + \frac{-1}{8} |m_I| + \frac{1}{2} eQV_{zz} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi), \quad (2.12)$$

kde θ a ϕ jsou úhly mezi směrem efektivního magnetického pole a hlavními osami tenzoru EFG. Informaci o *magnetickém hyperjemném štěpení* obsahuje horizontální vzdálenost absorpčních minim rezonančních křivek, pro excitovaný stav křivek 2 – 3, 4 – 5, pro základní stav křivek 2 – 4 a 3 – 5 a informaci o kvadrupólovém posunu (štěpení) křivek 1 – 2 a 5 – 6 (číslování viz obrázek 2.5).



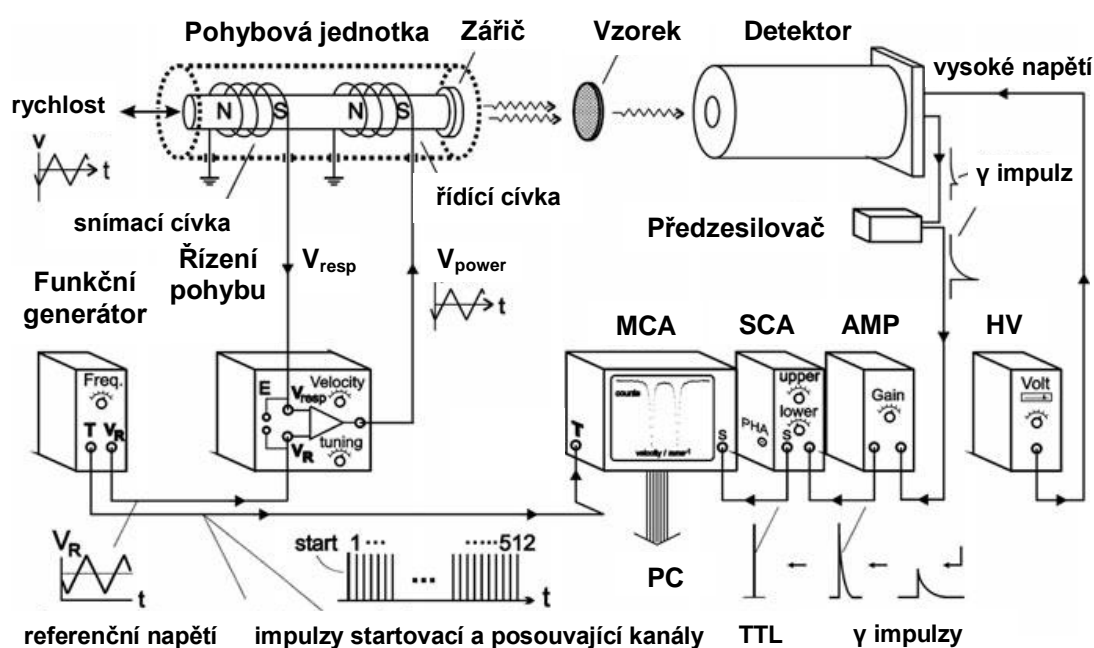
Obrázek 2.5: Grafické znázornění magnetického hyperjemného štěpení (vlevo) a kombinovaného magnetického a elektrického hyperjemného štěpení (vpravo) čar mössbauerovského spektra včetně příslušných energetických přechodů; upraveno podle [17]

2.2.4 Mössbauerův spektrometr

Na obrázku 2.6 je zachyceno blokové schéma Mössbauerova spektrometru v transmisní geometrii. Funkční generátor vytváří oscilující referenční napětí pilovitého průběhu pro jednotku řízení pohybu, která řídí pohybovou jednotku s radioaktivním zářičem. Většina spektrometrů operuje v modu s konstantním zrychlením zářiče. Fotony γ -záření jsou po průchodu vzorkem detekovány a převedeny na elektrické impulzy, jež jsou dále zesíleny v zesilovači (AMP), upraveny a selektovány v diskriminátoru (SCA) a následně zaznamenány a uloženy multikanálovým analyzátozem (MCA). Funkční generátor rovněž vytváří sérii spouštěcích impulzů, které zahajují a synchronizují sběr dat v MCA [17, 19]. Kromě měření za pokojové teploty

v atmosférickém tlaku lze využitím kryostatu, resp. pece měřit při nízkých, resp. vysokých teplotách, případně při vysokých tlacích v diamantové tlakové cele, což umožňuje na základě změn v hyperjemných parametrech pozorovat např. strukturální či magnetické přechody v materiálech.

Kromě absorpční transmisní Mössbauerovy spektroskopie je používána rovněž Mössbauerova spektroskopie zpětného rozptylu, pod níž spadají spektroskopie zpětného rozptylu γ záření, rentgenového záření a konverzních elektronů.



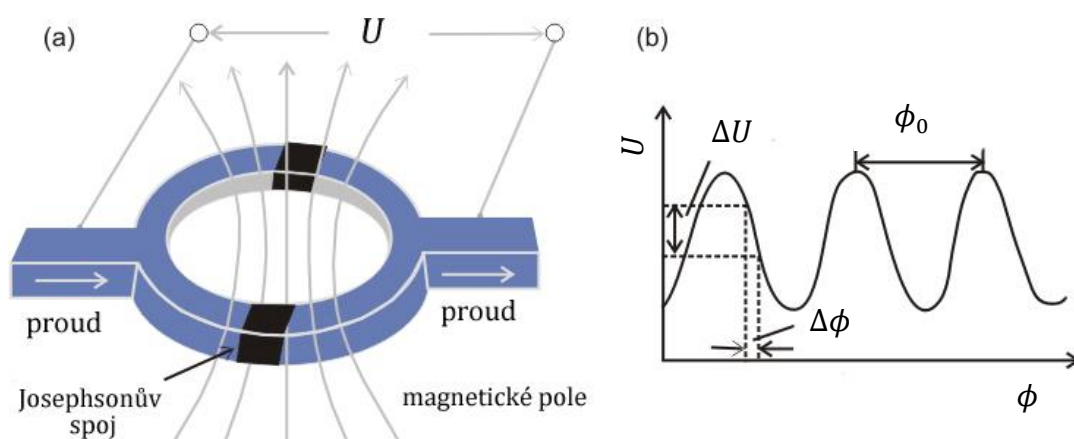
Obrázek 2.6: Schematické uspořádání Mössbauerova spektrometru pro transmisní měření. MCA-multikanálový analyzátor; SCA-jednokanálový analyzátor - diskriminátor; AMP-zesilovač impulzů; HV-zdroj vysokého napětí; V_{resp} -výstupní napětí indukované na snímací cívce odrážející rychlost zdroje v ; T-vstup a výstup triggerovacích signálů, které zahajují a synchronizují sběr a středování dat; PC-připojení k osobnímu počítači pro vizualizaci a závěrečný transfer dat. Upraveno podle [17].

2.3 DC magnetická měření

Mezi základní charakterizační metody magnetických vzorků patří rovněž DC magnetická měření, často na magnetometrech využívajících SQUID (supravodivý kvantový interferenční detektor, Superconducting Quantum Interference Device). Lze tak získat závislost magnetizace vzorku na aplikovaném vnějším magnetickém poli (hysterezní křivky) nebo závislost magnetizace na teplotě po různém režimu chlazení (měření M_{ZFC} a M_{FC}).

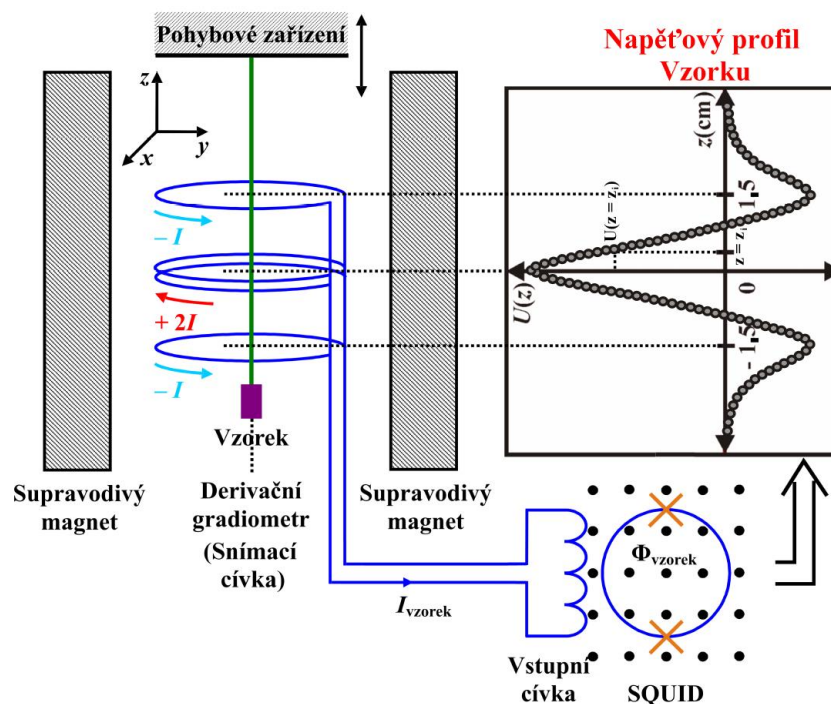
2.3.1 DC SQUID magnetometrie

SQUID je zařízení umožňující velice přesné měření magnetického toku využívající Josephsonova jevu a skutečnosti, že magnetický tok supravodivou smyčkou je kvantovaný ($\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-15}$ Wb) [20]. Přístroje založené na SQUIDu dosahují přesnosti měření magnetického pole řádově 10^{-14} T nebo lepší. Základem stejnosměrného SQUIDu (DC SQUID) je supravodivý prstenec se dvěma paralelně zapojenými Josephsonovými přechody, v nichž dochází k tunelování elektronových Cooperových párů [21]. Pokud prstencem prochází magnetické pole, je proud procházející přechody pozměněn. Časová střední hodnota napětí na prstenci U je pak periodickou funkcí magnetického toku v prstenci, který je roven celočíselnému násobku kvanta magnetického toku (obrázek 2.7).



Obrázek 2.7: DC SQUID – (a) supravodivý prstenec, (b) napětí U na prstenci jako periodická funkce magnetického toku prstencem; upraveno podle [77]

V magnetometrech využívajících DC SQUID se vzorek nachází v supravodivém solenoidu, který vytváří silné statické magnetické pole. Vzorkem je pak v magnetickém poli pohybováno v derivačním gradiometru (viz obrázek 2.8), v němž magnetický moment vzorku způsobuje změny magnetického toku, které indukují proud I_{vzorek} ve snímací cívce. Indukovaný proud vtéká do vstupní cívky SQUIDu a vytvoří tak magnetický tok Φ_{vzorek} , jenž upravuje proud prstencem. Počet kvant magnetického toku ve Φ_{vzorek} je ve SQUIDu převeden na napěťový signál $U(z = z_i)$ [22, 23]. Derivační gradiometr je tvořen soustavou supravodivých snímacích cívek, v níž horní a dolní cívky jsou navinuty ve stejném smyslu, zatímco střední cívka o dvojnásobném počtu závitů je navinuta v opačném smyslu. Průchodem vzorku derivačním gradiometrem získáme signál ve formě napěťového profilu $U(z)$ v závislosti na poloze vzorku v gradiometru.



Obrázek 2.8: Schéma snímacího systému magnetometru MPMS XL, převzato z [23]

Za předpokladu, že se vzorek chová vzhledem k derivačnímu gradiometru jako bodový magnetický dipól, je pak napěťový profil vzorku proložen aproximační funkcí

$$U(z) = K\mu_z \left[2 \frac{a^2}{(a^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} - \frac{a^2}{(a^2 + (z + z_0)^2)^{\frac{3}{2}}} - \frac{a^2}{(a^2 + (z - z_0)^2)^{\frac{3}{2}}} \right], \quad (2.13)$$

kde K je kalibrační konstanta, a poloměr závitů cívek, z_0 odsazení vnějších cívek od středu střední vnitřní cívky a μ_z podélná složka zjišťovaného magnetického momentu vzorku.

2.3.2 Měření teplotní závislosti M_{ZFC} a M_{FC}

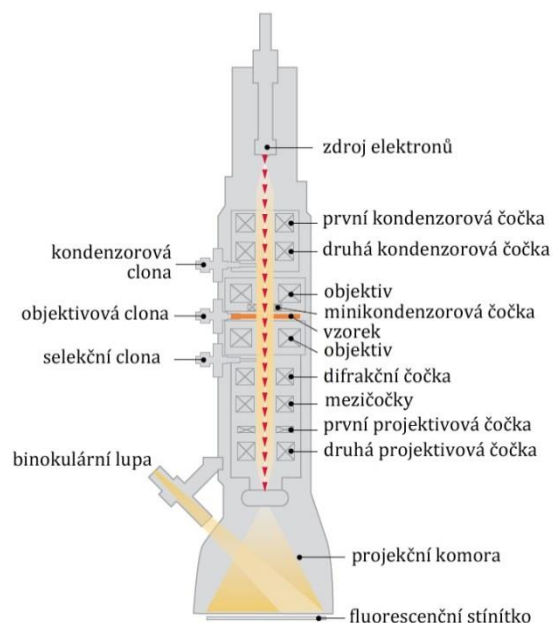
Měření teplotní závislosti magnetizace M_{FC} (field-cooled) a M_{ZFC} (zero-field-cooled) sestává ze tří fází. V první je odmagnetovaný vzorek z počáteční teploty T_{max} ochlazen na T_{min} . V druhé fázi je vzorek vystaven slabému vnějšímu magnetickému poli H , vzorek je v něm postupně ohříván na teplotu T_{max} a jeho magnetizace je měřena jako funkce teploty (křivka M_{ZFC}). V třetí fázi je vzorek v magnetickém poli H ochlazen na teplotu T_{min} , poté ohříván v poli H_m (často $H_m = H$) a zároveň je zaznamenávána jeho magnetizace (křivka M_{FC}) [1].

2.4 Transmisní elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie (EM) byla vyvinuta jako zobrazovací nástroj překračující možnosti optických mikroskopů, jejichž rozlišení je limitováno vlnovou délkou viditelného světla. Světelný paprsek nahrazuje proud elektronů emitovaných ve vakuu, který je modifikován systémem elektromagnetických čoček. Až dodatečně začala být EM využívána také k materiálové analýze, např. k získání difrakčních obrazů vzorku, informací o jeho chemickém složení (elektronová fluorescenční spektroskopie – EDS nebo WDS), fázovém složení (elektronová difrakce odražených elektronů – EBSD), k detailnímu zobrazení povrchu (rastrovací sondová mikroskopie – AFM nebo STM módy) i k zobrazení ve vysokém rozlišení až do úrovně atomových rovin (HR TEM).

V transmisní elektronové mikroskopii (TEM) proud elektronů prochází vzorkem a vytváří obraz na fluorescenčním stínítku, fotocitlivém materiálu (filmu, papíru) nebo je snímán CCD kamerou. Proud elektronů z katody (zdrojem elektronů může být žhavené wolframové vlákno, žhavený hrot LaB_6 nebo Schottkyho katoda) prefokusovaných Wehneltovým válcem do úzkého svazku je urychlen vysokým napětím mezi katodou a anodou ($\sim 10 - 1000$ kV). Dále prochází systémem kondenzorových čoček, v jejichž magnetickém poli je fokusován, a dopadá na vzorek umístěný v preparátové komoře. Tloušťka

vzorku musí odpovídat prosvětlitelné tloušťce, elektrony by měly ve vzorku ztratit minimum energie. V závislosti na materiálu lze odhadnout, že by ideálně neměla přesahovat ~100 nm. Místa ve vzorku, na nichž dochází k většímu rozptylu elektronů, se pak při pozorování ve světlém poli ve výsledném snímku jeví jako tmavší (elektrondenzní), zatímco místa, kde dochází k minimálnímu rozptylu, jako světlá (elektrontransparentní) [13]. Z proudu elektronů po interakci se vzorkem pak objektiv vytvoří obraz vzorku, který je následně zvětšen soustavou projektivových čoček a promítnut na fluorescenční stínítko, CCD kameru nebo jiné zobrazovací či záznamové médium.



Obrázek 2.9 : Schéma transmissního elektronového mikroskopu; upraveno podle [78] a [13]

Vlnová délka elektronů závisí na napětí U , jímž jsou elektrony urychlovány, podle vztahu [24]

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU\left(1 + \frac{eU}{2m_0c^2}\right)}}, \quad (2.14)$$

kde m_0 je klidová hmotnost elektronu, e elementární náboj, c rychlost světla ve vakuu a h Planckova konstanta. Vzhledem k vysoké rychlosti urychlených elektronů ($0,55c$ při urychlovacím napětí 100 keV) je nezbytné při výpočtu vlnové délky uvažovat relativistické korekce. Vlnová délka elektronů při běžných hodnotách urychlovacího napětí se pohybuje řádově v pikometrech (3,7 pm při 100 keV; 3,35 pm při 120 keV; 2,5 pm při 200 keV až 0,87 pm při 1000 keV). Maximální teoretické rozlišení mikroskopu je pak dáno Rayleighovým kritériem, které definuje minimální vzdálenost dvou již rozlišitelných bodů na základě teorie difrakce na kruhovém otvoru:

$$d \approx 0,61 \frac{\lambda}{\beta}, \quad (2.15)$$

kde β je polovina vrcholového úhlu kužele, pod nímž paprsky vstupují do objektivu. Rozlišovací schopnost mikroskopu je však negativně ovlivněna technickými omezeními, např. vadami elektromagnetických čoček – astigmatismem a sférickou či chromatickou aberací [24], z nichž jen část lze potlačit korekcemi. V současné době jsou ale trendem tzv. plně korigované (trasmisní) EM, které se svým rozlišením blíží teoretické hodnotě.

2.5 Nukleární magnetická rezonance

Nukleární magnetická rezonance (NMR) zaujímá nenahraditelné postavení mezi spektroskopickými metodami analýzy kondenzovaných látek, za něž vděčí univerzalitě svého použití. Jako jedna z mála technik může být aplikována na látky v pevném a kapalném, případně i plynném skupenství [25] a umožňuje nejen určit strukturu dané látky a její chemické složení, ale také pozorovat dynamiku procesů ve studovaném systému. Na jevu nukleární magnetické rezonance je založeno i zobrazování pomocí magnetické rezonance (MRI), které se stalo nenahraditelnou diagnostickou metodou v medicíně.

2.5.1 Jev nukleární magnetické rezonance

Atomová jádra s nenulovým spinem $I \neq 0$ mají vlastní magnetický moment:

$$\vec{\mu}_I = \gamma_N \vec{I}, \quad |\vec{\mu}_I| = \gamma_N \hbar \sqrt{I(I+1)}, \quad (2.16)$$

kde γ_N je jaderný gyromagnetický poměr a \hbar Planckova konstanta. Z principu kvantování lze z-ovou složku magnetického momentu jádra zapsat jako [13]

$$\mu_{I,z} = \gamma_N \hbar m_I, \quad m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I, \quad (2.17)$$

kde m_I je magnetické kvantové číslo jaderného spinu. Obvykle se jako jaderný magnetický moment uvádí maximální hodnota $\mu_{I,z}$ pro $m_I = I$ v násobcích jaderného magnetonu $\mu_N = 5,0508 \cdot 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ [26]. Nejčastěji využívané jádro ^1H se spinem $\frac{1}{2}$ má magnetický moment $\mu_{I,z} = 2,7928 \mu_N$ při gyromagnetickém poměru $\gamma_N = 42,58 \text{ MHz} \cdot \text{T}^{-1}$ [27] ($26,752 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [28]).

Nachází-li se jádro s magnetickým momentem ve vnějším magnetickém poli \vec{B}_0 , kde pro jednoduchost zvolme $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$, dochází k ekvidistantnímu štěpení energetických hladin na tzv. Zeemanův multiplet. Vzdálenost sousedních hladin lze vyjádřit jako

$$\Delta E = |\gamma_N| \hbar B_0 . \quad (2.18)$$

Označíme-li $\Delta E = \hbar \omega_0$, získáme podmínku pro tzv. *Larmorovu frekvenci*, tj. úhlovou rychlost precese magnetického momentu jádra kolem směru magnetického pole

$$\omega_0 = |\gamma_N| B_0 . \quad (2.19)$$

Zapůsobíme-li na jádro ve vnějším magnetickém poli radiofrekvenčním polem B_1 orientovaném v rovině x - y s konstantní amplitudou a frekvencí ω_0 , může docházet k přechodům mezi sousedními hladinami Zeemanova multipletu. Tento jev se nazývá **magnetickou rezonancí** [13]. Konkrétní rezonanční frekvence jader může být ovlivněna lokálními změnami v magnetickém poli působícím na dané jádro.

Pro makroskopický popis studovaného systému identických slabě interagujících jaderných magnetických momentů se zavádí jaderná magnetizace \vec{M} , tj. vektorový součet všech jaderných magnetických momentů v objemové jednotce vzorku. Bez přítomnosti vnějšího magnetického pole jsou magnetické momenty v látce uspořádány náhodně, magnetizace je nulová. Energie magnetických momentů E ve vnějším magnetickém poli závisí na jejich vzájemné orientaci podle vztahu $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$. Po vložení systému identických jader do vnějšího magnetického pole vzniká díky Boltzmannovu rozdělení rozdíl v populaci energetických hladin různě orientovaných magnetických momentů, což vede k nenulové jaderné magnetizaci ve směru pole $\vec{M} = (0, 0, M_0)$.

2.5.2 Blochovy rovnice

V experimentech NMR je standardně studován soubor slabě interagujících gyromagnetických částic v magnetickém poli \vec{B} , které se skládá ze stacionární složky $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ a obvykle lineárně polarizovaného radiofrekvenčního pole $\vec{B}_t = (2B_1 \cos(\omega t), 0, 0)$. Ze dvou kruhově polarizovaných složek, na něž lze pole \vec{B}_t rozložit, je rozhodující složka pole

$\vec{B}_1 = (B_1 \cos(\omega t), -B_1 \sin(\omega t), 0)$ se smyslem rotace stejným jako základní Larmorova precese okolo pole \vec{B}_0 . Pro popis chování izolovaného souboru nezávislých magnetických momentů atomových jader v magnetickém poli $\vec{B} = (B_1 \cos(\omega t), -B_1 \sin(\omega t), B_0)$ můžeme použít pohybovou rovnici jaderné magnetizace:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_N(\vec{M} \times \vec{B}). \quad (2.20)$$

Při popisu chování souboru jader v kondenzovaných látkách nemůžeme zanedbat vzájemné interakce mezi jadernými spiny, ani interakci tohoto souboru s elektronovým systémem látky a pohybovou rovnici jaderné magnetizace musíme doplnit o relaxační členy popisující tyto interakce:

$$\left(\frac{dM_x}{dt}\right)_{rel} = -\frac{M_x}{T_2}, \quad \left(\frac{dM_y}{dt}\right)_{rel} = -\frac{M_y}{T_2}, \quad \left(\frac{dM_z}{dt}\right)_{rel} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.21)$$

kde jsme zavedli (příčnou) spin-spinovou relaxační dobu T_2 a (podélnou) spin-mřížkovou relaxační dobu T_1 .

S uvážením předchozích rovnic (2.20) a (2.21) můžeme sestavit *Blochovy rovnice* – pohybové rovnice vektoru jaderné magnetizace ve vnějším magnetickém poli \vec{B} :

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma_N(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2}, \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma_N(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma_N(\vec{M} \times \vec{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Pro snazší řešení rovnic přejdeme do rotující soustavy souřadné $(x', y', z' \equiv z)$, která se vůči laboratorní soustavě otáčí okolo osy z s frekvencí ω tak, aby měl vektor \vec{B}_1 stále např. směr osy x' . V této soustavě nabývají rovnice (2.22) tvaru

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma_N(\vec{M} \times \vec{B}_{ef})_x - \frac{M_x}{T_2}, \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma_N(\vec{M} \times \vec{B}_{ef})_y - \frac{M_y}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma_N(\vec{M} \times \vec{B}_{ef})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

kde $\vec{B}_{ef} = (B_1, 0, B_0 - \frac{\omega}{\gamma_N})$ je tzv. efektivní pole. Magnetická pole \vec{B}_1 a \vec{B}_0 jsou v uvedených rovnicích chápána jako lokální pole působící na jádro ve studovaném systému.

2.5.3 Relaxační doby T_1 a T_2

Spin – mřížková relaxační doba T_1

K ustavení rovnovážného stavu dochází postupně, kdy složka magnetizace ve směru pole M_z exponenciálně relaxuje k rovnovážné hodnotě M_0 v závislosti na čase t po zapnutí vnějšího pole

$$M_0 - M_z = M_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_1}}, \quad (2.24)$$

kde konstanta T_1 se nazývá **podélná** (nebo také *spin-mřížková*) **relaxační doba**. Tato tzv. spin-mřížková relaxace souvisí s přechody jaderných spinů z vysokoenergetického stavu, který je v případě jader vodíku se spinem $I = \frac{1}{2}$ antiparalelní vůči magnetickému poli, do stavu s nižší energií, kdy spiny směřují rovnoběžně s magnetickým polem. Zmíněné přechody probíhají spontánní nebo stimulovanou emisí energetického kvanta. Vzhledem k tomu, že pravděpodobnost spontánní emise je velice nízká, dominantním procesem zodpovědným za spin-mřížkovou relaxaci je emise stimulovaná magnetickými poli fluktuujícími okolo Larmorovy frekvence, které jsou přítomny kvůli neustálým náhodným pohybům molekul (atomů).

Příčina stimulovaných přechodů je ve vodě dána jadernými dipól-dipólovými interakcemi. Každé jádro je ovlivněno nejen vnějším polem, ale také dipolárním magnetickým polem okolních jader, největší příspěvek tvoří dipolární pole jader z téže molekuly. Zmíněné pole bývá obvykle započítáváno v rámci poruchy k vnějšímu poli, neboť nabývá řádově nižších hodnot (např. dipolární pole jádra vodíku ve vzdálenosti 0,2 nm dosahuje $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ T, tedy cca o 4 řády méně než vnější pole). Z klasického pohledu lze zavést skalární magnetické pole $B_e(t)$, reprezentující efektivní časově proměnné magnetické pole, které pociťuje dané rezonující jádro. $B_e(t)$ obsahuje informaci o rotačních pohybech a difuzi (Brownův pohyb), které na delších časových škálách nejsou

korelované, zatímco v krátkých okamžicích je míra korelace s předcházejícími časovými body vysoká. Zavedeme tzv. *autokorelační funkci*

$$G(\tau) = \langle B_e(t), B_e(t + \tau) \rangle, \quad (2.25)$$

kteřá popisuje střední variaci fluktuací pole $B_e(t)$. V případě rotačních a difuzních pohybů molekul je autokorelační funkce obvykle dobře popsána exponenciálně klesající funkcí

$$G(\tau) = G(0) \cdot e^{-\frac{\tau}{\tau_c}}, \quad (2.26)$$

kde τ_c je korelační čas, který charakterizuje délku trvání korelace. Korelační časy rotačních a difuzních pohybů se obecně liší, proto $G(\tau)$ může vykazovat multiexponenciální charakter. Fourierovou transformací $G(\tau)$ získáme distribuci frekvencí efektivního pole v místě rezonujícího jádra, tzv. funkci spektrální hustoty korelační funkce

$$J(\omega, \tau_c) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) \cdot e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (2.27)$$

Pro autokorelační funkci popsanou vztahem (2.26) se funkce spektrální hustoty normalizovaná $J(0, \tau_c) = \tau_c$ redukuje na

$$J(\omega, \tau_c) = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}. \quad (2.28)$$

Uvážíme-li systém dvou stejných spinů, je podle kvantové teorie možný přechod jednoho, respektive dvou spinů z antiparalelní do paralelní orientace s frekvencí ω_0 , respektive $2\omega_0$. Dipolární magnetické pole $B_e(t)$ musí tedy obsahovat fluktuace s frekvencemi ω_0 a $2\omega_0$ a pro spin-mřížkovou relaxační rychlost platí [29]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\gamma_N^4 \hbar^2 \mu_0^2}{160\pi^2 r^6} \cdot [J(\omega_0, \tau_c) + 4J(2\omega_0, \tau_c)], \quad (2.29)$$

kde μ_0 je permeabilita vakua a r je vzdálenost mezi vyšetřovanými jadernými momenty.

Spin-spinová relaxační doba T_2

Příčné složky magnetických momentů jader pociťují kvůli přítomnosti dipolárních polí $B_e(t)$ různé celkové magnetické pole. Důsledkem je pak odlišná rezonanční frekvence a tedy i precesní rychlost spinů, což vede k rychlému zániku příčné složky jaderné magnetizace

$$M_{\perp} = M_{\perp 0} \cdot e^{-\frac{t}{T_2}}. \quad (2.30)$$

Časová konstanta T_2 se nazývá **příčná** (nebo také *spin-spinová*) **relaxační doba**. Na rozdíl od spin-mřížkové relaxace nevyžaduje spin-spinová relaxace nutně stimulované přechody spojené s absorpcí energie. Proto k této relaxaci přispívají nejen přechody, kdy jeden či dva spiny změni orientaci, ale rovněž přechody, při nichž celková energie zůstává konstantní (tj. dojde k záměně orientací obou spinů najednou), tedy $\omega_0 = 0$. Z výpočtů kvantové mechaniky lze odvodit, že pro spin-spinovou relaxační rychlost platí vztah

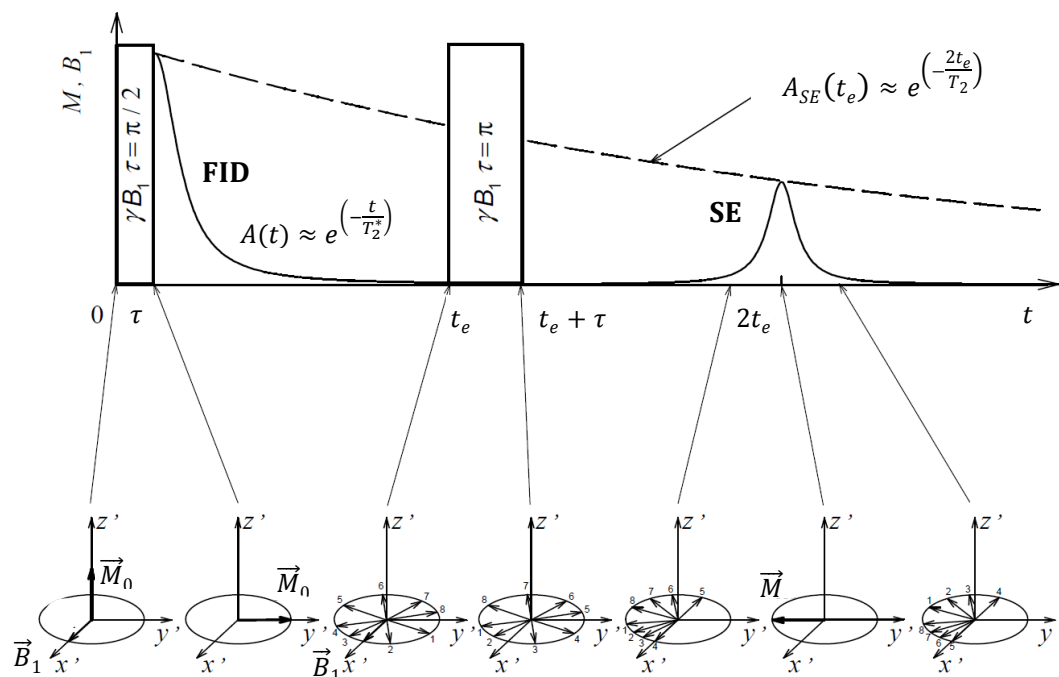
$$\frac{1}{T_2} = \frac{3\gamma_N^4 \hbar^2 \mu_0^2}{320\pi^2 r^6} [3J(0, \tau_c) + 5J(\omega_0, \tau_c) + 2J(2\omega_0, \tau_c)]. \quad (2.31)$$

Relaxace příčné složky magnetizace závisí rovněž na variacích magnetického pole na makroskopické úrovni, např. na nehomogenitách vnějšího pole, případně lokálních rozdílech susceptibility mezi různými tkáněmi při MRI. Příčná relaxační doba zkrácená zmíněnými procesy je označována T_2^* .

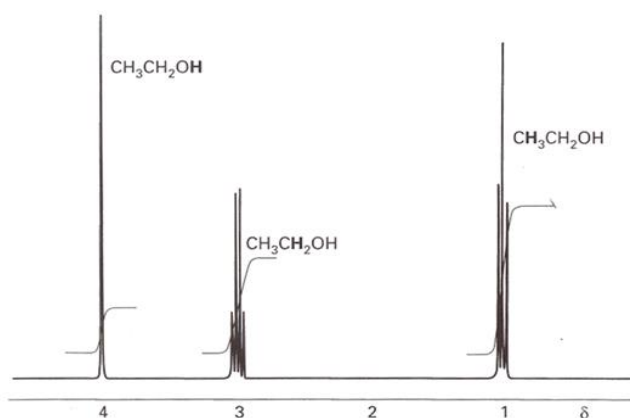
2.5.4 Pulzní metody

Pokud je doba trvání τ radiofrekvenčního pole \vec{B}_1 podstatně kratší než relaxační doby T_1 a T_2 , hovoříme o pulzním experimentu NMR. Během krátkého radiofrekvenčního pulzu se neuplatní relaxační členy v Blochových rovnicích (2.23), dojde tedy pouze k otočení magnetizace kolem směru efektivního magnetického pole \vec{B}_{ef} . Tímto dojde k vychýlení magnetizace ze směru vnějšího pole \vec{B}_0 , vznikne tak příčná magnetizace \vec{M}_{\perp} v rotujícím systému souřadném, která v cívce se vzorkem vytváří proměnný indukční tok detekovaný jako signál NMR (**signál volné precese**, FID). V případě rezonance, kdy $\omega = \omega_0$ a $\vec{B}_{ef} = \vec{B}_1$, se jaderná magnetizace stáčí s úhlovou rychlostí $\omega_1 \approx \gamma_N B_1$ kolem směru pole \vec{B}_1 . Za dobu trvání excitačního pulzu se magnetizace stočí o úhel $\phi = \omega_1 \tau$. Pulzy rozlišujeme podle výsledného úhlu stočení magnetizace – pro úhel stočení $\phi = \frac{\pi}{2}$ mluvíme o $\frac{\pi}{2}$ -pulzu (velikost příčné magnetizace je maximální), obdobně pro π -pulz ad. Po aplikaci $\frac{\pi}{2}$ -pulzu dochází k relaxaci příčné magnetizace a v důsledku různých Larmorových frekvencí jader dochází k vzájemnému rozfázování magnetických momentů (viz obrázek 2.10). Časová

závislost poklesu amplitudy příčné magnetizace získaná z FID je Fourierovým obrazem spektra NMR, jehož příklad je na obrázku 2.11. Pokud po odeznění signálu FID na systém v čase t_e zapůsobíme π -pulzem, v čase $2t_e$ dojde k opětovnému sfázování momentů, vznikne **signál spinového echa** (SE). Časový průběh signálu spinového echa odpovídá časovému průběhu FID, avšak jeho amplituda s rostoucím časem t_e klesá, neboť se stále uplatňují relaxační mechanismy (rovnice (2.30)). Této skutečnosti lze využít při měření doby T_2 .



Obrázek 2.10: Signál volné precese (FID) a spinového echa (SE) se schematickým znázorněním magnetických momentů (1-8) v rotující soustavě souřadné; upraveno podle [79]



Obrázek 2.11: ^1H -NMR spektrum ethanolu, píky jsou přiřazeny vodíkům vyznačeným tučným písmem; převzato z [28]

2.5.5 Měření relaxačních dob

Techniky měření relaxačních dob jsou v současné době založeny na různých sekvencích excitačních pulzů.

Měření relaxační doby T_1

Mezi nejběžněji používané techniky měření relaxační doby T_1 patří metody *inversion recovery* a *saturation recovery*.

Inversion recovery (IR) využívá sekvenci pulzů [30]

$$\left(\pi\text{-pulz} - t_i - \frac{\pi}{2}\text{-pulz} - t_{aq} - t_r \right)_n,$$

kde t_i udává rozestup mezi pulzy („inversion time“), t_{aq} je akviziční čas a t_r udává prodlevu mezi akvizicemi a dalším π -pulzem nezbytnou pro opětovné dosažení rovnovážného stavu („recovery time“). Po π -pulzu je magnetizace překlopena do směru $-z$, kde je ponechána vlivu relaxačních procesů po dobu t_i . Velikost podélné složky magnetizace po uplynutí doby t_i je změřena pomocí $\frac{\pi}{2}$ -pulzu následovaného akvizicí po dobu t_{aq} . Před dalším π -pulzem musí systém opět dosáhnout rovnovážného stavu ($\vec{M} \parallel \vec{B}_0$), proto by délka t_r měla přesahovat dobu alespoň $5T_1$. Měníme-li postupně rozestup mezi pulzy t_i , naměříme n bodů závislosti $M_z(t_i)$. Relaxační dobu T_1 pak získáme ze vztahu pro velikost magnetizace

$$M_z(t_i) = M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{t_i}{T_1}} \right). \quad (2.32)$$

Metoda **saturation recovery** (SR) je založena na sekvenci pulzů [30]

$$\left(\frac{\pi}{2}\text{-pulz} - t_e - \frac{\pi}{2}\text{-pulz} - t_{aq} - t_r \right)_n.$$

Při ní je magnetizace $\frac{\pi}{2}$ -pulzem otočena do roviny xy ($M_z = 0$), poté je ponechána vlivu relaxačních procesů po dobu t_e . Následně je systém vystaven dalšímu $\frac{\pi}{2}$ -pulzu, po němž je zaznamenán signál FID. Měření je opakováno pro n různých hodnot t_e a relaxační dobu T_1 můžeme získat fitováním dat vztahem

$$M_z(t_e) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t_e}{T_1}} \right). \quad (2.33)$$

Měření relaxační doby T_2

Základním postupem při měření relaxační doby T_2 je studium závislosti amplitudy spinového echa na rozestupu mezi excitačním a refokusujícími pulzy t_e . K nejčastěji využívaným technikám se řadí metody *Carr-Purcell* [31], její poupravená verze *Carr-Purcell-Meiboom-Gill* [32] a další modifikace obou metod.

Metoda **Carr-Purcell** (CP) využívá $\frac{\pi}{2}$ -pulz následovaný po době t_e řadou $\pi_{x'}$ -pulzů s rozestupy délky $2t_e$. Prvním pulzem je magnetizace sklopena do roviny $x'y'$, aplikací každého dalšího pulzu dochází k překlopení jednotlivých magnetických momentů kolem osy x' a jejich refokusaci podél osy $-y'$ a y' . Obálka amplitud A_{SE} takto získaných spinových ech v ideálním případě reflektuje T_2 podle vztahu (viz obrázek 2.10):

$$A_{SE}(t_e) = A_{SE0} \cdot e^{-\frac{2t_e}{T_2}}. \quad (2.34)$$

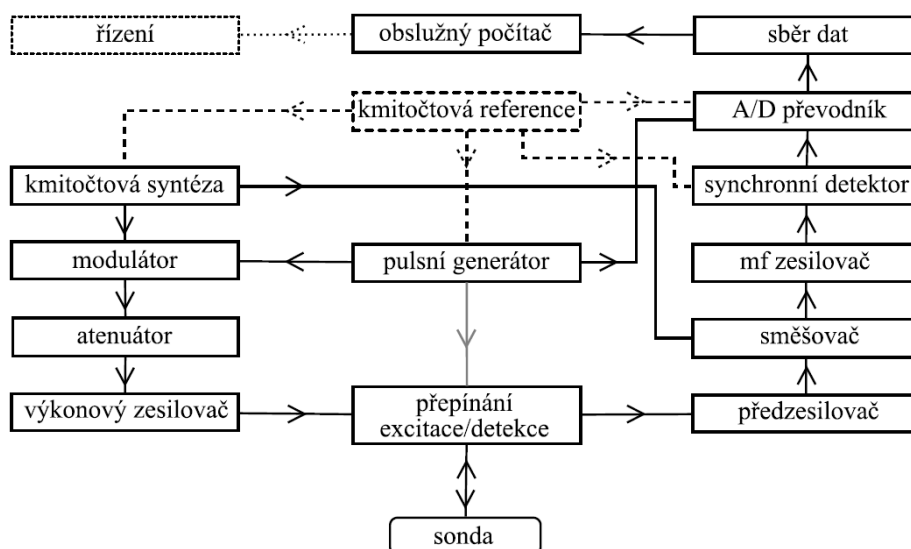
Problémem metody CP je však skutečnost, že jakákoli nepřesnost v nastavení délky π -pulzů se v průběhu měření kumuluje a vede ke stále nepřesnější refokusaci momentů. Variací na tuto metodu je sekvence **Carr-Purcell-Meiboom-Gill** (CPMG), při níž jsou magnetické momenty otáčeny $\pi_{y'}$ -pulzy kolem osy y' . Chyba způsobená nepřesným nastavením pulzů se projeví u lichých ech, avšak u sudých ech je opět vykompenzována, nemá tedy kumulativní charakter [33].

Za povšimnutí stojí fakt, že obálka signálu FID po iniciačním $\frac{\pi}{2}$ -pulzu klesá v závislosti na T_2^* jako $e^{-\frac{t}{T_2^*}}$, viz obrázek 2.10.

2.5.6 Spektrometr NMR

Blokové schéma pulzního spektrometru NMR je uvedeno na obrázku 2.12. Magnetické pole \vec{B}_0 je téměř ve všech spektrometrech vytvářeno supravodivými solenoidy, jež jsou uloženy v lázni kapalného helia. Správné načasování a délku pulzů zajišťuje pulzní generátor (programátor pulzů). Kmitočtovou syntézou je generován radiofrekvenční signál požadované frekvence, z něj modulátor vytvoří pulzy, které jsou následně přes atenuátor přivedeny do výkonového zesilovače. Během detekce signálu NMR je signál

indukovaný v sondě pohybem příčné složky magnetizace přiveden na vstup předzesilovače, smíšen s dalším signálem z kmitočtové syntézy, dále zesílen v mezifrekvenčním zesilovači a doveden do synchronního detektoru. V A/D převodníku jsou data digitalizována a uložena do paměti počítače, odkud je zařízení obsluhováno a řízeno. Díky možnosti koherentní sumace lze sčítat signál z opakovaných pulzních sérií a vylepšit tak poměr signálu k šumu.



Obrázek 2.12: Zjednodušené blokové schéma NMR spektrometru; převzato z [80]

2.5.7 Zobrazování pomocí magnetické rezonance (MRI)

Zobrazování pomocí magnetické rezonance (MR tomografie, MRI) patří mezi nejvýznamnější neinvazivní zobrazovací techniky používané v diagnostice v klinické praxi. Za svůj úspěch MRI vděčí schopnosti poskytnout detailní snímky živých subjektů s rozlišením typicky 1 mm u klinických přístrojů a až 50 μm u přístrojů využívajících vysoká pole [29]. Navíc kromě anatomických snímků umožňuje získat metabolické



Obrázek 2.13: Sagitální řez lidského mozku pořízený metodou MRI (T_1 -vážený obraz); převzato z [81]

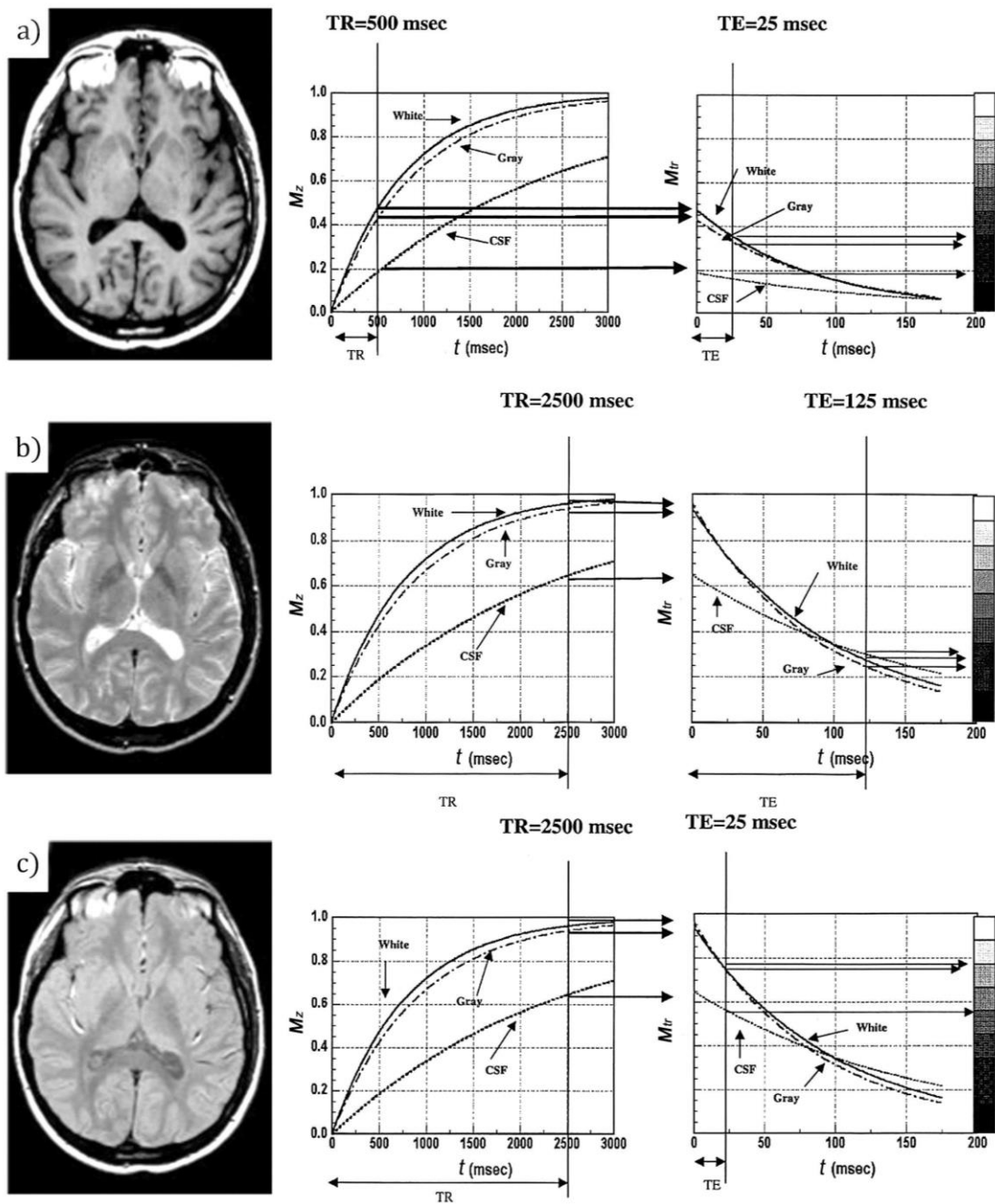
a fyziologické parametry, např. o průtoku krve tkáněmi či činnosti srdce.

Revoluční myšlenkou odlišující MRI zobrazování od NMR spektrometrie je použití gradientních magnetických polí během snímání signálu FID. Magnetická indukce ideálních gradientních polí se mění lineárně a způsobuje lineární změnu rezonančních frekvencí jader. Gradientní pole popisuje vztah [34]

$$B_{G,z} = \frac{dB_z}{dx}x + \frac{dB_z}{dy}y + \frac{dB_z}{dz}z = G_x x + G_y y + G_z z = \vec{G} \cdot \vec{r} . \quad (2.35)$$

V přítomnosti celkového pole $B_0 + G_z z$ lze pulzem B_1 s nosnou frekvencí ω_0 a šířkou frekvenčního pásma $\Delta\omega$ cíleně excitovat konkrétní vrstvu tloušťky Δz , v níž se nacházejí spiny s Larmorovou frekvencí z intervalu $(\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}, \omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2})$. Po ukončení excitace vrstvy se stav systému spinů vyvíjí pod vlivem gradientního pole $G_x x$ (čtecí gradient), čímž se precesní frekvence stává lineární funkcí souřadnice x . Pokud po excitačním pulzu necháme zapůsobit i gradientní pole $G_y y$, spiny začnou vykonávat precesní pohyb s frekvencemi lineárně závislými na souřadnici y . Po vypnutí pole $G_y y$ se precesní rychlost spinů vrátí na původní hodnotu, ale fázové rozdíly související s polohou spinů v okamžiku vypnutí pole se zachovají. Zopakujeme-li celou pulzní sekvenci N -krát s odlišnými amplitudami pole G_y , prostorové rozlišení ve směru osy y bude reprezentováno N souřadnicemi [35]. Po Fourierově transformaci získáme dvourozměrný snímek dané vrstvy (obrázek 2.13).

Intenzita signálu roste s amplitudou příčné magnetizace, jež závisí na hustotě protonů ve studované tkáni (obraz vážený protonovou hustotou, PD), ale kontrast obrazu je obvykle vytvářen prostřednictvím rozdílů v relaxačních časech T_1 nebo T_2 mezi tkáněmi odlišného složení. Kombinací vhodné délky periody měření (TR – repetiční čas, t_r) a času příchodu echa (TE – echo čas, $2t_e$) lze získat T_1 -vážený obraz pro relativně krátký TR (<500 ms) a krátký TE (<25 ms), T_2 -vážený obraz pro dostatečně dlouhý TR (>1500 ms) a dlouhý TE (>50 ms), případně PD-vážený obraz pro dlouhý TR a krátký TE. Různé typy generování kontrastu jsou demonstrovány na obrázku 2.14.



Obrázek 2.14 : Příčný řez lidským mozkiem – snímky s různými typy kontrastu:

a) T_1 -vážený obraz, b) T_2 -vážený obraz, c) PD-vážený obraz.

Grafy vystihují princip vzniku kontrastu mezi bílou („White“) a šedou („Grey“) hmotou mozkovou a mozkomíšním mokem („CSF“) na snímcích.

Snímky převzaty z [81], grafy upraveny podle [82].

3. Magnetické nanočástice v medicíně

V posledních desetiletích nacházejí magnetické nanočástice (MN), nejčastěji superparamagnetické nanočástice oxidů železa, široké využití v mnoha oblastech medicíny. Mezi nejznámější aplikace nanočástic oxidů železa *in vivo* (v živém organismu) se řadí zvyšování kontrastu v MRI, hypertermie (léčba nádorů lokálním ohřevem), cílený transport léčiv či oprava tkání, mezi aplikace *in vitro* (mimo organismus, v laboratorních podmínkách) pak značení, separace a transport buněk, magnetofekce (transport nukleové kyseliny do buněk pomocí magnetických nanočástic), případně detoxifikace tělních tekutin [36]. Všechny zmíněné biomedicínské aplikace vyžadují, aby nanočástice disponovaly vysokou hodnotou magnetizace, úzkou distribucí velikostí a většinou také aby velikost částic nepřesahovala 100 nm. Navíc je nezbytné zajistit jejich biokompatibilitu a minimalizovat toxicitu vůči tkáním, čehož je dosaženo obalením nanočástic vhodným materiálem, např. amorfním SiO₂, zlatem nebo organickými polymery. Na nanočástice lze dále navázat léčiva, protilátky, enzymy či jiné proteiny, případně nukleotidy, a externím magnetickým polem je nasměrovat do požadovaného místa působení, např. nádoru [7].

3.1 MN jako kontrastní látky pro MRI

Kontrastní látky zvyšují citlivost zobrazování MRI na vybraných tkáních, čímž mimo jiné umožňují včasnou detekci různých patologických jevů. Méně známým využitím kontrastních látek je sledování pohybu magneticky značených buněk *in vivo*. Účinek magnetických nanočástic spočívá v redukci relaxačních dob T_1 nebo T_2 spinů jader vodíků vody obsažené v tkáních. Toto urychlení relaxace protonů nacházejících se v okolí magnetické nanočástice je připisováno fluktuacím magnetických dipolárních interakcí mezi spiny protonů vody a spiny elektronů paramagnetických kontrastních látek, respektive magnetizací u superparamagnetických a ferimagnetických (feromagnetických) nanočástic [37]. Výsledný efekt kontrastní látky na intenzitu signálu MRI je buď pozitivní (zvýšení intenzity signálu u T_1 -váženého obrazu), nebo negativní (snížení intenzity signálu u T_2 -váženého obrazu).

3.1.1 Relaxivita magnetických nanočástic

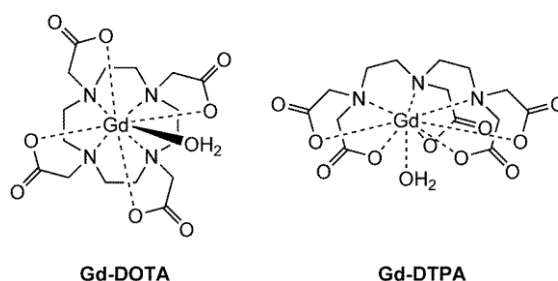
Schopnost kontrastní látky ovlivnit při dané koncentraci rychlost relaxace protonů je popisována tzv. **relaxivitou** r_i . Zavedeme-li relaxační rychlosti $R_1 = \frac{1}{T_1}$, respektive $R_2 = \frac{1}{T_2}$, můžeme zapsat vztah pro relaxační rychlosti R_1, R_2 v přítomnosti kontrastní látky jako

$$R_i = R_i^0 + r_i c \quad \text{pro } i \in \{1, 2\}, \quad (3.1)$$

kde R_i^0 je příslušná relaxační rychlost roztoku (většinou vody) bez kontrastní látky, c je molární koncentrace kontrastní látky a r_i její relaxivita uváděná v jednotkách $\text{mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Relaxivita nanočástic je parametr závislý na mnoha faktorech, např. na velikosti externího magnetického pole, teplotě, dále oboru koncentrací, velikosti, magnetizaci, prostorové distribuci a míře agregovanosti nanočástic či na tloušťce jejich obalení materiálem zajišťujícím biokompatibilitu. Pokud je poměr relaxivit $\frac{r_2}{r_1}$ specifický pro danou látku přibližně roven 1-5, pak je tato látka vhodná k T_1 -váženému zobrazování. Pokud poměr relaxivit přesahuje 5, kontrastní látka nalezne uplatnění v T_2 -váženém zobrazování [29], viz obrázek 3.2 později. Dosud byly zpracovány teoretické modely pouze pro paramagnetické a sférické superparamagnetické nanočástice ve vodě (viz např. [7, 29, 37, 38]).

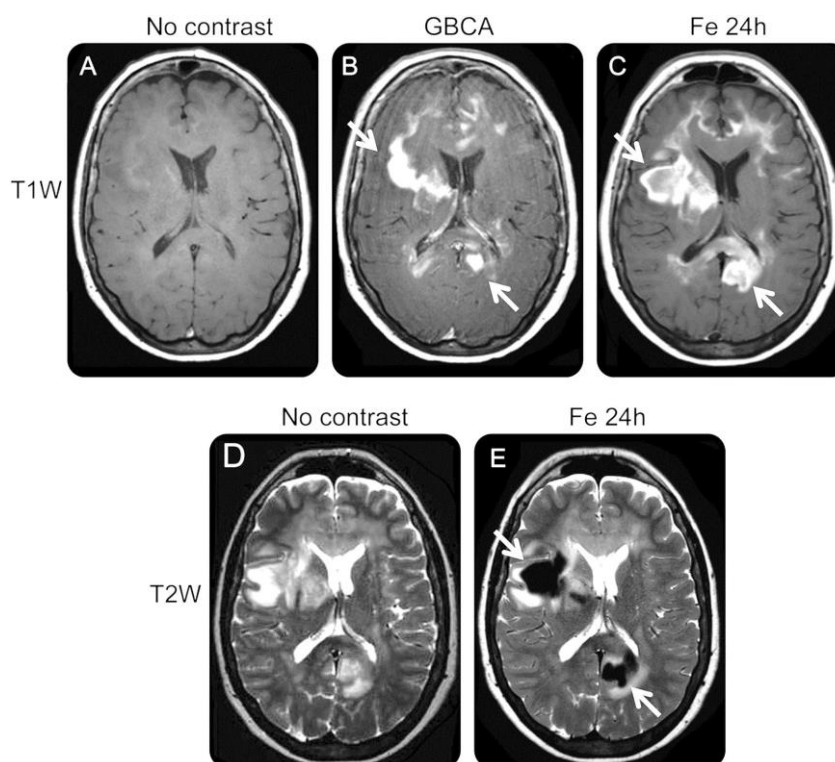
Paramagnetická relaxace

V současnosti nejčastěji využívanou kontrastní látkou pro MRI jsou komplexy chelátů (např. DOTA) obsahujících ion gadolinia Gd^{3+} (obrázek 3.1). Konformace chelátu umožňuje jedné molekule vody vytvořit koordinační komplex s iontem gadolinia, což vede ke kontaktní a dipolární interakci jader vodíku této molekuly s Gd^{3+} (tzv. *inner-sphere relaxace*, *is*). Dalším příspěvkem k relaxivitě je tzv. *outer-sphere relaxace* (*os*),



Obrázek 3.1: Příklady gadolinito-chelátových komplexů používaných v klinické praxi; převzato z [83]

kteřá popisuje relaxaci jaderných spinů vodíků pohybujících se v nehomogenním fluktuujícím poli magnetického momentu Gd^{3+} . Třetím, dosud řádně nepochopeným příspěvkem je tzv. *second-sphere relaxace* související s navázáním vody k chelátu vodíkovými vazbami. Bližší informace k výpočtu relaxivity a jednotlivých *is* a *os* příspěvků v případě gadolinitých komplexů čtenář nalezne např. v [29] či [7]. Gadolinito-chelátové komplexy jsou s úspěchem využívány při T_1 -váženém zobrazování, avšak kvůli vysoké toxicitě iontu Gd^{3+} je snaha je nahradit alternativními kontrastními látkami.



Obrázek 3.2: Zvýšení kontrastu snímků MRI při použití kontrastních látek: A, D – bez kontrastních látek; B – kontrastní látka na bázi gadolinia (GBCA); C, E – oxidy železa (A, B, C – T_1 -vážený obraz; D, E – T_2 -vážený obraz); snímky převzaty z [84]

Superparamagnetická relaxace

Mezi nejběžnější kontrastní látky založené na magnetických nanočásticích patří nanočástice oxidů železa (nejčastěji $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 a jejich kombinace), které za svou popularitu vděčí vysoké chemické stabilitě, biodegradabilitě a nízké toxicitě [39]. Vzhledem k vysoké hodnotě $\frac{r_2}{r_1}$ jsou vhodné

pro generaci negativního kontrastu při T_2 -váženém zobrazování, neboť vytvářejí lokální nehomogenity magnetického pole ΔB_0 a výrazně tak zvyšují relaxační rychlost protonů ve svém okolí.

Na rozdíl od pozitivního kontrastu vyvolaného gadoliniem, který může být jednoznačně dán do souvislosti s výskytem nanočástic v daném místě, negativní kontrast může vznikat z různých příčin, a proto může být obtížné rozlišit, zda nízká intenzita signálu ve vyšetřované oblasti byla opravdu způsobena přítomností nanočástic oxidů železa [29].

Pokud jsou superparamagnetické nanočástice v koloidním roztoku vloženy do externího magnetického pole, magnetizace jednotlivých nanočástic má tendenci se uspořádat paralelně s vnějším polem. Zároveň v koloidu dominují dva rotační módy (viz obrázek 3.3):

- a) *Néelova relaxace*, která popisuje rotaci magnetizace vůči krystalové mřížce nanočástice s korelačním časem:

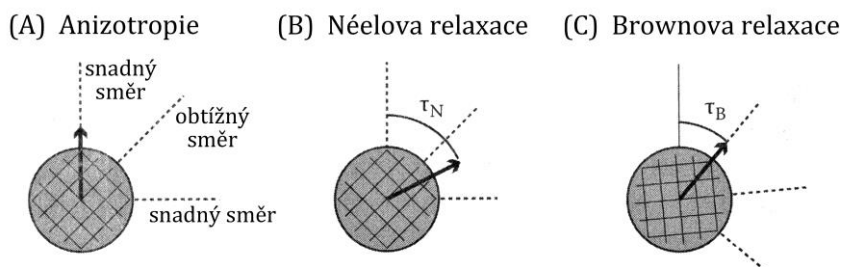
$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{K_{ef}V}{k_B T}}, \quad (3.2)$$

kde k_B je Boltzmanova konstanta, T teplota, $\tau_0 = 10^{-13} - 10^{-9} s$, V je objem a K_{ef} konstanta efektivní magnetokrytalové anizotropie nanočástice.

- b) *Brownova relaxace* vystihující pohyb nanočástice (a tedy i její magnetizace) jako celku s korelačním časem:

$$\tau_B = \frac{3V\eta}{k_b T}, \quad (3.3)$$

kde η je viskozita.



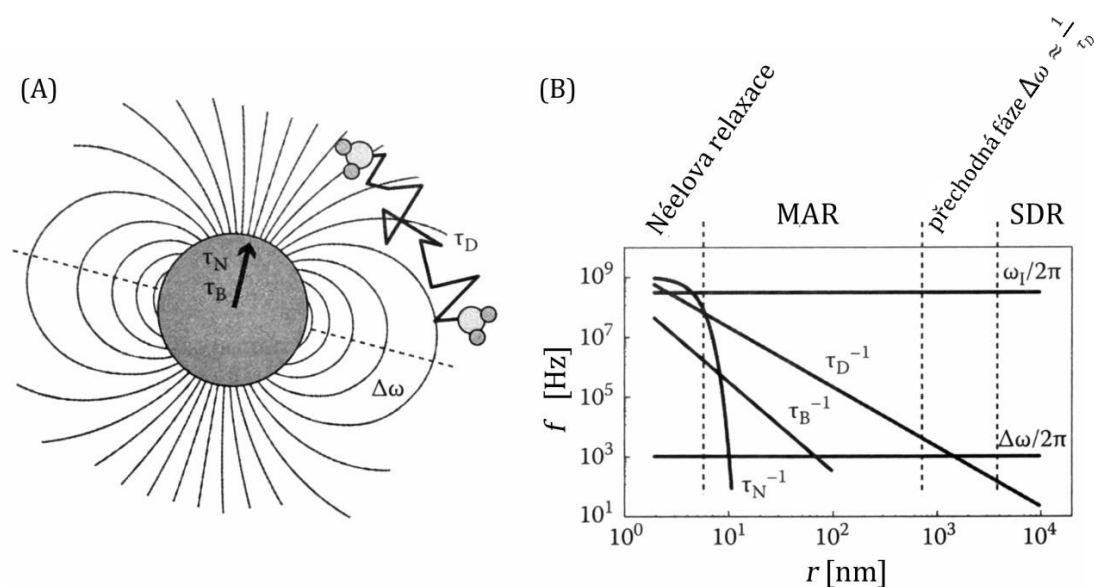
Obrázek 3.3: Relaxace superparamagnetických nanočástic:

- (A) Magnetokrytalická anizotropie způsobuje existenci snadných a obtížných směrů magnetizace, (B) Néelova relaxace – reorientace magnetizace uvnitř nanočástice, (C) Brownova relaxace – rotace částice jako celku včetně její magnetizace; upraveno podle [29]

Celkový korelační čas τ_c pak s korelačními časy τ_N, τ_B obou rotačních módů souvisí podle vztahu

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B}. \quad (3.4)$$

Pro částice větší než 7 nm při pokojové teplotě výrazně dominuje brownovský relaxační mechanismus, proto může být néelovský příspěvek vzhledem ke svému exponenciálnímu růstu s rostoucím objemem nanočástic zanedbán (viz obrázek 3.4). Lze ho zanedbat rovněž v případě, že si jednodoménové nanočástice charakteristické svou vysokou konstantou magnetokrystalové anizotropie K_{ef} uchovávají „blokovanou“ (pevnou) magnetizaci, tj. jejich Néelova relaxační doba přesahuje dobu měření a často dosahuje několika set let. Tyto nanočástice tedy zůstávají feromagnetické (případně ferimagnetické) a nepřecházejí do superparamagnetického stavu.



Obrázek 3.4: Relaxační režimy protonů ve vodě v okolí magnetické nanočástice.

(A) Difuze molekuly vody v nehomogenním magnetickém dipólovém poli nanočástice. (B) Frekvence relaxačních režimů v závislosti na poloměru nanočástice; čárkovaně jsou vyznačeny přibližné hranice mezi jednotlivými režimy, pro velmi malé nanočástice má dominantní vliv Néelova relaxace (graf byl vypočten s parametry $B_0 = 7$ T, $T = 293$ K, $D = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\eta = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $M = 55,7 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$), upraveno podle [29]

Za předpokladu, že Brownův pohyb molekul vody je mnohem rychlejší než Brownův pohyb nanočástic, definujeme charakteristický *difuzní korelační čas* vody v okolí nanočástice jako

$$\tau_D = \frac{d^2}{4D} = \frac{r^2}{D}, \quad (3.5)$$

kde d je průměr, respektive r je poloměr nanočástice a D je difuzní koeficient vody. Jedná se o čas, který molekula vody potřebuje ke zdolání vzdálenosti rovné $\frac{\sqrt{2}}{2}d = \sqrt{2}r$ v jakémkoli směru. Současné teoretické modely podle hodnoty τ_D nejčastěji rozlišují tři režimy [38]:

1) Režim „pohybového středování“ (**motional averaging regime, MAR**).

V tomto režimu molekuly vody velice rychle difundují kolem nanočástice, jádra vodíku tak pocítí širokou škálu rychle fluktuujících magnetických polí, které jsou v čase efektivně vystředovány. Někdy je tento režim nazýván *outer-sphere theory* v paralele k teorii paramagnetické relaxace.

Velikost změny externího magnetického pole B_0 v blízkosti jednodoménové nanočástice můžeme popsat pomocí z-ové složky jejího dipolárního pole:

$$\Delta B_z(\theta, R) = \frac{\mu_0 M r^3}{3} \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} = \frac{\mu_0 M r^3}{3} \frac{3\cos^2\theta - 1}{R^3}, \quad (3.6)$$

kde μ_0 je permeabilita vakua, M je magnetizace - magnetický moment vztažený na jednotkový objem nanočástice, θ a R jsou sférické souřadnice, $r < R$ je poloměr nanočástice. Pro změnu Larmorovy frekvence protonů (jader vodíku) v blízkosti nanočástice můžeme psát:

$$\Delta\omega(\theta, R) = \gamma\Delta B_z(\theta, R) = \frac{\mu_0\gamma M r^3}{3} \frac{3\cos^2\theta - 1}{R^3}, \quad (3.7)$$

kde γ je gyromagnetický poměr protonu. Pro odhad velikosti změny Larmorovy frekvence protonů můžeme vzít hodnotu na rovníku nanočástice:

$$\Delta\omega = \left| \Delta\omega\left(\frac{\pi}{2}, r\right) \right| = \frac{\mu_0\gamma M}{3}. \quad (3.8)$$

MAR převládá pro $\Delta\omega \ll \frac{1}{\tau_D}$. Při odvození relaxačních rychlostí superparamagnetických nanočástic v MAR byla využita teorie paramagnetické relaxace, v níž vycházíme ze vztahů [40]

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \left(\frac{32\pi}{405}\right) \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left(\frac{N_A[C]}{RD}\right) [7j(\omega_S) + 3j(\omega_I)] \\ &= \frac{8}{135} f \Delta\omega^2 \tau_D [7j(\omega_S) + 3j(\omega_I)] , \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2} &= \left(\frac{32\pi}{405}\right) \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left(\frac{N_A[C]}{RD}\right) [6,5j(\omega_S) + 1,5j(\omega_I) + 2j(0)] \\ &= \frac{8}{135} f \Delta\omega^2 \tau_D [6,5j(\omega_S) + 1,5j(\omega_I) + 2j(0)] , \end{aligned} \quad (3.10)$$

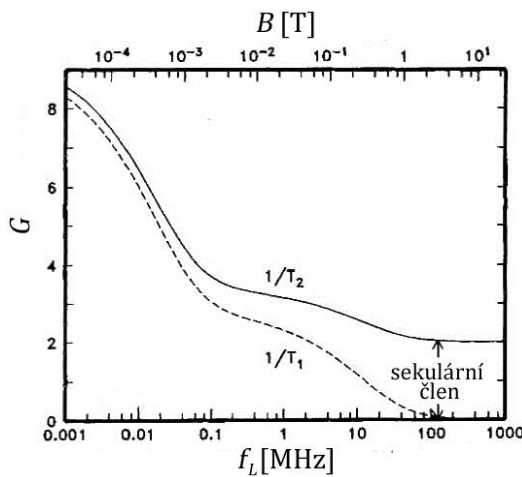
v nichž γ_I je gyromagnetický poměr protonu, S je spin a γ_S gyromagnetický poměr nanočástice, $\omega_S = \gamma_S B_0$ a $\omega_I = \gamma_I B_0$ Larmorovy frekvence, $[C]$ je koncentrace nanočástic a $f = \frac{4}{3}\pi R^3 N_A [C]$ jejich objemový podíl v koloidním roztoku, N_A Avogadrova konstanta a $j(\omega)$ je funkce spektrální hustoty:

$$j(\omega) = \text{Re} \left\{ \frac{1 + \frac{1}{4}\sqrt{i\omega\tau_D}}{1 + \sqrt{i\omega\tau_D} + 1 + \frac{4}{9}i\omega\tau_D + \frac{1}{9}\sqrt{(i\omega\tau_D)^3}} \right\}, \quad (3.11)$$

přičemž Re značí reálnou část. Platí, že $j(0) = 1$. V nulovém vnějším magnetickém poli (tedy $\omega = 0$) se vztahy pro relaxační rychlosti shodují:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{16}{27} f \Delta\omega^2 \tau_D . \quad (3.12)$$

S rostoucím magnetickým polem relaxační rychlosti klesají, $j(\omega) \rightarrow 0$, ve vztahu (3.10) převládne tzv. sekulární člen s $j(0)$ (viz obrázek 3.5).



Obrázek 3.5: Závislost členů z rovnic (3.9)

a (3.10), v nichž vystupuje spektrální hustota, na vnějším magnetickém poli/Larmorově frekvenci

$$\left(G \frac{1}{T_1} = [7j(\omega_S) + 3j(\omega_I)]\right),$$

$$G \frac{1}{T_2} = [6,5j(\omega_S) + 1,5j(\omega_I) + 2j(0)] ,$$

vypočteno pro $T = 308$ K, $r = 10$ nm;

upraveno podle [40]

Celkovou relaxační rychlost vodíkových jader v koloidním roztoku lze s využitím předpokladu $\Delta\omega \ll \frac{1}{\tau_D}$ vyjádřit jako

$$R_2 = R_2^0 + R_{2,MAR}^* = \frac{1}{T_2^0} + \frac{1}{T_{2,MAR}^*} = \frac{1}{T_2^0} + af\langle\Delta\omega^2(\theta, R)\rangle\tau_D, \quad (3.13)$$

kde R_2^0 je relaxační rychlost protonů ve vodě, a je faktor, který při dokonalém pohybovém vystředování z rovnice (3.10) v teoretickém modelu v práci [40] vychází $a = \frac{16}{135}$. V novějších modelech (např. [7, 29, 37]) je uvažován faktor $a = \frac{16}{45}$. Pro příspěvek magnetických nanočástic k relaxační rychlosti v režimu MAR můžeme tedy psát:

$$R_{2,MAR}^* = R_{2,MAR} = \frac{af r^2 \Delta\omega^2}{D} = \frac{af r^2 \mu_0^2 \gamma^2 M^2}{9D}, \quad (3.14)$$

Zavedeme-li do rovnice (3.14) molární objem materiálu nanočástic

$$v_{mat} = \frac{M_{mat}}{N\rho_{mat}} = \frac{f}{[\text{Fe}]}, \quad (3.15)$$

v němž M_{mat} zastupuje molární hmotnost materiálu, ρ_{mat} hustotu materiálu, N počet atomů železa v molekule ($N = 2$ pro $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a $[\text{Fe}]$ molární koncentraci železa, pak lze vztah pro relaxivitu v MAR zapsat jako [37]:

$$r_{2,MAR} = \frac{R_{2,MAR}}{[\text{Fe}]} = \frac{av_{mat} r^2 \mu_0^2 \gamma^2 M^2}{9D}. \quad (3.16)$$

2) Režim „statického rozfázování“ (**static dephasing regime**, SDR)

SDR je uvažován v případě větších nanočástic, kdy $\Delta\omega > \frac{\pi\sqrt{3}}{2\tau_D}$ [41]. Protony vody jsou kvazistatické a pociťují nezprůměrované variace v lokálních polích, což výrazně urychluje relaxační procesy. Relaxační rychlost je tedy odvozena za předpokladu, že je úměrná míře rozfázování způsobeného rozptylem larmorovských frekvencí

$$R_{2,SDR}^* = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} f \Delta\omega. \quad (3.17)$$

$R_{2,SDR}^*$ reprezentuje horní limitu R_2 (tj. v případě, že polovina časového rozestupu mezi π -pulzy v CPMG sekvenci $\tau_{CP} \rightarrow \infty$) a je považována za dobrou aproximaci pro $\Delta\omega > \frac{1}{\tau_D} > \frac{1}{2\tau_{CP}}$ [42]. Relaxivitu vypočítáme jako

$$r_{2,SDR}^* = \frac{2\pi}{9\sqrt{3}} v_{mat} \mu_0 \gamma M. \quad (3.18)$$

3) Režim „limitace echem“ (**echo limited regime**, ELR)

Pokud $\frac{1}{\tau_D} > \frac{1}{2\tau_{CP}}$, refokusace magnetických momentů jader není účinná a $R_{2,MAR}$ a $R_{2,ELR}^*$ jsou ekvivalentní. Je-li však $\tau_D > 2\tau_{CP}$, částečná refokusace příčné magnetizace vede k poklesu $R_{2,MAR}$ vůči $R_{2,ELR}^*$. Pro ELR byl navržen empirický model [42]

$$R_{2,ELR} = \frac{7,2fDx^{\frac{1}{3}}(1,52 + fx)^{\frac{5}{3}}}{d^2}, \quad \text{kde } x = \tau_{CP}\Delta\omega. \quad (3.19)$$

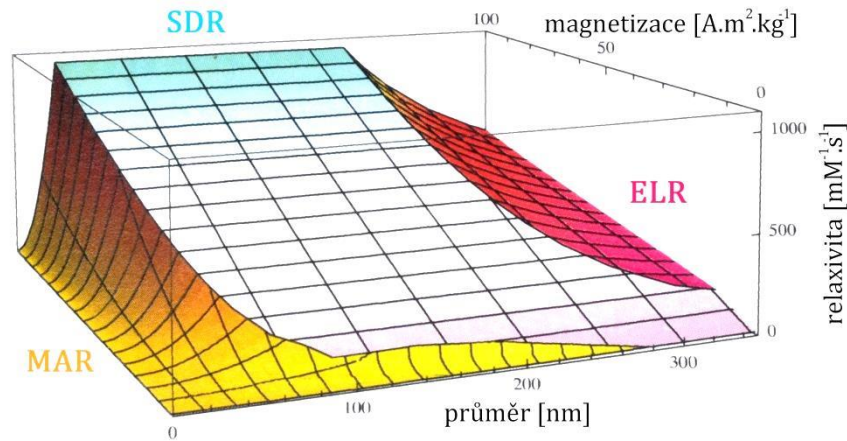
Výše popsané režimy naznačují, že při konstantním f relaxační rychlost R_2 s rostoucí velikostí nanočástic nejprve roste (MAR při $\tau_D < 2\tau_{CP}$), až dosáhne maxima při velikosti nanočástic

$$d_{SDR} = \left(\frac{5\pi D\sqrt{3}}{2\Delta\omega} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.20)$$

která odpovídá přechodu do SDR při $\tau_D < 2\tau_{CP}$. Poté relaxační rychlost zůstane na této hodnotě až do kritického průměru

$$d_{ELR} = 2 \left(\frac{1,49fDx^{\frac{1}{3}}(1,52 + fx)^{\frac{5}{3}}}{\Delta\omega} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.21)$$

při němž $\tau_D > 2\tau_{CP}$ a relaxační rychlost začne opět klesat, viz obrázek 3.6 [38].



Obrázek 3.6: Závislost relaxivity r_2 na specifické magnetizaci a velikosti nanočástice podle představeného modelu s vyznačenými oblastmi příslušejícími jednotlivým relaxačním režimům. Hranice mezi SDR a ELR odpovídá $\tau_{CP} = 1$ ms.

Upraveno podle [38].

Magnetické nanočástice oxidů železa umožňují kromě lokalizace patologických tkání také *in vivo* sledování pohybu buněk, do nichž byly nanočástice vpraveny. Touto metodou lze pozorovat např. pohyb buněk imunitního systému nebo migraci buněk po transplantaci či transfuzi [7].

3.2 Magnetická hypertermie

Bylo prokázáno (viz [43]), že koloid s magnetickými nanočásticemi efektivně absorbuje energii oscilujícího magnetického pole a přeměňuje ji na teplo. Tato vlastnost může být využita *in vivo* k lokálnímu zvýšení teploty (hypertermii) v nádoru, které vede k likvidaci nádorových buněk, jež jsou v nádoru poněkud citlivější na zvýšenou teplotu než zdravé buňky. Magnetické nanočástice jsou implantovány přímo do nádorové tkáně. Magnetická hypertermie dosud prokázala vysokou účinnost ve spojení s radioterapií, neboť zvyšuje perfuzi do nádorové tkáně, kde následně dojde ke zvýšení množství kyslíku. Účinnost destrukce nádorové tkáně při ozařování γ -zářením tak vzroste [7].

Příčina ohřevu částic používaných při hypertermii se odvíjí od jejich velikosti, a tedy magnetických vlastností. V případě jednodoménových superparamagnetických nanočástic je energie disipována během Néelových relaxačních procesů. U větších, multidoménových ferromagnetických a ferrimagnetických částic k ohřívání dochází vlivem hysterezních ztrát. U obou typů částic se dále uplatňuje Brownova relaxace a otáčení pod vlivem torzního momentu, kterým na částici působí oscilující magnetické pole [44].

Hlavním parametrem, který popisuje zahřívání tkáně při léčbě hypertermií, je *měrný absorbovaný výkon* (specific absorption rate, SAR) definovaný jako výkon elektromagnetického záření absorbovaný biologickým materiálem o jednotkové hmotnosti:

$$\text{SAR} = 4,1868 \frac{P}{m_e} = C_e \frac{\Delta T}{\Delta t}, \quad (3.22)$$

kde P je výkon absorbovaný vzorkem, m_e hmotnost vzorku, C_e měrná tepelná kapacita vzorku a $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ vystihuje zvýšení teploty [7]. SAR obecně závisí na mnoha parametrech, např. velikosti, šířce distribuce velikostí, tvaru a chemickém

složení částic, frekvenci magnetického pole či viskozitě prostředí, v němž se částice nacházejí.

Při vystavení klasickému vysokofrekvenčnímu poli (řádově stovky MHz) se objevují místa s mnohem vyšší teplotou, neboť z důvodu nehomogenit v permitivitě a elektrické vodivosti tkání se lokálně liší i SAR. Lepší kontrolu energie absorbované v požadovaném místě umožňuje působení nízkofrekvenčním polem (100-400 kHz).

3.3 Cílený transport léků

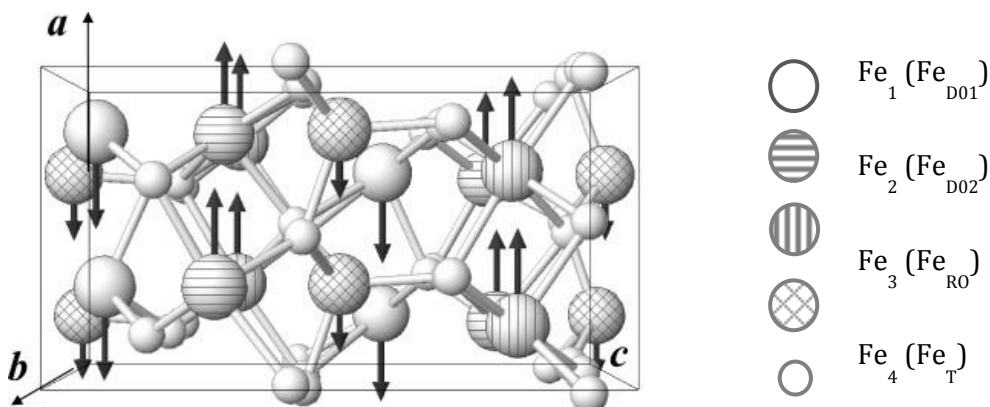
Využití magnetických nanočástic jako nosičů léčiv při cíleném transportu léků je slibnou strategií léčby rakoviny, která by nevyvolávala tak závažné vedlejší účinky jako konvenční chemoterapie. Silným gradientem magnetického pole lze nanočástice s aktivní látkou navést do místa nádoru [45]. V některých případech lze využít magnetické vlastnosti nanočástic také k uvolnění léčiva, a to buď mechanicky rotací nanočástice v oscilujícím magnetickém poli, nebo jejím zahřátím obdobně jako při léčbě hypertermií, čímž se urychlí difuze léčiva přes obalovou strukturu (např. polymerové obaly) nanočástice [44]. Průběh transportu léčiva neseného magnetickými částicemi lze sledovat pomocí MRI.

4. Experimentální část

V rámci této práce byla provedena charakterizace sady vzorků nanočástic polymorfu $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obalených amorfním oxidem křemičitým (SiO_2). V této části jsou prezentovány výsledky měření velikostí nanočástic a tloušťky jejich obalu pomocí analýzy obrazu z transmisní elektronové mikroskopie, výsledky fázové analýzy z práškové rentgenové difrakce, magnetické vlastnosti materiálu z DC magnetických měření a hyperjemné parametry z Mössbauerovy spektroskopie. Rozptýlením obalených nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve vodě byly vytvořeny suspenze, na nichž byly provedeny relaxační experimenty pomocí pulzních technik nukleární magnetické rezonance v závislosti na teplotě, vnějším magnetickém poli a tloušťce amorfního SiO_2 .

4.1 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Tmavě hnědý metastabilní polymorf oxidu železitého $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ existuje pouze v nanosvětě ve formě nanočástic, nanotyčinek a tenkých epitaxních vrstev. Je považován za přechodnou fázi, která může za určitých podmínek vznikat při teplotní konverzi polymorfu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) s kubickou spinelovou strukturou na termodynamicky nejstabilnější polymorf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) s rombickou strukturou [46]. Fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vykazuje ortorombickou krystalovou strukturu s prostorovou grupou $Pna2_1$ [47] a mřížovými parametry $a = 5,1019(3) \text{ \AA}$, $b = 8,7807(6) \text{ \AA}$, $c = 9,4661(5) \text{ \AA}$ a $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [48].



Obrázek 4.1: Krystalová a magnetická struktura polymorfu $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, jednotlivé ekvivalentní pozice železa jsou odlišeny vzorem, jejich magnetické momenty jsou schematicky reprezentovány šipkami; upraveno podle [85]

Atomy železa ve struktuře ϵ -Fe₂O₃ obsazují čtyři krystalograficky neekvivalentní pozice – jednu tetraedrickou (Fe_T) a tři různé oktaedrické (Fe_{D01}, Fe_{D02}, Fe_{R0}; viz obrázek 4.1), jejichž existence určuje magnetické vlastnosti materiálu.

Vzhledem k existenci čtyř různých krystalografických pozic Fe je ϵ -Fe₂O₃ považován za čtyřpodmřížový magnetický materiál, který je charakterizován čtyřmi podmřížovými magnetizacemi s odlišnou teplotní závislostí [49]. Při pokojové teplotě ϵ -Fe₂O₃ vykazuje ferrimagnetické chování, relativně nízkou nasycenou magnetizaci $M_S \approx 17 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ a obrovské koercitivní pole $B_C \sim 2 \text{ T}$, jehož původ je připisován velké magnetokrystalové anizotropii ($K_{MC} \approx (2 - 5) \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$) [50, 51]. Nad Curieovou teplotou $T_C \sim 490 \text{ K}$ přechází z magneticky uspořádaného do paramagnetického stavu a v teplotním intervalu mezi 100-150 K prochází dvoustupňovým magnetickým přechodem doprovázeným malou změnou ve velikosti mřížových parametrů [52]. Při chlazení ϵ -Fe₂O₃ pod teplotu 150 K dochází ke spinovému reorientačnímu přechodu, který je následován změnou spinového stavu iontu Fe³⁺ („high spin - intermediate spin state“). Tento dvoustupňový přechod je doprovázen výrazným poklesem koercitivity [53]. Kritická velikost, do níž si nanočástice ϵ -Fe₂O₃ uchovávají jednodoménový charakter, je odhadována na $\sim 100 \text{ nm}$. Zároveň se jedná o multiferoikum, tj. materiál se spřaženými magnetickými a elektrickými vlastnostmi [54].

Dosud byla v literatuře zaznamenána příprava ϵ -Fe₂O₃ ve třech různých morfologiích [49] - sférické/sférám podobné nanočástice (o velikostech cca 10 nm až více než 200 nm), nanotyčinky/nanodráty (typicky o šířce ~ 10 -50 nm a délce $\sim 20 \text{ nm} - 2 \mu\text{m}$) [49, 50, 55] a podařilo se rovněž vytvořit film z ϵ -Fe₂O₃ o tloušťce $\sim 100 \text{ nm}$ [56]. Charakter distribuce velikostí nanočástic a nanodrátů ϵ -Fe₂O₃ úzce souvisí s použitou metodou syntézy. Vzhledem k termodynamické metastabilitě je velice obtížné připravit polymorf ϵ -Fe₂O₃ v čisté formě, bez příměsí ostatních polymorfů oxidu železitého (α -Fe₂O₃, β -Fe₂O₃ a γ -Fe₂O₃). V současnosti je za nejvhodnější strategii kontrolované přípravy krystalických nanočástic ϵ -Fe₂O₃ s minimálním množstvím příměsí dalších polymorfů považována metoda využívající nosnou matici z mezoporézního amorfního oxidu křemičitého (SiO₂). Porézní povaha

matrice poskytuje nanočásticím ϵ - Fe_2O_3 krystalizační jádra, zároveň významně zabraňuje jejich agregaci, navíc prostorové omezení růstu nanočástic v pórech zvyšuje jejich termální stabilitu a je tudíž rozhodující pro vznik této fáze. Všechny dosud navržené způsoby výroby naznačují, že vznik fáze ϵ - Fe_2O_3 je velice citlivý na podmínky syntézy, např. na oxidační vlastnosti atmosféry, délku oxidace, potenciální přítomnost hydroxylových skupin (způsobenou např. nadbytečným množstvím vody) ad. [53, 57]

Polymorf ϵ - Fe_2O_3 vykazuje velký aplikační potenciál, díky vysoké koercitivě a multiferoickému chování se jedná o slibný materiál pro záznamová média, jako součást zařízení, která jsou ovládána pomocí vnějšího magnetického nebo elektrického pole, či případně součást zařízení, která jsou určena k potlačení elektromagnetické interference a stabilizaci elektromagnetické transmittance [49].

4.2 Příprava vzorků

4.2.1 Syntéza nanočástic ϵ - Fe_2O_3

Syntéza nanočástic ϵ - Fe_2O_3 sestávala z následujících kroků [57]:

1. Nejprve byla připravena matrice z mezoporézní amorfni siliky (SiO_2) o velikosti pórů ~ 5 nm.
2. Matrice byla následně naimpregnována vodným roztokem nonahydrátu dusičnanu železitého $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.
3. Matrice s roztokem byla žíhána při teplotách kolem 1320 K.
4. Po vykrystalizování nanočástic ϵ - Fe_2O_3 byla silika odstraněna rozpuštěním v roztoku hydroxidu sodného NaOH.

Na rozdíl od sol-gel metody během zmíněné metody impregnace SiO_2 matrice nevzniká β - Fe_2O_3 , čímž je dosaženo vyšší fázové čistoty nanočástic.

4.2.2 Obalení vzorků v SiO_2

Část připravených nanočástic ϵ - Fe_2O_3 byla obalena amorfni silikou podle následujících bodů (upraveno podle [58]):

1. Do suspenze nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v ultrazvukové lázni s ledem byla postupně přidána kyselina citronová a amoniak, aby došlo k aktivaci reakce vytvořením citrátu amonného.
2. Při teplotě lázně 310 K byl přidán amoniak a ethanol, které tvořily reakční prostředí.
3. Za stálého míchání byl přidán TEOS (tetraethyl-orthosilikát), jehož množství udává výslednou tloušťku vrstvy siliky na povrchu nanočástic.
4. Reakční směs byla ponechána za neustálého míchání v ultrazvukové lázni 17 – 20 hodin při 317 K.
5. Směs byla odstředěna a promyta ethanolem a demineralizovanou vodou.

Celkem byly vyrobeny čtyři vzorky nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, které se vzájemně lišily tloušťkou vrstvy obalu z amorfního SiO_2 , část nanočástic zůstala neobalená. Do charakterizace vzorků byl zahrnut vzorek nanočástic v matici z mezoporézní siliky, u něhož ve fázi syntézy č. 4 (kapitola 4.2.1) nedošlo k rozpuštění matrice v hydroxidu sodném.

4.3 Transmisní elektronová mikroskopie

Ze snímků (Bright field image) vzorků nanočástic umístěných na uhlíkové folii, které byly získány pomocí transmisního elektronového mikroskopu Phillips CM120 s urychlujícím napětím 120 kV, byly statistickou obrazovou analýzou (obrázek 4.2) v programu NIS-Elements (Nikon Instruments Inc., Melville, USA) získány distribuce velikostí vyrobených nanočástic a tloušťky obalové vrstvy SiO_2 pro jednotlivé vzorky (grafy 4.1 – 4.6). Medián ekvivalentního průměru d_0 nanočástic (medián průměru kulových nanočástic, které mají stejný plošný obsah dvourozměrného průmětu jako vyšetřované nanočástice) byl určen s využitím *lognormálního rozdělení*:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} e^{-\frac{\ln^2\left(\frac{d}{d_0}\right)}{2\sigma^2}} . \quad (4.1)$$

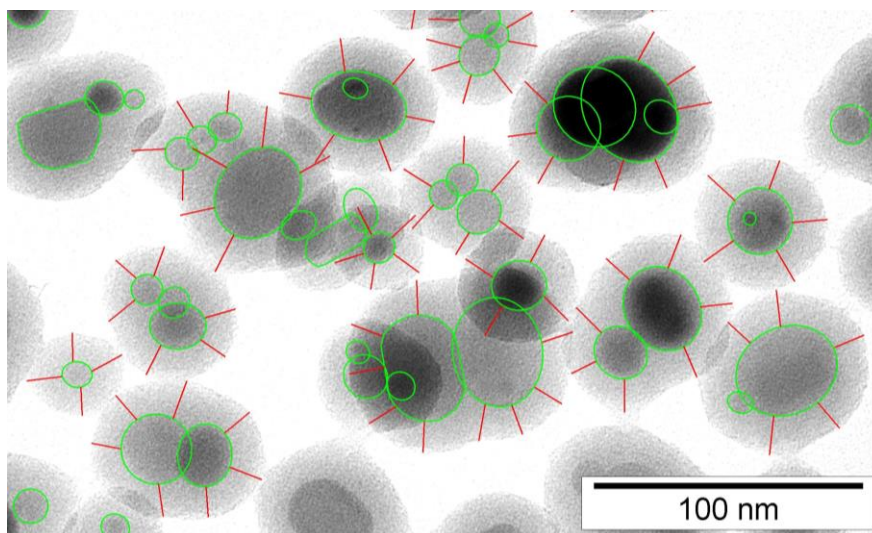
Polydispersity index je definován jako:

$$PDI = \frac{\sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}}{\langle x \rangle} = \sqrt{e^{\sigma^2} - 1} . \quad (4.2)$$

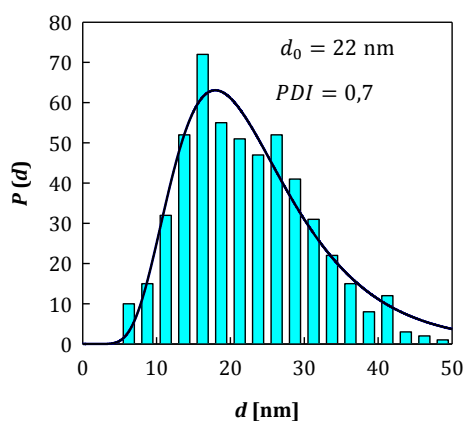
Střední tloušťka obalu l_0 byla určena využitím *Gaussova normálního rozdělení*:

$$P(l) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(l-l_0)^2}{2\sigma^2}}. \quad (4.3)$$

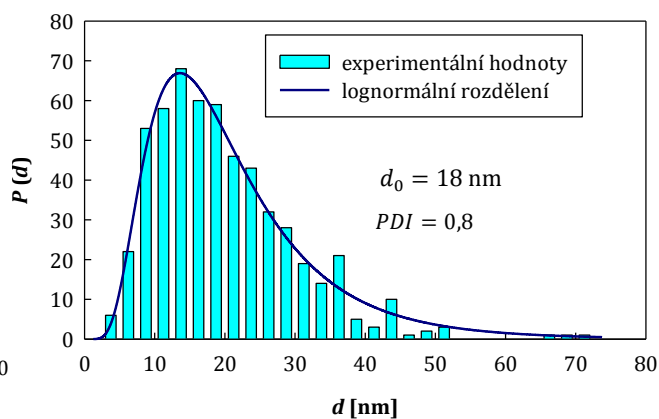
Přehled výsledků obrazové analýzy vyrobených vzorků je shrnut v tabulce 4.1.



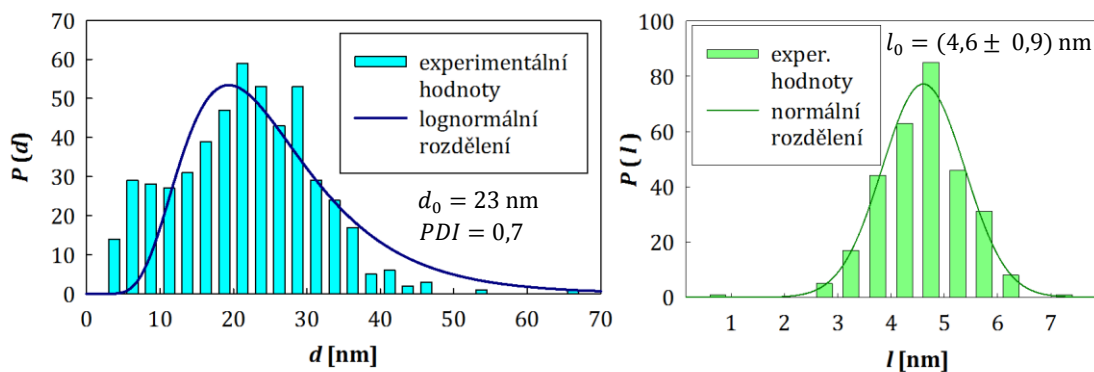
Obrázek 4.2: Obrazová analýza snímků z TEM - ilustrační snímek (vzorek $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}_3$, výřez)



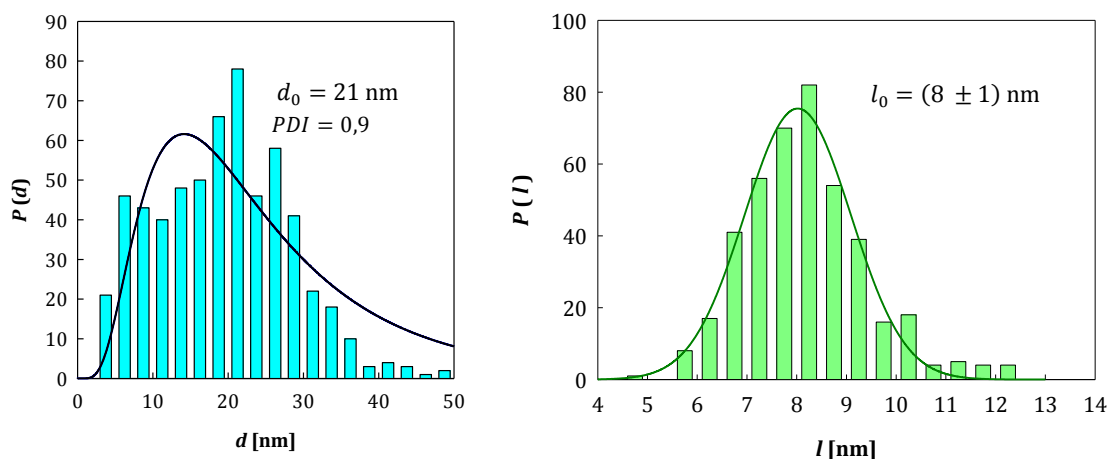
Graf 4.1: Distribuce ekvivalentních průměrů nanočástic – vzorek $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}_m$



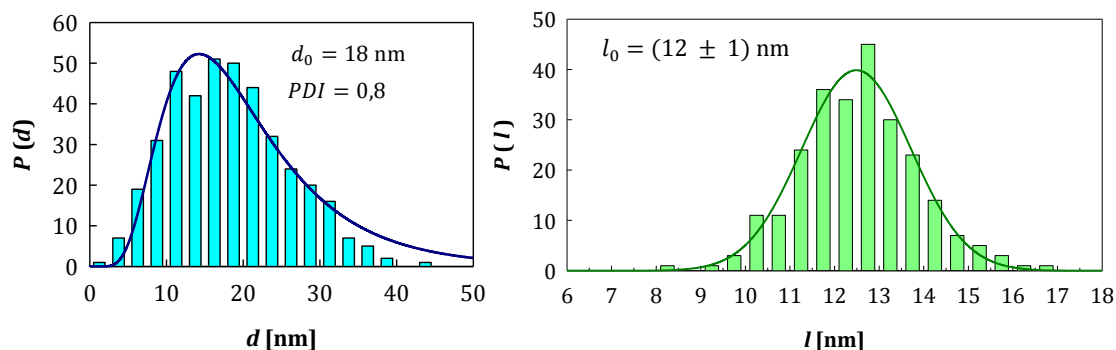
Graf 4.2: Distribuce ekvivalentních průměrů nanočástic – vzorek $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}_0$



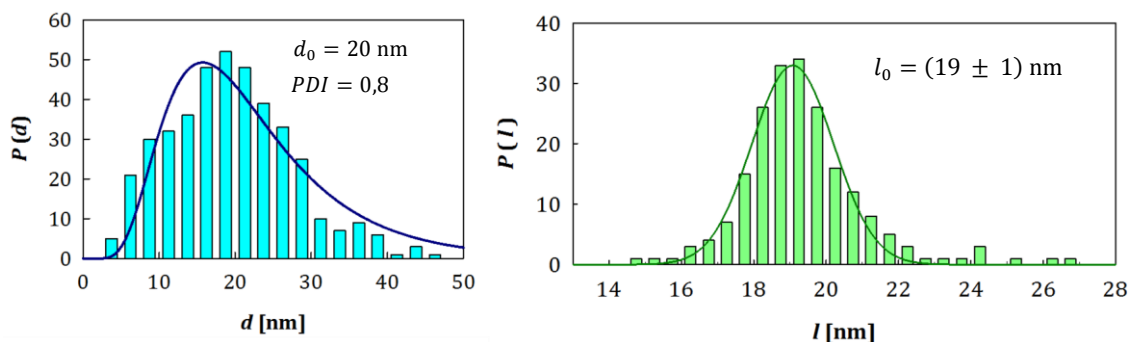
Graf 4.3: Distribuce ekvivalentních průměrů nanočástic (vlevo) a tloušťky obalové vrstvy SiO₂ (vpravo) – vzorek ϵ -Fe₂O_{3_1}



Graf 4.4: Distribuce ekvivalentních průměrů nanočástic (vlevo) a tloušťky obalové vrstvy SiO₂ (vpravo) – vzorek ϵ -Fe₂O_{3_2}



Graf 4.5: Distribuce ekvivalentních průměrů nanočástic (vlevo) a tloušťky obalové vrstvy SiO₂ (vpravo) – vzorek ϵ -Fe₂O_{3_3}



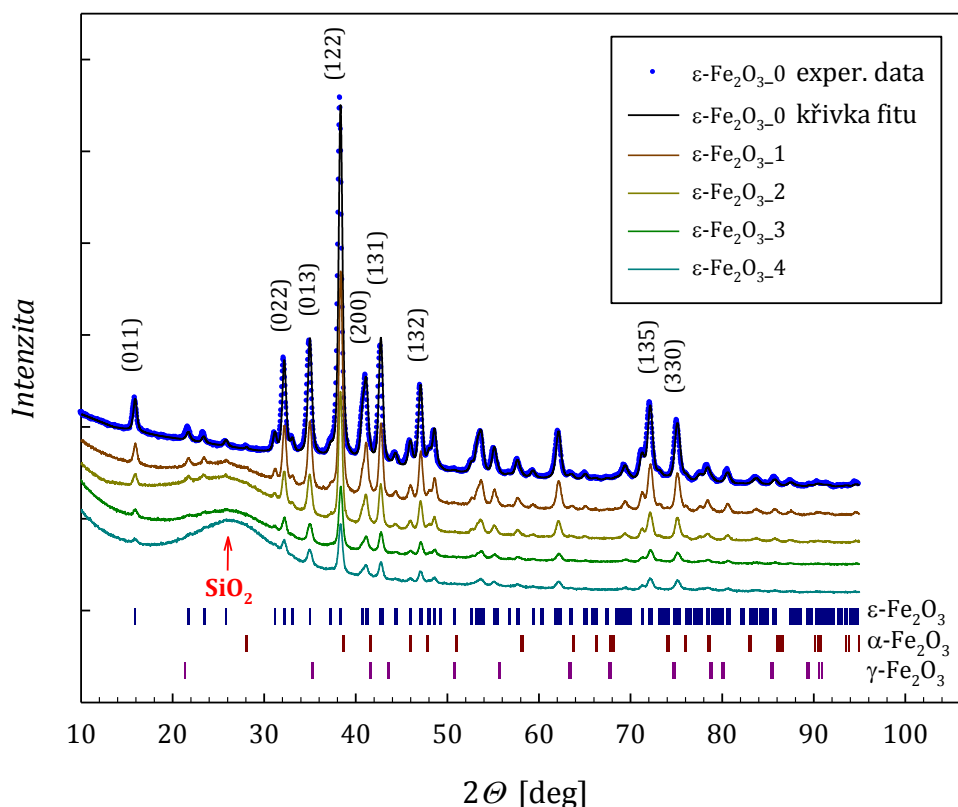
Graf 4.6: Distribuce ekvivalentních průměrů nanočástic (vlevo) a tloušťky obalové vrstvy SiO₂ (vpravo) – vzorek ε-Fe₂O_{3_4}

<i>typ</i>	<i>v matrici</i>	<i>neobalené</i>	<i>obalené</i>
vzorek	ε-Fe₂O_{3_m}	ε-Fe₂O_{3_0}	ε-Fe₂O_{3_1}
<i>d₀</i> [nm]	22	18	23
<i>PDI</i>	0,7	0,8	0,7
<i>l₀</i> [nm]	-	-	4,6 ± 0,9
snímek z TEM			
<i>typ</i>	<i>obalené</i>		
vzorek	ε-Fe₂O_{3_2}	ε-Fe₂O_{3_3}	ε-Fe₂O_{3_4}
<i>d₀</i> [nm]	21	18	20
<i>PDI</i>	0,9	0,8	0,8
<i>l₀</i> [nm]	8 ± 1	12 ± 1	19 ± 1
snímek z TEM			

Tabulka 4.1: Přehled charakterizovaných vzorků nanočástic ε-Fe₂O₃ – velikost a tloušťka obalu, snímek z TEM

4.4 Prášková rentgenová difrakce

Vzorky $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$ až $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-4}$ byly změřeny v práškovém rentgenovém difraktometru PANalytical XPertPRO MPD s použitím záření $\text{Cu } K_\alpha$ v úhlovém intervalu 2θ $10^\circ - 95^\circ$ v Braggově-Brentanově reflexním uspořádání, data byla vyhodnocena v programu WinPLOTR [59]. Získané difraktogramy jsou zobrazeny v grafu 4.7. Obalová vrstva SiO_2 se v difraktogramech projevuje širokým píkem v oblasti přibližně $20\text{-}36^\circ$, která byla při vyhodnocení zahrnuta do definice pozadí. Z poloh a intenzit píků byly určeny velikosti mřížových parametrů (tabulka 4.2) a bylo stanoveno fázové složení vzorků, tj. procentuální obsah polymorfů $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve vzorcích (tabulka 4.3). Při fázové analýze byly uvažovány mřížové parametry $a = 5,035 \text{ \AA}$, $c = 13,7492 \text{ \AA}$ pro $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12] a $a = 8,344 \text{ \AA}$ pro $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [57]. Z šířek píků byla získána velikost koherentně difraktující domény ve směrech krystalových rovin, z nichž jsou v tabulce 4.2 uvedeny pouze střední velikosti v rovině ab (d_{ab}), v rovině kolmé



Graf 4.7: Difraktogramy vzorků $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$ až $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-4}$, píkům byly přiřazeny indexy hkl , pod difraktogramy jsou vyznačeny polohy píků uvažovaných fází Fe_2O_3

na ab (d_c) a průměr ze všech směrů (\bar{d}). Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 4.2 a 4.3. Vzhledem k nízké intenzitě signálu v porovnání s pozadím byly mřížové parametry u vzorků $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{_3}$ a $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{_4}$ stanoveny s nižší přesností.

vzorek	a [Å]	b [Å]	c [Å]	d_{ab} [nm]	d_c [nm]	\bar{d} [nm]
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{_0}$	$5,0906 \pm 0,0003$	$8,7871 \pm 0,0008$	$9,4765 \pm 0,0006$	19 ± 1	16 ± 1	18 ± 1
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{_1}$	$5,0900 \pm 0,0003$	$8,7853 \pm 0,0007$	$9,4767 \pm 0,0006$	21 ± 1	16 ± 1	20 ± 1
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{_2}$	$5,0894 \pm 0,0004$	$8,7852 \pm 0,0009$	$9,4761 \pm 0,0007$	21 ± 1	16 ± 1	19 ± 1
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{_3}$	$5,0882 \pm 0,0006$	$8,783 \pm 0,001$	$9,473 \pm 0,001$	20 ± 1	16 ± 1	19 ± 1
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{_4}$	$5,0895 \pm 0,0007$	$8,784 \pm 0,002$	$9,476 \pm 0,001$	21 ± 1	17 ± 1	20 ± 1

Tabulka 4.2: Mřížové parametry $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a velikost koherentně difraktující domény (d_{ab} – rovnoběžně s rovinou ab , d_c – v rovině kolmé na ab , \bar{d} – průměr ze všech směrů)

vzorek	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [%]	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [%]	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [%]
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{_0}$	99 ± 1	1 ± 1	<1
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{_1}$	98 ± 1	2 ± 1	1 ± 1
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{_2}$	98 ± 1	2 ± 1	<1
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{_3}$	97 ± 1	2 ± 1	1 ± 1
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{_4}$	98 ± 1	2 ± 1	<1

Tabulka 4.3: Fázové složení vzorků

4.5 Mössbauerova spektroskopie

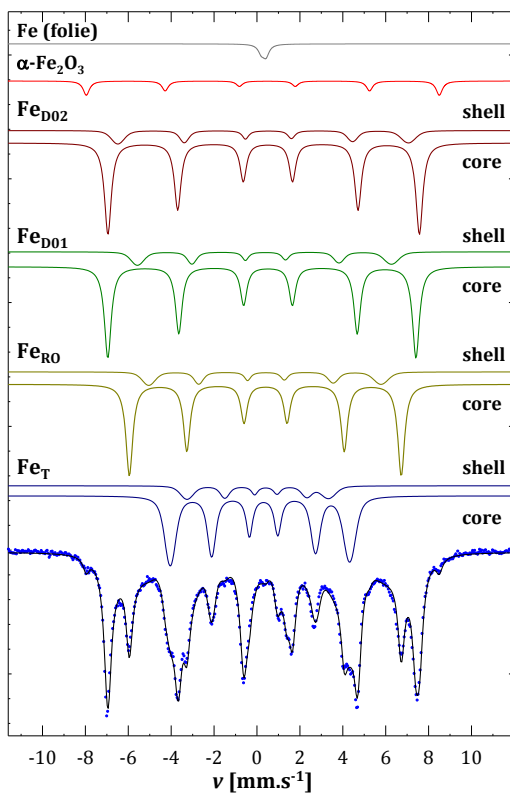
Mössbauerovská spektra (MS) izotopu ^{57}Fe byla měřena v transmisním uspořádání s konstantním zrychlením (zdroj záření $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ a kalibrace na $\alpha\text{-Fe}$) za pokojové teploty ($T = 296\text{ K}$) v nulovém vnějším magnetickém poli a byla vyhodnocena v programu CONFIT [60]. Jako výchozí model pro proložení naměřených dat byl zvolen model core-shell, který uvažuje různé příspěvky ve spektru od jader ^{57}Fe nacházejících se v povrchové vrstvě („shell“), kde se předpokládá náhodná orientace magnetických momentů iontů Fe, a v jádře („core“) nanočástic, kde je uspořádání magnetických momentů ferimagnetické. Vzhledem ke krystalové struktuře materiálu $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ byla spektra fitována čtyřmi sextety příslušejícími magnetickému jádru a čtyřmi sextety přiřazenými povrchové vrstvě za předpokladu, že všechny sextety mají stejnou šířku čar a poměr intenzit čar 3:2:1:1:2:3 odpovídající náhodné orientaci nanočástic. Během fitace byla uvážena rovněž možnost existence dalších polymorfů Fe_2O_3 ve vzorcích. V tabulce jsou shrnuty získané hyperjemné parametry jednotlivých poloh železa v krystalové mřížce $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (označení poloh viz obrázky 4.1). Rozklad spekter na jednotlivé komponenty je zachycen v grafech 4.8-4.13. Ve vzorku nanočástic v matrici $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-m}$ byla zjištěna přítomnost 2,6 % polymorfu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Asymetrickým dubletem přispívá železo obsažené v hliníkové folii detektoru. V tabulce 4.4 nejsou uvedeny parametry získané z dubletu odpovídajícího železu v hliníkové folii ani ze sextetu odpovídajícího příměsi polymorfu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve vzorku nanočástic v matrici.

V naměřených spektrech vzorků nanočástic $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$ až $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-4}$ se nevyskytuje prokazatelné množství příměsí dalších polymorfů Fe_2O_3 , což dokládá vhodnost zvoleného postupu syntézy nanočástic. Ani jejich následné obalení nevede ke změnám ve fázovém složení nanočástic. Zdánlivý nárůst intenzity dubletu železa ve folii souvisí s relativním poklesem intenzity signálu u vzorků s vyšším obsahem siliky, tedy s nižším obsahem železa.

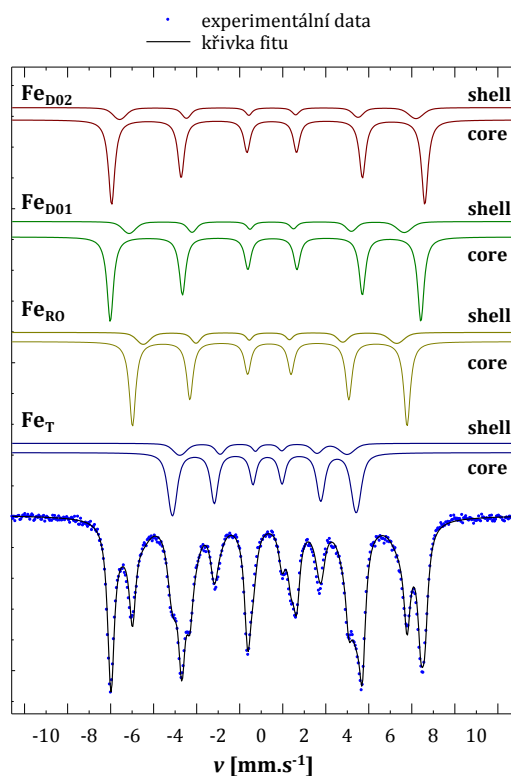
Nižší hyperjemné pole nanočástic v matrici je připisováno tahovému napětí [61], které vzniká během ochlazování kompozitu po žíhání vlivem rozdílných koeficientů délkové roztažnosti nanočástic a SiO_2 matrice. Tloušťka amorfního SiO_2 obalených nanočástic neovlivňuje hyperjemné parametry spekter (viz tabulka 4.4).

		core				shell			
Pozice Fe	Vzorek	Fe _{D01}	Fe _{D02}	Fe _{R0}	Fe _T	Fe _{D01}	Fe _{D02}	Fe _{R0}	Fe _T
		δ [mm.s ⁻¹]	ϵ -Fe ₂ O _{3_m}	0,41 ± 0,04	0,37 ± 0,03	0,39 ± 0,05	0,22 ± 0,02	0,41 ± 0,04	0,37 ± 0,03
ϵ -Fe ₂ O _{3_0}	0,41 ± 0,03		0,36 ± 0,03	0,39 ± 0,02	0,22 ± 0,02	0,41 ± 0,03	0,36 ± 0,03	0,39 ± 0,02	0,22 ± 0,02
ϵ -Fe ₂ O _{3_1}	0,39 ± 0,02		0,37 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,22 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,37 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,22 ± 0,02
ϵ -Fe ₂ O _{3_2}	0,40 ± 0,03		0,36 ± 0,03	0,39 ± 0,02	0,22 ± 0,02	0,40 ± 0,03	0,36 ± 0,03	0,39 ± 0,02	0,22 ± 0,02
ϵ -Fe ₂ O _{3_3}	0,39 ± 0,02		0,37 ± 0,02	0,38 ± 0,02	0,22 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,37 ± 0,02	0,38 ± 0,02	0,22 ± 0,02
ϵ -Fe ₂ O _{3_4}	0,39 ± 0,02		0,39 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,23 ± 0,02
ΔE_Q [mm.s ⁻¹]	ϵ -Fe ₂ O _{3_m}	-0,20 ± 0,06	-0,29 ± 0,06	-0,01 ± 0,03	-0,17 ± 0,06	-0,25 ± 0,08	-0,05 ± 0,07	0,05 ± 0,07	-0,38 ± 0,07
	ϵ -Fe ₂ O _{3_0}	-0,18 ± 0,04	-0,31 ± 0,04	0,02 ± 0,03	-0,55 ± 0,03	-0,22 ± 0,06	-0,18 ± 0,07	0,03 ± 0,05	-0,23 ± 0,06
	ϵ -Fe ₂ O _{3_1}	-0,20 ± 0,03	-0,28 ± 0,03	0,01 ± 0,03	-0,15 ± 0,03	-0,22 ± 0,07	-0,18 ± 0,07	0,06 ± 0,06	-0,23 ± 0,06
	ϵ -Fe ₂ O _{3_2}	-0,17 ± 0,03	-0,31 ± 0,03	0,01 ± 0,03	-0,11 ± 0,03	-0,24 ± 0,07	-0,07 ± 0,08	0,03 ± 0,06	-0,23 ± 0,07
	ϵ -Fe ₂ O _{3_3}	-0,20 ± 0,03	-0,28 ± 0,03	0,01 ± 0,03	-0,16 ± 0,03	-0,26 ± 0,07	-0,21 ± 0,07	0,03 ± 0,06	-0,20 ± 0,07
	ϵ -Fe ₂ O _{3_4}	-0,19 ± 0,03	-0,28 ± 0,03	0,00 ± 0,03	-0,15 ± 0,03	-0,30 ± 0,07	-0,27 ± 0,07	-0,03 ± 0,06	-0,21 ± 0,06
B_{hf} [T]	ϵ -Fe ₂ O _{3_m}	45,1 ± 0,4	44,6 ± 0,4	39,4 ± 0,2	26,0 ± 0,2	42,1 ± 0,6	36,8 ± 0,4	33,6 ± 0,4	20,5 ± 0,5
	ϵ -Fe ₂ O _{3_0}	45,3 ± 0,3	44,8 ± 0,3	39,6 ± 0,2	26,6 ± 0,2	43,2 ± 0,4	39,7 ± 0,4	36,2 ± 0,4	24,1 ± 0,4
	ϵ -Fe ₂ O _{3_1}	45,5 ± 0,2	44,7 ± 0,2	39,8 ± 0,2	26,6 ± 0,2	43,8 ± 0,4	39,4 ± 0,4	36,5 ± 0,4	24,3 ± 0,5
	ϵ -Fe ₂ O _{3_2}	45,3 ± 0,2	44,9 ± 0,2	39,8 ± 0,2	26,6 ± 0,2	43,3 ± 0,4	39,0 ± 0,5	35,9 ± 0,4	23,9 ± 0,5
	ϵ -Fe ₂ O _{3_3}	45,4 ± 0,2	44,9 ± 0,2	39,7 ± 0,2	26,6 ± 0,2	43,6 ± 0,4	39,6 ± 0,4	35,7 ± 0,4	23,9 ± 0,5
	ϵ -Fe ₂ O _{3_4}	45,5 ± 0,2	44,8 ± 0,2	39,7 ± 0,2	26,6 ± 0,2	43,9 ± 0,4	40,8 ± 0,4	36,4 ± 0,4	23,9 ± 0,5

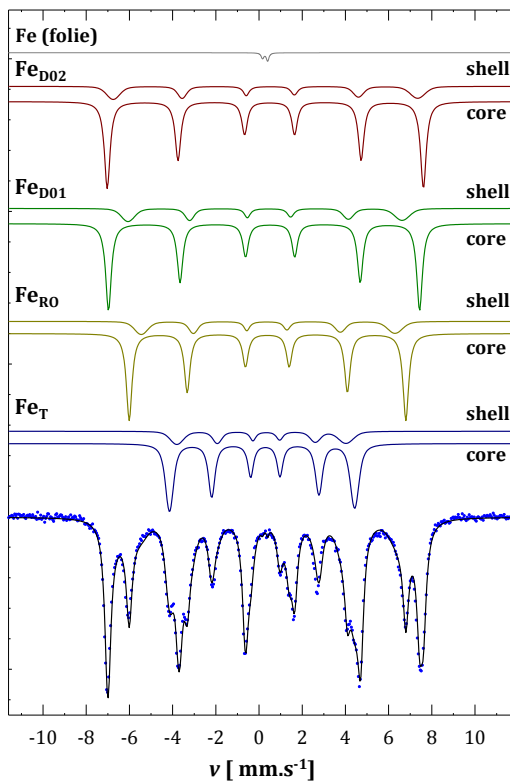
Tabulka 4.4: Hyperjemné parametry Mössbauerovských spekter vzorků ϵ -Fe₂O₃ při teplotě $T = 296$ K a nulovém vnějším magnetickém poli $B_{ext} = 0$ T.



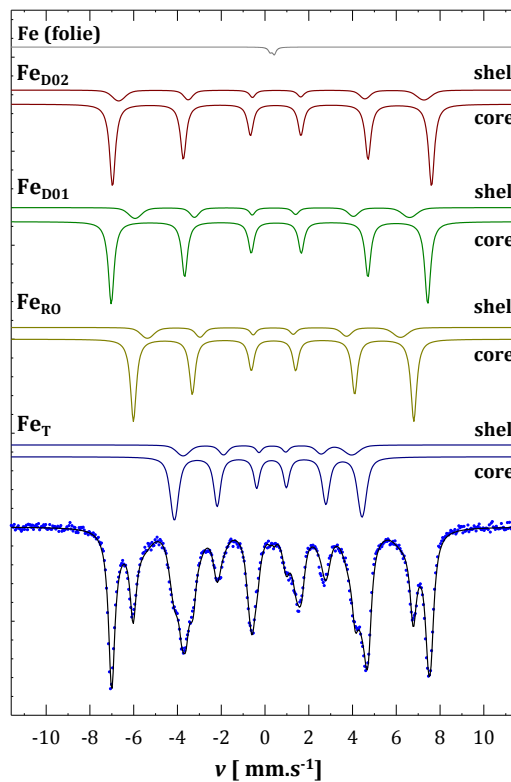
Graf 4.8: Rozklad MS spektra $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_m$
(2,6 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)



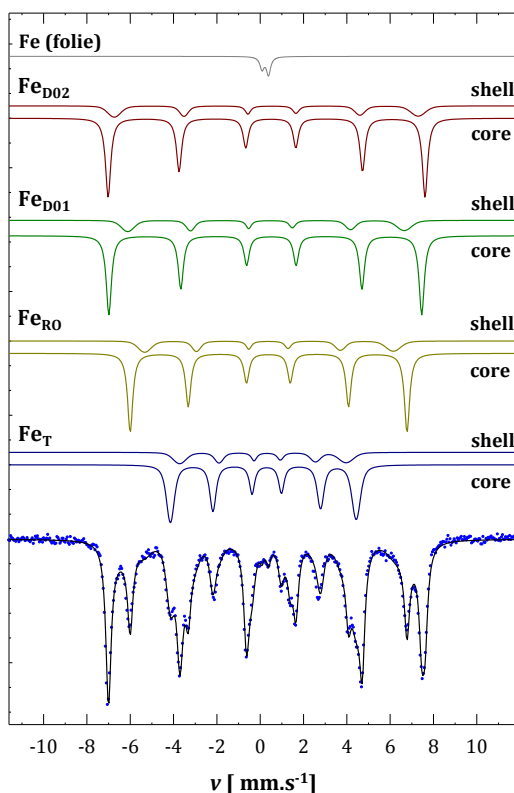
Graf 4.9: Rozklad MS spektra $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_0$



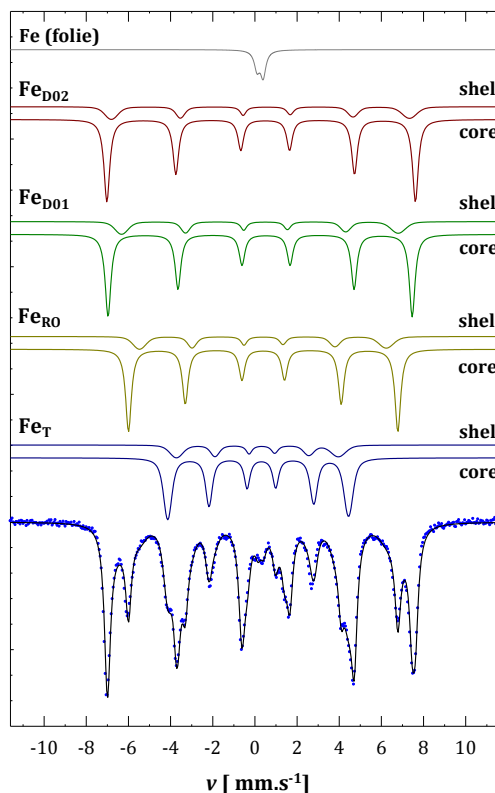
Graf 4.10: Rozklad MS spektra
 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_1$



Graf 4.11: Rozklad MS spektra
 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_2$



Graf 4.12: Rozklad MS spektra
 ϵ -Fe₂O_{3_3}



Graf 4.13: Rozklad MS spektra
 ϵ -Fe₂O_{3_4}

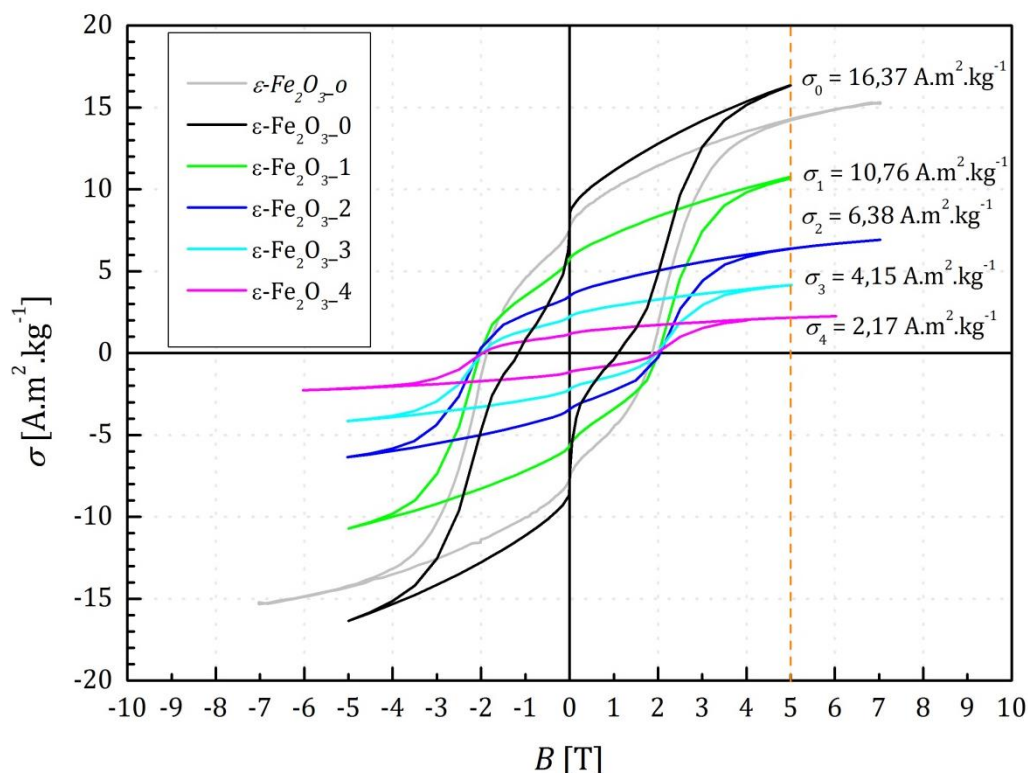
4.6 DC magnetická měření

Hysterezní smyčky jednotlivých vzorků získané na SQUIDovém magnetometru MPMS XL-7 (Quantum Design) při teplotě 300 K jsou uvedeny v grafu 4.14, v němž σ označuje specifickou magnetizaci (magnetizaci na jednotku hmotnosti). Porovnáním magnetizací obalených vzorků v poli 5 T s referenčním neobaleným byl získán hmotnostní zlomek w ϵ -Fe₂O₃ a železa v navážkách (tabulka 4.5). Tyto informace pak byly použity při přípravě vodných suspenzí nanočástic pro měření relaxivit nukleární magnetickou rezonancí.

Deformace hysterezní smyčky neobaleného vzorku ϵ -Fe₂O_{3_0} je pravděpodobně způsobena nedostatečným „napěchováním“ vzorku do želatinové ampulky, v níž je vzorek vkládán do magnetometru. Mohlo tak docházet k rotačnímu pohybu nanočástic, což vede ke snížení koercitivního pole. Do grafu 4.14 je proto zahrnuta hysterezní smyčka neobaleného vzorku

$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obohaceného o izotop ^{57}Fe , při jehož měření byly nanočástice fixovány lepidlem.

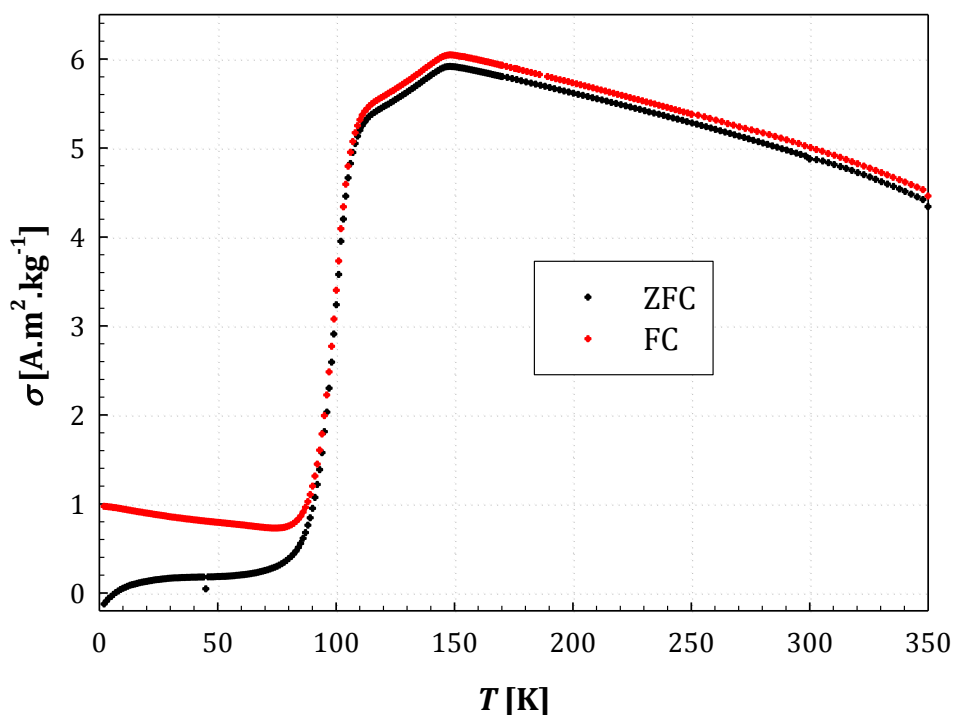
Na vzorku $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ byla změřena teplotní závislost magnetizace σ_{ZFC} a σ_{FC} ve vnějším magnetickém poli 0,01 T, viz graf 4.15, kde je při teplotě 90-150K zachycen dvoustupňový magnetický fázový přechod typický pro $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [52].



Graf 4.14: Hysterezní křivky práškových vzorků při $T = 300 \text{ K}$

vzorek	$\sigma _{B=5 \text{ T}}$ [A.m ² .kg ⁻¹]	w(Fe ₂ O ₃)	w(Fe)	w(SiO ₂)
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_0$	16,37	1,000	0,700	0,000
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_1$	10,76	0,657	0,450	0,343
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_2$	6,38	0,390	0,273	0,61
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_3$	4,15	0,254	0,177	0,746
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_4$	2,17	0,133	0,093	0,867

Tabulka 4.5: Hmotnostní zlomky Fe₂O₃ a železa ve vzorcích získané na základě porovnání hmotnostních magnetizací σ v poli 5 T



Graf 4.15: Teplotní závislost magnetizace práškového vzorku – měření σ_{ZFC} a σ_{FC}

4.7 NMR, měření relaxivit

Pro měření relaxivit byly z každého ze vzorků $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_2$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_3$ a $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_4$ připraveny suspenze nanočástic ve vodě o 6 různých koncentracích s odchylkou $\sim 1\%$. Pro každý vzorek suspenze byly změřeny relaxační doby T_1 (*saturation recovery*, SR) a T_2 (*Carr-Purcell-Meiboom-Gill*, CPMG) v šesti různých magnetických polích (viz přehled přístrojů v tabulce 4.6).

Název	Typ přístroje	B_0	$^1\text{H-} \omega_0$
Bruker Minispec 20mq	relaxometr	0,47 T	20 MHz
Bruker Minispec 40mq	relaxometr	0,94 T	40 MHz
Siemens Magnetom Avanto	MRI tomograf	1,5 T	64 MHz
Siemens Magnetom Trio	MRI tomograf	3,0 T	128 MHz
Bruker Biospec 47/40 USR	MRI experimentální tomograf	4,7 T	200 MHz
Bruker Avance 500	NMR spektrometr	11,75 T	500 MHz

Tabulka 4.6: Přehled přístrojů použitých při měření relaxivit (B_0 – vnější magnetické pole, $^1\text{H-} \omega_0$ – rezonanční frekvence vodíkových jader)

Při měření relaxačních dob byly intenzity signálu v SR a CPMG sekvencích v relaxometrech vyhodnoceny automaticky, pomocí příslušného programu. Výsledky z tomografů Avanto, Trio a Biospec (T_2) byly získány obrazovou analýzou intenzit signálu na sériích MRI snímků, z každého snímku byl obdržen jeden bod závislosti intenzity na čase. Při měření dob T_1 na tomografu Biospec byla exponenciální závislost obdržena analýzou intenzit píků ve spektru, při měření obou relaxačních dob ve spektrometru pak analýzou ploch pod píky. Data ze SR byla fitována vztahem

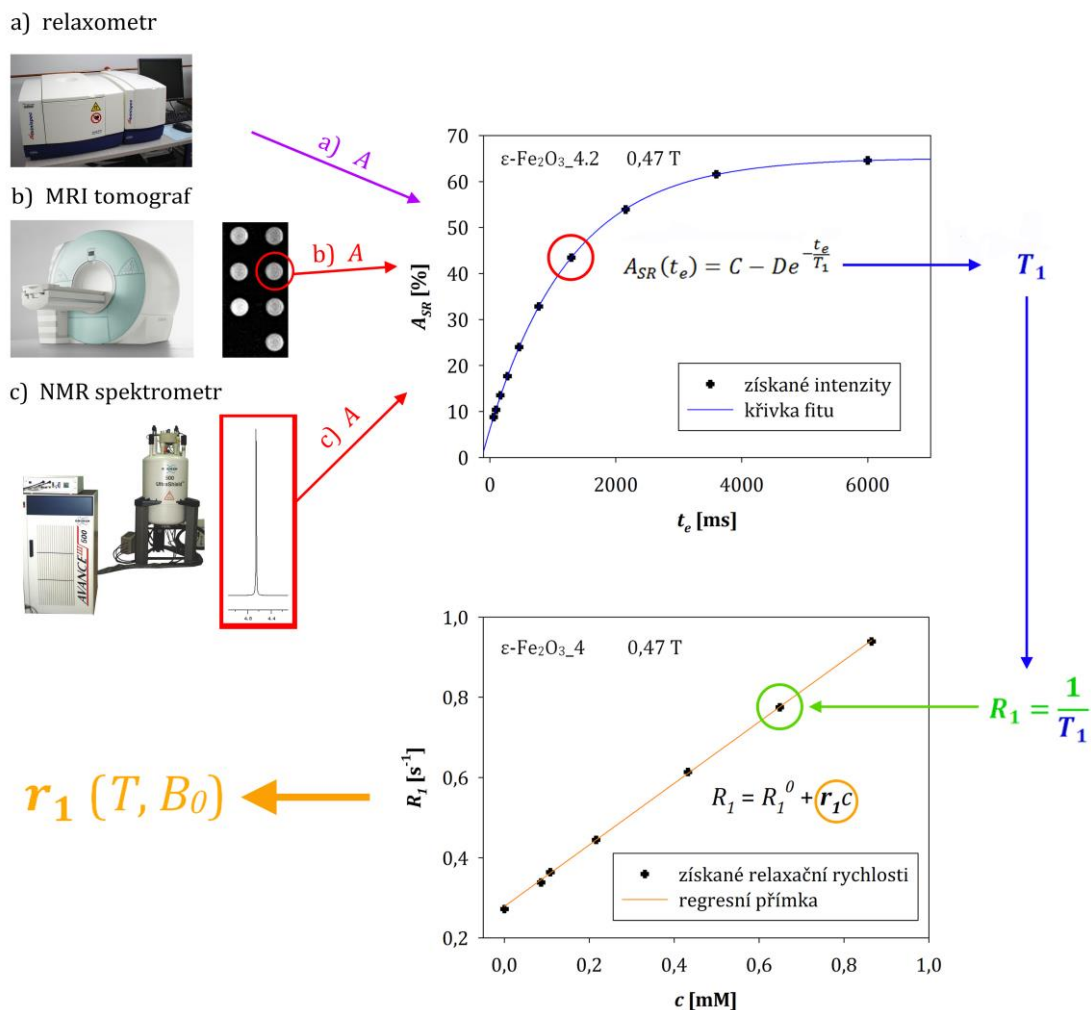
$$A_{SR}(t_e) = C - D e^{-\frac{t_e}{T_1}}, \quad (4.4)$$

kde C , D a T_1 jsou fitované parametry a t_e rozestup mezi $\frac{\pi}{2}$ -pulzy v SR sekvenci (viz obrázek 4.3). Data získaná v CPMG sekvenci byla prokládána exponenciální závislostí

$$A_{CPMG}(t_e) = C + D e^{-\frac{2t_e}{T_2}}. \quad (4.5)$$

kde C , D a T_2 jsou fitované parametry a t_e je odstup počátečního $\frac{\pi}{2}$ -pulzu od π -pulzů (viz obrázek 4.4).

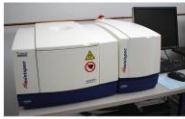
Obdržené relaxační doby a příslušné relaxační rychlosti $R_i = \frac{1}{T_i}$ v závislosti na koncentracích jsou uvedeny v tabulkách 4.7 – 4.9. Měření byla provedena při teplotě 313 K (u tomografů s přesností 2 K, u relaxometrů a spektrometru s přesností 1 K), pouze měření na experimentálním tomografu Bruker Biospec z technických důvodů probíhalo při pokojové teplotě (294 ± 2) K.



Obrázek 4.3: Postup při měření relaxivity r_1 .

1. Nejprve změříme intenzity signálu A_{SR} úměrné podélné magnetizaci v závislosti na rozestupu mezi $\frac{\pi}{2}$ -pulzy v SR sekvenci pro každou ze suspenzí dané sady. V relaxometrech (a) získáme závislost $A_{SR}(t_e)$ pro vloženou suspenzi přímo. Do MRI tomografu (b) vložíme celou sadu suspenzí najednou a analýzou intenzity signálu v oblasti příslušející konkrétní suspenzi na jednom ze série snímků pořizovaných při různých t_e získáme jeden bod v grafu $A_{SR}(t_e)$. Do NMR spektrometru (c) vkládáme suspenze postupně a pro každou z nich a každý z požadovaných časů t_e změříme ^1H -NMR spektrum, závislost $A_{SR}(t_e)$ získáme z intenzit nebo z integrálních intenzit píků vody ve spektrech.
2. Závislost $A_{SR}(t_e)$ proložíme vztahem (4.4), čímž dostaneme hodnotu relaxační doby T_1 pro danou suspenzi.
3. Jako reciprokou hodnotu T_1 vypočítáme relaxační rychlost R_1 pro tuto suspenzi.
4. Relaxační rychlosti následně vyneseme v závislosti na koncentraci suspenzí do grafu $R_1(c)$ a proložíme přímkou. Směrnice této přímky je požadovaná relaxivita.

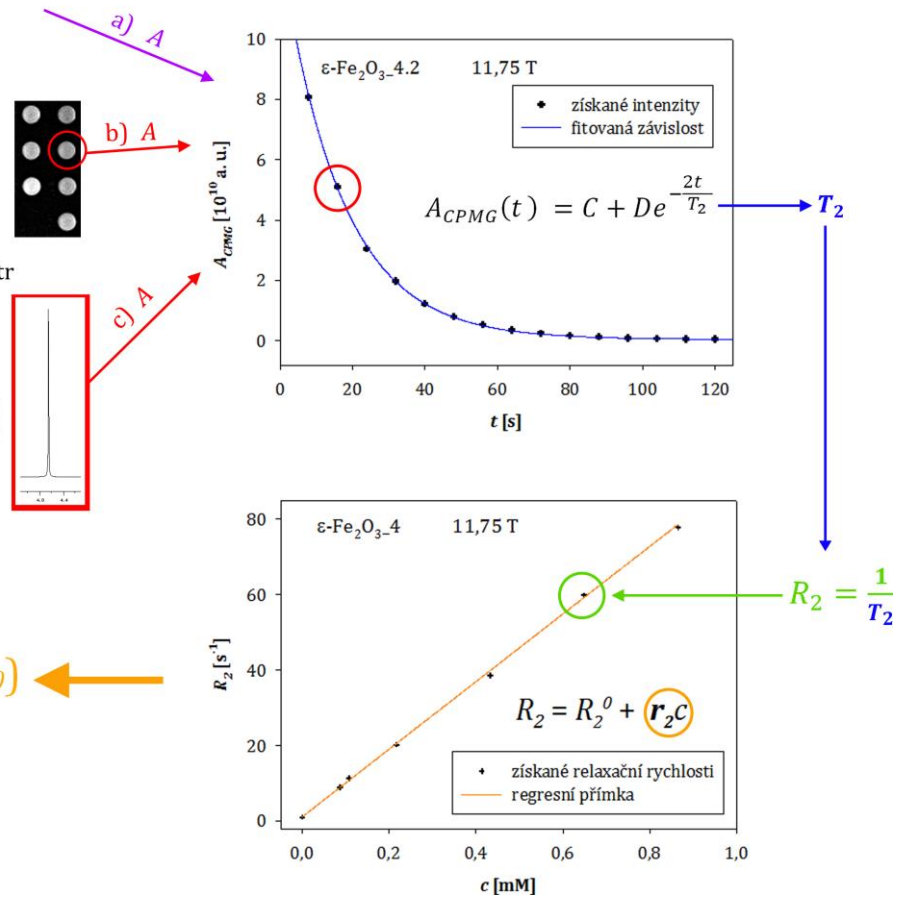
a) relaxometr



b) MRI tomograf



c) NMR spektrometr



Obrázek 4.4: Postup při měření relaxivity r_2 .

1. Nejprve změříme intenzity signálu A_{CPMG} úměrné podélné magnetizaci v závislosti na odstupu spinového echa od počátečního $\frac{\pi}{2}$ -pulzu v CPMG sekvenci pro každou ze suspenzí dané sady. Intenzity získáme obdobně jako při měření r_1 (viz obrázek 4.3).
2. Závislost $A_{CPMG}(t)$ proložíme vztahem (4.5), čímž dostaneme hodnotu relaxační doby T_2 pro danou suspenzi.
3. Jako převrácenou hodnotu T_2 vypočítáme relaxační rychlost R_2 pro tuto suspenzi.
4. Relaxační rychlosti následně vyneseme v závislosti na koncentraci suspenzí do grafu $R_2(c)$ a proložíme přímkou. Směrnice této přímky je požadovaná relaxivita.

B_0 [T]	suspenze	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{2.1}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{2.2}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{2.3}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{2.4}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{2.5}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{2.6}$	H_2O
		c [mM]	$0,865 \pm 0,009$	$0,649 \pm 0,006$	$0,433 \pm 0,004$	$0,216 \pm 0,002$	$0,108 \pm 0,001$	$0,0865 \pm 0,0009$
0,47	T_1 [ms]	631 ± 4	772 ± 5	1020 ± 6	1490 ± 10	1850 ± 10	2000 ± 10	2440 ± 10
	R_1 [s^{-1}]	$1,58 \pm 0,01$	$1,295 \pm 0,008$	$0,980 \pm 0,006$	$0,671 \pm 0,005$	$0,541 \pm 0,003$	$0,500 \pm 0,003$	$0,410 \pm 0,002$
0,94	T_1 [ms]	1311 ± 3	1573 ± 4	2008 ± 9	2686 ± 9	3170 ± 10	3336 ± 8	3600 ± 50
	R_1 [s^{-1}]	$0,763 \pm 0,002$	$0,636 \pm 0,002$	$0,498 \pm 0,002$	$0,372 \pm 0,001$	$0,315 \pm 0,001$	$0,300 \pm 0,001$	$0,278 \pm 0,004$
1,5	T_1 [ms]	2000 ± 900	2300 ± 1100	2900 ± 1700	3300 ± 1600	3600 ± 2500	4600 ± 3100	60000 ± 180000
	R_1 [s^{-1}]	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$	$0,02 \pm 0,05$
3,0	T_1 [ms]	2500 ± 700	2700 ± 500	3000 ± 700	3000 ± 500	3200 ± 1100	3500 ± 800	4100 ± 1100
	R_1 [s^{-1}]	$0,4 \pm 0,1$	$0,37 \pm 0,07$	$0,33 \pm 0,08$	$0,34 \pm 0,06$	$0,3 \pm 0,1$	$0,29 \pm 0,06$	$0,24 \pm 0,07$
4,7*)	T_1 [ms]	2180 ± 30	2900 ± 200	2900 ± 100	2620 ± 20	2950 ± 50	3020 ± 40	3060 ± 60
	R_1 [s^{-1}]	$0,459 \pm 0,006$	$0,34 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,01$	$0,382 \pm 0,003$	$0,339 \pm 0,006$	$0,331 \pm 0,005$	$0,327 \pm 0,006$
11,75	T_1 [ms]	3623 ± 5	3925 ± 3	3933 ± 3	4061 ± 4	4213 ± 6	4256 ± 7	4247 ± 5
	R_1 [s^{-1}]	$0,2760 \pm 0,0004$	$0,2548 \pm 0,0002$	$0,2543 \pm 0,0002$	$0,2462 \pm 0,0002$	$0,2374 \pm 0,0003$	$0,2350 \pm 0,0004$	$0,2355 \pm 0,0003$
B_0 [T]	suspenze	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{2.1}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{2.2}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{2.3}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{2.4}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{2.5}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{2.6}$	H_2O
	c [mM]	$0,865 \pm 0,009$	$0,649 \pm 0,006$	$0,433 \pm 0,004$	$0,216 \pm 0,002$	$0,108 \pm 0,001$	$0,0865 \pm 0,0009$	0
0,47	T_2 [ms]	$21,72 \pm 0,09$	$28,7 \pm 0,08$	$43,59 \pm 0,07$	$83,6 \pm 0,1$	$161,2 \pm 0,3$	215 ± 1	2600 ± 80
	R_2 [s^{-1}]	$46,0 \pm 0,2$	$34,8 \pm 0,1$	$22,9 \pm 0,04$	$11,96 \pm 0,02$	$6,20 \pm 0,01$	$4,65 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,01$
0,94	T_2 [ms]	$21,0 \pm 0,2$	$28,1 \pm 0,2$	$42,0 \pm 0,6$	$81,6 \pm 0,8$	$162,33 \pm 0,06$	208 ± 3	2988 ± 7
	R_2 [s^{-1}]	$47,7 \pm 0,5$	$35,6 \pm 0,2$	$23,8 \pm 0,4$	$12,3 \pm 0,1$	$6,160 \pm 0,002$	$4,80 \pm 0,06$	$0,3346 \pm 0,0008$
1,5	T_2 [ms]	14 ± 12	23 ± 9	36 ± 13	74 ± 35	86 ± 22	200 ± 50	2300 ± 3900
	R_2 [s^{-1}]	70 ± 60	40 ± 20	28 ± 10	14 ± 6	12 ± 3	5 ± 1	$0,4 \pm 0,7$
3,0	T_2 [ms]	11 ± 2	18 ± 3	29 ± 3	61 ± 4	77 ± 9	170 ± 10	1400 ± 2800
	R_2 [s^{-1}]	90 ± 20	55 ± 8	34 ± 3	16 ± 1	13 ± 2	$6,0 \pm 0,4$	1 ± 1
4,7*)	T_2 [ms]	11 ± 2	14 ± 3	21 ± 4	40 ± 8	80 ± 20	100 ± 20	2300 ± 500
	R_2 [s^{-1}]	90 ± 20	73 ± 15	48 ± 10	25 ± 5	13 ± 3	10 ± 2	$0,44 \pm 0,09$
11,75	T_2 [ms]	$8,8 \pm 0,8$	$13,6 \pm 0,6$	$20,2 \pm 0,6$	44 ± 1	72 ± 2	98 ± 1	950 ± 50
	R_2 [s^{-1}]	114 ± 10	73 ± 3	50 ± 1	$22,6 \pm 0,5$	$13,8 \pm 0,4$	$10,21 \pm 0,08$	$1,0 \pm 0,06$

Tabulka 4.7: Naměřené relaxační doby a rychlosti při teplotě (313 ± 2) K

– sada suspenzí vzorku $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{2.2}$

*) měřeno při pokojové teplotě (294 ± 2) K

B_0 [T]	suspenze	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{3.1}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{3.2}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{3.3}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{3.4}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{3.5}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{3.6}$	H_2O
		c [mM]	$0,865 \pm 0,009$	$0,649 \pm 0,006$	$0,432 \pm 0,004$	$0,216 \pm 0,002$	$0,108 \pm 0,001$	$0,0865 \pm 0,0009$
0,47	T_1 [ms]	825 ± 3	1037 ± 7	1362 ± 7	1600 ± 10	2600 ± 20	2720 ± 20	3670 ± 30
	R_1 [s^{-1}]	$1,212 \pm 0,004$	$0,964 \pm 0,007$	$0,734 \pm 0,004$	$0,625 \pm 0,004$	$0,385 \pm 0,003$	$0,368 \pm 0,003$	$0,272 \pm 0,002$
0,94	T_1 [ms]	1529 ± 8	1810 ± 10	2219 ± 8	2610 ± 10	3350 ± 20	3460 ± 10	3860 ± 20
	R_1 [s^{-1}]	$0,654 \pm 0,003$	$0,552 \pm 0,003$	$0,451 \pm 0,002$	$0,383 \pm 0,001$	$0,299 \pm 0,002$	$0,2890 \pm 0,0008$	$0,259 \pm 0,001$
1,5	T_1 [ms]	2000 ± 2000	2200 ± 900	3000 ± 5000	3000 ± 1000	4000 ± 2000	4000 ± 1000	9000 ± 28000
	R_1 [s^{-1}]	$0,4 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,5$	$0,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,26 \pm 0,08$	$0,1 \pm 0,3$
3,0	T_1 [ms]	2400 ± 500	2500 ± 400	2600 ± 300	2800 ± 300	3200 ± 500	3300 ± 600	3700 ± 600
	R_1 [s^{-1}]	$0,41 \pm 0,09$	$0,40 \pm 0,06$	$0,38 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,06$	$0,27 \pm 0,04$
4,7*)	T_1 [ms]	3300 ± 200	3500 ± 200	3800 ± 100	4000 ± 100	4200 ± 100	4300 ± 100	4900 ± 200
	R_1 [s^{-1}]	$0,30 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,01$	$0,263 \pm 0,009$	$0,252 \pm 0,008$	$0,236 \pm 0,007$	$0,234 \pm 0,007$	$0,204 \pm 0,006$
11,75	T_1 [ms]	3794 ± 4	3824 ± 3	3858 ± 4	4016 ± 3	4091 ± 5	4040 ± 4	4247 ± 5
	R_1 [s^{-1}]	$0,2636 \pm 0,0003$	$0,2615 \pm 0,0002$	$0,2592 \pm 0,0003$	$0,2490 \pm 0,0002$	$0,2444 \pm 0,0003$	$0,2475 \pm 0,0002$	$0,2355 \pm 0,0003$
B_0 [T]	suspenze	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{3.1}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{3.2}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{3.3}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{3.4}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{3.5}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{3.6}$	H_2O
	c [mM]	$0,865 \pm 0,009$	$0,649 \pm 0,006$	$0,432 \pm 0,004$	$0,216 \pm 0,002$	$0,108 \pm 0,001$	$0,0865 \pm 0,0009$	0
0,47	T_2 [ms]	$22,72 \pm 0,04$	$30,26 \pm 0,04$	$44,61 \pm 0,05$	$59,11 \pm 0,04$	$172,56 \pm 0,08$	$215,7 \pm 0,2$	$2764 \pm 0,9$
	R_2 [s^{-1}]	$44,01 \pm 0,08$	$33,05 \pm 0,04$	$22,42 \pm 0,03$	$16,92 \pm 0,01$	$5,795 \pm 0,003$	$4,636 \pm 0,004$	$0,3618 \pm 0,0001$
0,94	T_2 [ms]	$19,11 \pm 0,01$	$25,52 \pm 0,02$	$38,02 \pm 0,02$	$83,11 \pm 0,03$	$142,15 \pm 0,04$	$178,41 \pm 0,05$	$2660,3 \pm 0,3$
	R_2 [s^{-1}]	$52,34 \pm 0,03$	$39,18 \pm 0,03$	$26,30 \pm 0,01$	$12,032 \pm 0,004$	$7,035 \pm 0,002$	$5,605 \pm 0,002$	$0,376 \pm 0,0004$
1,5	T_2 [ms]	14 ± 12	19 ± 7	29 ± 10	61 ± 16	120 ± 30	140 ± 40	2000 ± 4000
	R_2 [s^{-1}]	70 ± 60	50 ± 20	30 ± 10	16 ± 4	9 ± 2	7 ± 2	$0,4 \pm 0,8$
3,0	T_2 [ms]	11 ± 2	15 ± 2	25 ± 2	51 ± 2	97 ± 6	124 ± 6	1000 ± 2000
	R_2 [s^{-1}]	95 ± 20	65 ± 7	40 ± 3	$19,4 \pm 0,9$	$10,3 \pm 0,6$	$8,1 \pm 0,4$	$0,8 \pm 1,1$
4,7*)	T_2 [ms]	9 ± 3	12 ± 3	18 ± 2	36 ± 2	73 ± 2	92 ± 2	2300 ± 100
	R_2 [s^{-1}]	110 ± 40	80 ± 20	56 ± 6	28 ± 2	$13,7 \pm 0,4$	$10,9 \pm 0,3$	$0,43 \pm 0,02$
11,75	T_2 [ms]	$9,68 \pm 0,05$	$13,3 \pm 0,5$	$19,4 \pm 0,4$	$25,1 \pm 0,8$	70 ± 1	$97,9 \pm 0,7$	950 ± 50
	R_2 [s^{-1}]	$103,3 \pm 0,6$	75 ± 3	52 ± 1	40 ± 1	$14,2 \pm 0,3$	$10,21 \pm 0,08$	$1,06 \pm 0,06$

Tabulka 4.8: Naměřené relaxační doby a rychlosti při teplotě (313 ± 2) K
– sada suspenzí vzorku $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_3$

*) měřeno při pokojové teplotě (294 ± 2) K

B_0 [T]	suspenze	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.1}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.2}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.3}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.4}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.5}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.6}$	H_2O
		c [mM]	$0,866 \pm 0,009$	$0,649 \pm 0,006$	$0,433 \pm 0,004$	$0,216 \pm 0,002$	$0,108 \pm 0,001$	$0,0866 \pm 0,0009$
0,47	T_1 [ms]	1065 ± 4	1290 ± 7	1630 ± 20	2250 ± 20	2750 ± 20	2958 ± 9	3680 ± 20
	R_1 [s^{-1}]	$0,939 \pm 0,004$	$0,775 \pm 0,004$	$0,613 \pm 0,008$	$0,444 \pm 0,004$	$0,364 \pm 0,003$	$0,338 \pm 0,001$	$0,272 \pm 0,001$
0,94	T_1 [ms]	1570 ± 10	1838 ± 6	2200 ± 10	2900 ± 8	3280 ± 10	3370 ± 30	3860 ± 20
	R_1 [s^{-1}]	$0,637 \pm 0,004$	$0,544 \pm 0,002$	$0,455 \pm 0,002$	$0,345 \pm 0,001$	$0,3049 \pm 0,0009$	$0,297 \pm 0,003$	$0,259 \pm 0,001$
1,5	T_1 [ms]	2000 ± 1000	2700 ± 1000	3000 ± 1000	3200 ± 1000	5000 ± 5000	5000 ± 3000	9000 ± 28000
	R_1 [s^{-1}]	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,3$
3,0	T_1 [ms]	2500 ± 400	2700 ± 400	2900 ± 400	3200 ± 500	3300 ± 500	3500 ± 700	4000 ± 1000
	R_1 [s^{-1}]	$0,40 \pm 0,06$	$0,37 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,05$	$0,32 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,06$	$0,24 \pm 0,07$
4,7*)	T_1 [ms]	3000 ± 100	3100 ± 100	3400 ± 90	3570 ± 80	3650 ± 90	3640 ± 80	4900 ± 200
	R_1 [s^{-1}]	$0,33 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$	$0,294 \pm 0,008$	$0,280 \pm 0,007$	$0,274 \pm 0,007$	$0,275 \pm 0,006$	$0,204 \pm 0,007$
11,75	T_1 [ms]	3722 ± 5	3847 ± 3	3854 ± 4	4015 ± 3	4183 ± 3	4132 ± 4	4247 ± 5
	R_1 [s^{-1}]	$0,2687 \pm 0,0004$	$0,2599 \pm 0,0002$	$0,2595 \pm 0,0003$	$0,2491 \pm 0,0002$	$0,2391 \pm 0,0002$	$0,2420 \pm 0,0002$	$0,2355 \pm 0,0003$
B_0 [T]	suspenze	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.1}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.2}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.3}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.4}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.5}$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.6}$	H_2O
	c [mM]	$0,866 \pm 0,009$	$0,649 \pm 0,006$	$0,433 \pm 0,004$	$0,216 \pm 0,002$	$0,108 \pm 0,001$	$0,0866 \pm 0,0009$	0
0,47	T_2 [ms]	$26,58 \pm 0,05$	$36,62 \pm 0,06$	$53,6 \pm 0,08$	$106,93 \pm 0,07$	$208,8 \pm 0,1$	$259,0 \pm 0,2$	2764 ± 1
	R_2 [s^{-1}]	$37,62 \pm 0,07$	$27,31 \pm 0,04$	$18,66 \pm 0,03$	$9,352 \pm 0,006$	$4,789 \pm 0,002$	$3,861 \pm 0,003$	$0,3618 \pm 0,0001$
0,94	T_2 [ms]	$24,79 \pm 0,02$	$26,81 \pm 0,02$	$44,89 \pm 0,02$	$93,78 \pm 0,03$	$172,77 \pm 0,05$	$214,25 \pm 0,05$	2764 ± 1
	R_2 [s^{-1}]	$40,34 \pm 0,03$	$37,30 \pm 0,03$	$22,28 \pm 0,01$	$10,663 \pm 0,003$	$5,788 \pm 0,002$	$4,667 \pm 0,001$	$0,3618 \pm 0,0001$
1,5	T_2 [ms]	20 ± 10	24 ± 7	40 ± 10	70 ± 10	140 ± 20	200 ± 50	2000 ± 4000
	R_2 [s^{-1}]	50 ± 20	40 ± 10	26 ± 9	14 ± 3	7 ± 1	5 ± 1	$0,4 \pm 0,7$
3,0	T_2 [ms]	15 ± 1	21 ± 1	32 ± 2	67 ± 3	125 ± 7	178 ± 7	1500 ± 3000
	R_2 [s^{-1}]	66 ± 6	48 ± 3	31 ± 2	$15 \pm 0,7$	$8,0 \pm 0,4$	$5,6 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,6$
4,7*)	T_2 [ms]	11 ± 3	16 ± 3	24 ± 3	45 ± 3	103 ± 2	149 ± 2	2300 ± 100
	R_2 [s^{-1}]	90 ± 20	60 ± 10	41 ± 5	22 ± 1	$9,7 \pm 0,2$	$6,70 \pm 0,09$	$0,43 \pm 0,02$
11,75	T_2 [ms]	$12,8 \pm 0,5$	$16,7 \pm 0,4$	$25,9 \pm 0,3$	$49,3 \pm 0,7$	88 ± 2	$112,1 \pm 0,5$	950 ± 50
	R_2 [s^{-1}]	78 ± 3	60 ± 1	$38,7 \pm 0,5$	$20,3 \pm 0,3$	$11,3 \pm 0,3$	$8,92 \pm 0,04$	$1,06 \pm 0,06$

Tabulka 4.9: Naměřené relaxační doby a rychlosti při teplotě (313 ± 2) K
– sada suspenzí vzorku $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_4$

*) měřeno při pokojové teplotě (294 ± 2) K

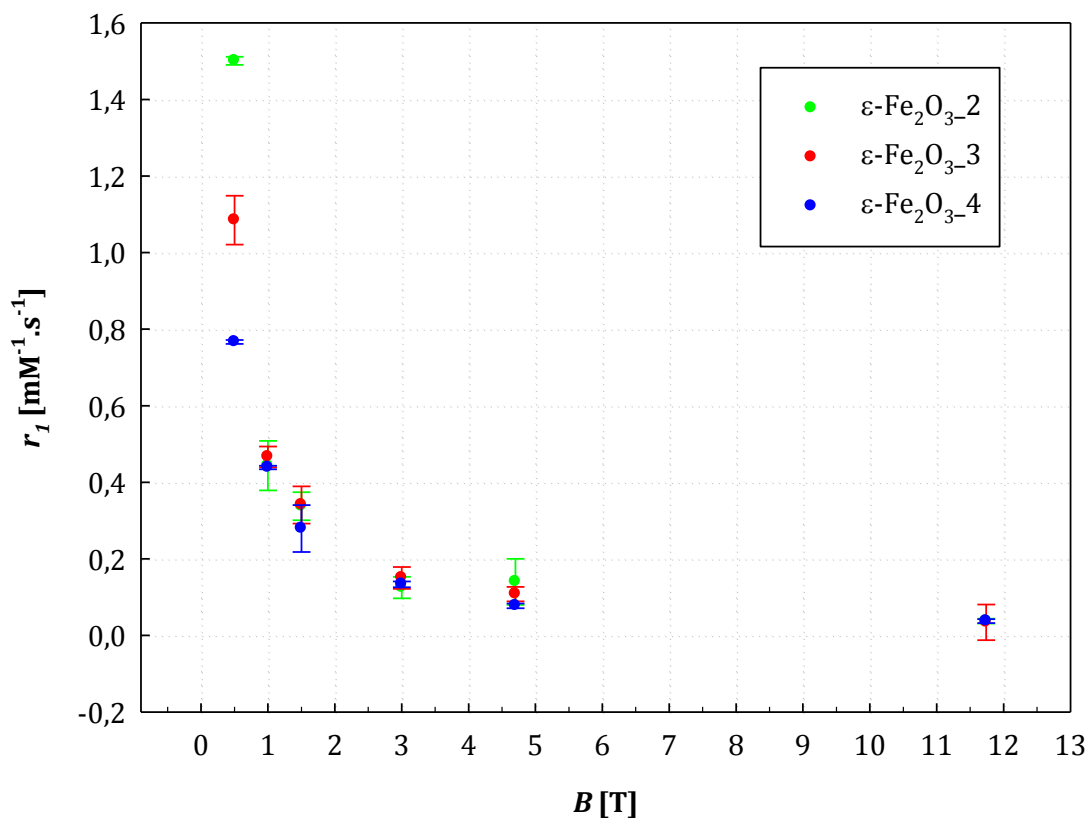
Lineární regresí závislosti relaxačních rychlostí na koncentraci byly získány odpovídající relaxivity, jež jsou shrnuty v tabulce 4.10. Výsledná závislost relaxivit na vnějším magnetickém poli je zachycena v grafech 4.16 a 4.18, v grafech 4.17 a 4.19 je zobrazen vztah mezi relaxivitami a tloušťkou obalové vrstvy SiO₂.

B_0 [T]	r_1 [mM ⁻¹ .s ⁻¹]			r_2 [mM ⁻¹ .s ⁻¹]		
	ϵ -Fe ₂ O _{3_2}	ϵ -Fe ₂ O _{3_3}	ϵ -Fe ₂ O _{3_4}	ϵ -Fe ₂ O _{3_2}	ϵ -Fe ₂ O _{3_3}	ϵ -Fe ₂ O _{3_4}
0,47	1,50 ± 0,01	1,08 ± 0,06	0,77 ± 0,01	52 ± 1	53 ± 4	41,2 ± 0,3
0,94	0,44 ± 0,06	0,47 ± 0,03	0,439 ± 0,005	53,86 ± 0,05	59 ± 1	49,6 ± 0,8
1,5	0,34 ± 0,04	0,34 ± 0,05	0,28 ± 0,06	65 ± 8	77 ± 4	58 ± 3
3,0	0,13 ± 0,03	0,15 ± 0,03	0,133 ± 0,008	81 ± 9	92 ± 5	74 ± 4
4,7 ^{*)}	0,14 ± 0,10	0,11 ± 0,02	0,077 ± 0,006	112 ± 11	122 ± 12	91 ± 12
4,7 ^{**)}	-	-	-	90 ± 9	100 ± 10	75 ± 8
11,75	0,038 ± 0,007	0,03 ± 0,05	0,038 ± 0,005	106 ± 5	116 ± 6	90 ± 5

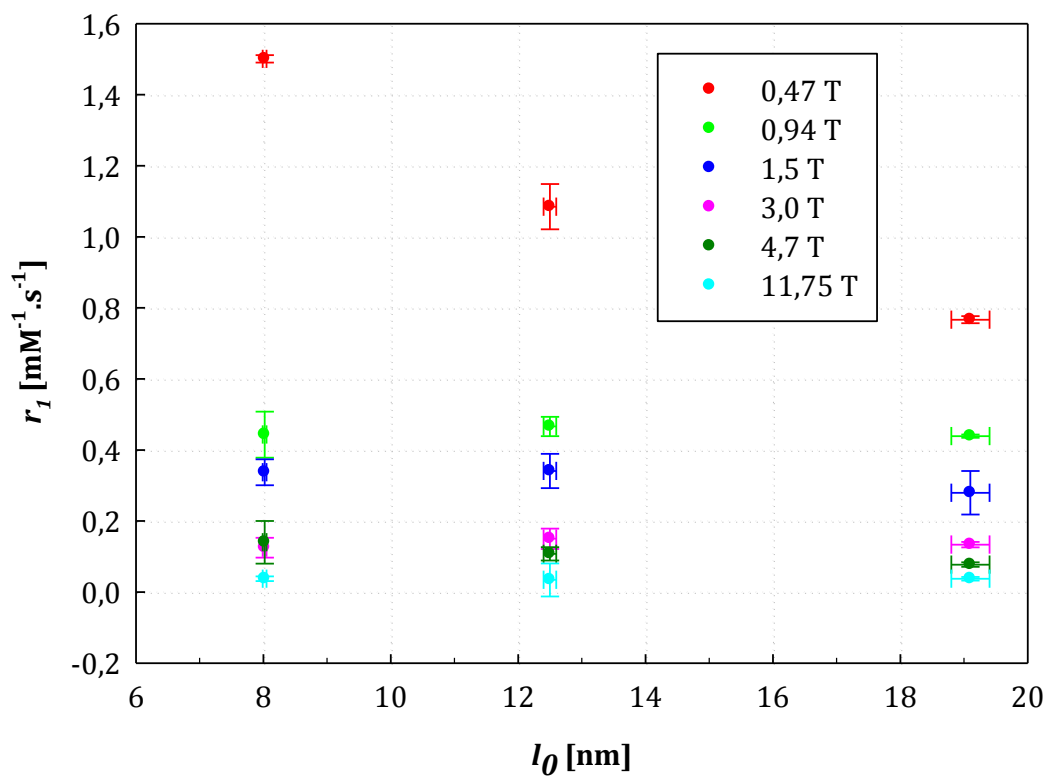
Tabulka 4.10: Přehled výsledků měření relaxivit při teplotě (313 ± 2) K;

^{*)} měřeno při pokojové teplotě (294 ± 2) K

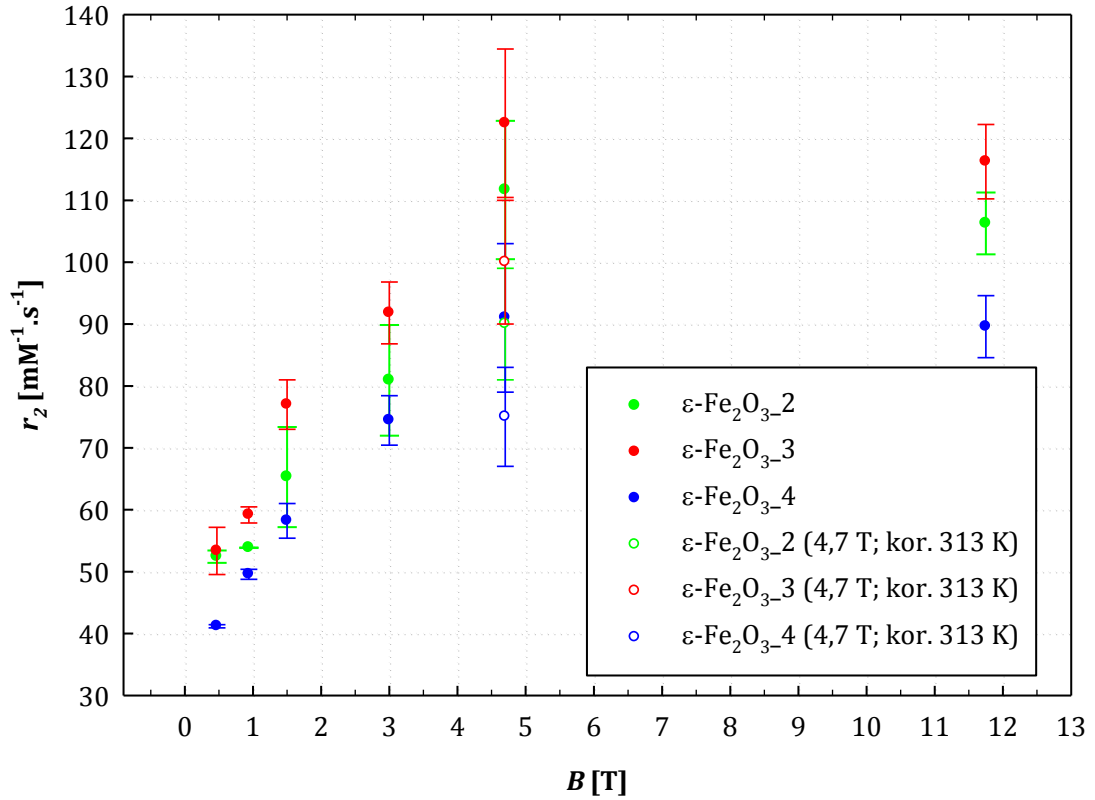
^{**)} odhadnuto pro 313 K z teplotních závislostí relaxivit



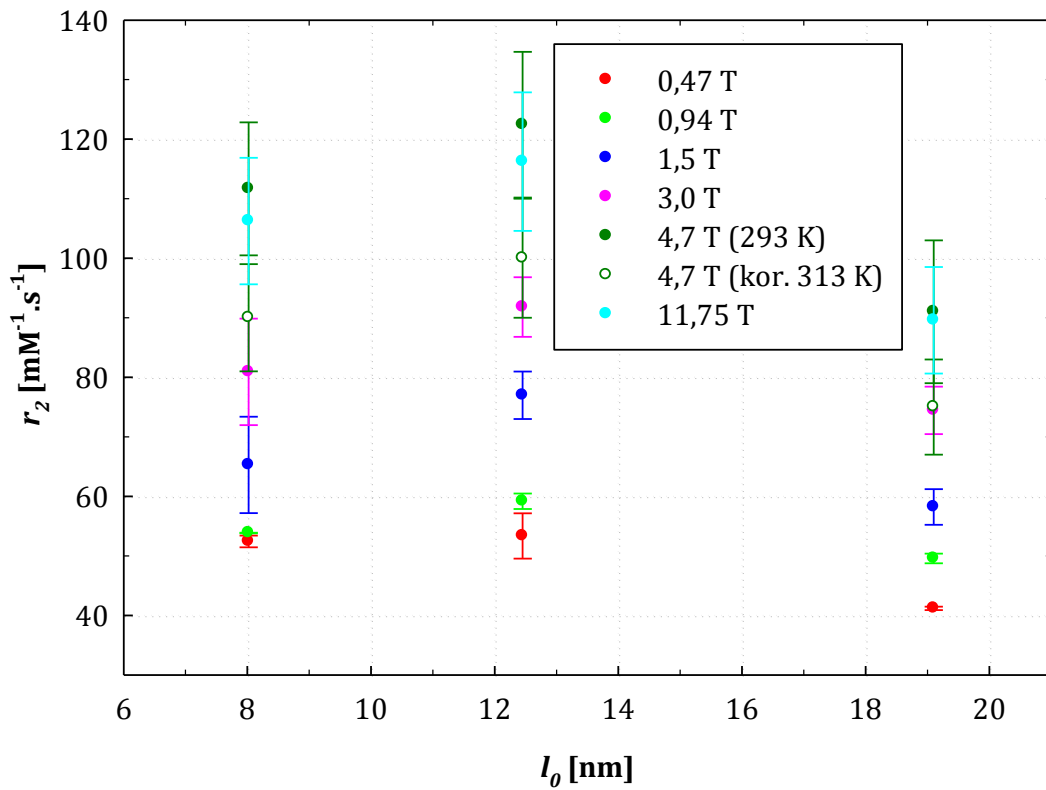
Graf 4.16: Závislost relaxivity r_1 na magnetickém poli,
 $T = 313 \text{ K}$ (293 K pro 4,7 T)



Graf 4.17: Závislost relaxivity r_1 na tloušťce obalu z SiO_2 ,
 $T = 313 \text{ K}$ (293 K pro 4,7 T)



Graf 4.18: Závislost relaxivity r_2 na magnetickém poli,
 $T = 313$ K (293 K a korekce na 313 K pro 4,7 T)



Graf 4.19: Závislost relaxivity r_1 na tloušťce obalu z SiO₂,
 $T = 313$ K (293 K a korekce na 313 K pro 4,7 T)

U vzorku $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.6}$ byla změřena teplotní závislost relaxivit v polích 0,47 T a 11,75 T. Z relaxačních rychlostí vody a vzorku při daných teplotách (grafy 4.20 a 4.21) byly relaxivity vypočítány podle vztahu (3.1). Výsledky jsou shrnuty v grafech 4.22 a 4.23, kde jsou pro $T = 313$ K vyneseny body získané z polních závislostí, neboť byly získány s vyšší přesností. Na základě průběhu křivek teplotních závislostí byla odhadnuta velikost relaxivity r_2 při 313 K v poli 4,7 T a vynesena do grafů 4.18 a 4.19. Vzhledem k charakteru závislosti r_1 na teplotě tato korekce na teplotu pro r_1 provedena nebyla.

T [K]	H_2O		$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.6}$		
	T_1 [ms]	R_1 [s^{-1}]	T_1 [ms]	R_1 [s^{-1}]	r_1 [$\text{mM}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
278,2	1590 ± 80	0,63 ± 0,03	1550 ± 80	0,65 ± 0,03	0,2 ± 0,5
283,2	1770 ± 90	0,56 ± 0,03	1690 ± 80	0,59 ± 0,03	0,3 ± 0,5
288,2	2100 ± 100	0,47 ± 0,02	1900 ± 100	0,53 ± 0,03	0,6 ± 0,4
293,2	2500 ± 100	0,40 ± 0,02	2200 ± 100	0,45 ± 0,02	0,5 ± 0,3
298,2	2700 ± 100	0,38 ± 0,02	2400 ± 100	0,41 ± 0,02	0,4 ± 0,3
303,2	3200 ± 200	0,31 ± 0,02	2700 ± 100	0,37 ± 0,02	0,7 ± 0,3
308,2	3500 ± 200	0,28 ± 0,01	2900 ± 100	0,35 ± 0,02	0,7 ± 0,3
313,2	3900 ± 200	0,25 ± 0,01	3000 ± 200	0,33 ± 0,02	0,9 ± 0,2

Tabulka 4.12: Přehled výsledků měření teplotní závislosti relaxivity r_1 ,
 $B_0 = 0,47$ T

T [K]	H_2O		$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3_{4.6}$		
	T_1 [ms]	R_1 [s^{-1}]	T_1 [ms]	R_1 [s^{-1}]	r_1 [$\text{mM}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
280,2	1900 ± 100	0,52 ± 0,03	1900 ± 100	0,52 ± 0,03	0,0 ± 0,4
285,2	2300 ± 100	0,44 ± 0,02	2300 ± 100	0,44 ± 0,02	0,1 ± 0,4
290,2	2600 ± 100	0,38 ± 0,02	2600 ± 100	0,39 ± 0,02	0,1 ± 0,3
295,2	3000 ± 200	0,33 ± 0,02	2900 ± 100	0,34 ± 0,02	0,1 ± 0,3
300,2	3400 ± 200	0,29 ± 0,01	3300 ± 200	0,30 ± 0,02	0,1 ± 0,2
305,2	3900 ± 200	0,25 ± 0,01	3700 ± 200	0,27 ± 0,01	0,2 ± 0,2
310,2	4400 ± 200	0,23 ± 0,01	4100 ± 200	0,24 ± 0,01	0,2 ± 0,2

Tabulka 4.11: Přehled výsledků měření teplotní závislosti relaxivity r_1 ,
 $B_0 = 11,75$ T

T [K]	H ₂ O		ϵ -Fe ₂ O _{3_4.6}		
	T_2 [ms]	R_2 [s ⁻¹]	T_2 [ms]	R_2 [s ⁻¹]	r_2 [mM ⁻¹ .s ⁻¹]
278,2	1520 ± 80	0,66 ± 0,03	129 ± 6	7,8 ± 0,4	82 ± 5
283,2	1630 ± 80	0,61 ± 0,03	142 ± 7	7,0 ± 0,4	74 ± 4
288,2	1870 ± 90	0,53 ± 0,03	155 ± 8	6,5 ± 0,3	69 ± 4
293,2	2100 ± 100	0,49 ± 0,02	182 ± 9	5,5 ± 0,3	58 ± 3
298,2	2200 ± 100	0,45 ± 0,02	200 ± 10	5,1 ± 0,3	53 ± 3
303,2	2500 ± 100	0,40 ± 0,02	210 ± 10	4,7 ± 0,2	50 ± 3
308,2	2500 ± 100	0,40 ± 0,02	230 ± 10	4,3 ± 0,2	45 ± 3

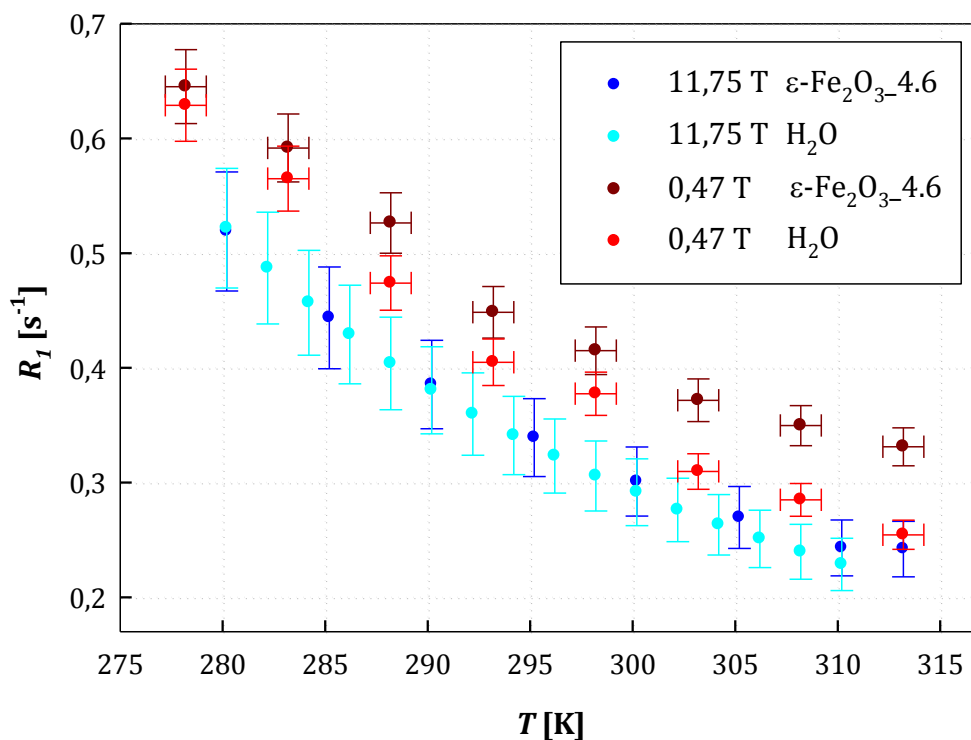
Tabulka 4.14: Přehled výsledků měření teplotní závislosti relaxivity r_2 ,

$$B_0 = 0,47 \text{ T}$$

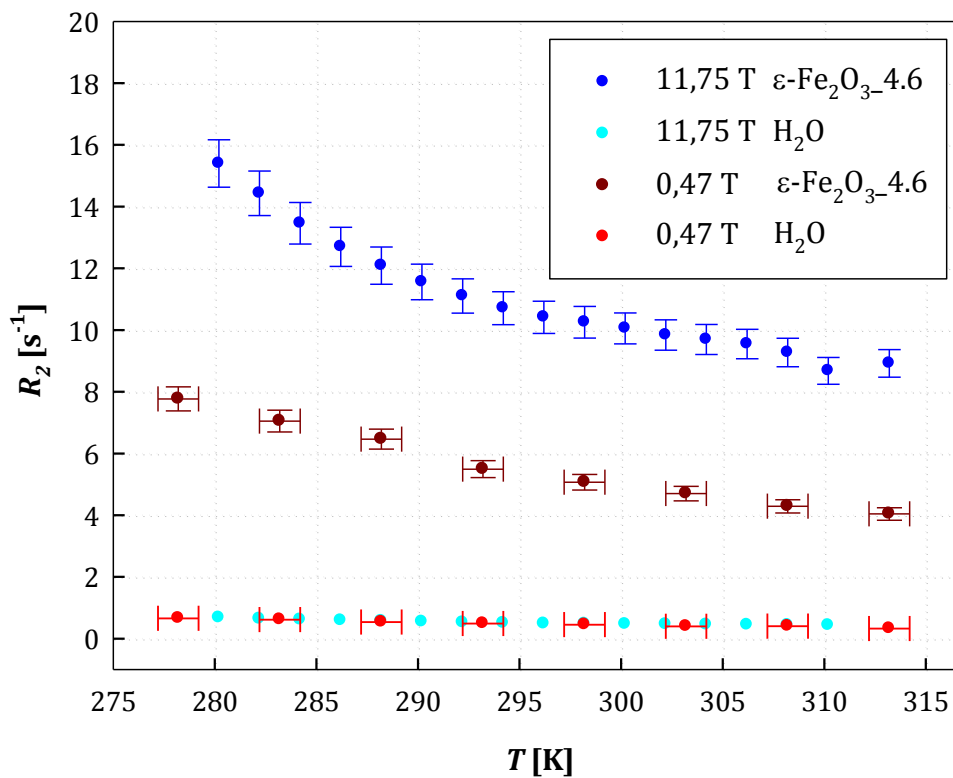
T [K]	H ₂ O		ϵ -Fe ₂ O _{3_4.6}		
	T_2 [ms]	R_2 [s ⁻¹]	T_2 [ms]	R_2 [s ⁻¹]	r_2 [mM ⁻¹ .s ⁻¹]
280,2	1480 ± 70	0,68 ± 0,03	65 ± 3	15,4 ± 0,2	170 ± 20
282,2	1560 ± 80	0,64 ± 0,03	69 ± 3	14,4 ± 0,2	160 ± 20
284,2	1640 ± 80	0,61 ± 0,03	74 ± 4	13,5 ± 0,2	150 ± 20
286,2	1720 ± 90	0,58 ± 0,03	79 ± 4	12,7 ± 0,2	140 ± 20
288,2	1760 ± 90	0,57 ± 0,03	83 ± 4	12,1 ± 0,2	130 ± 20
290,2	1860 ± 90	0,54 ± 0,03	87 ± 4	11,6 ± 0,1	130 ± 20
292,2	1940 ± 100	0,52 ± 0,03	90 ± 5	11,1 ± 0,1	120 ± 20
294,2	2000 ± 100	0,50 ± 0,03	93 ± 5	10,7 ± 0,1	120 ± 20
296,2	2100 ± 100	0,48 ± 0,02	96 ± 5	10,4 ± 0,1	110 ± 20
298,2	2100 ± 100	0,47 ± 0,02	98 ± 5	10,2 ± 0,1	110 ± 20
300,2	2200 ± 100	0,46 ± 0,02	99 ± 5	10,1 ± 0,1	110 ± 20
302,2	2200 ± 100	0,45 ± 0,02	102 ± 5	9,8 ± 0,1	110 ± 20
304,2	2200 ± 100	0,45 ± 0,02	103 ± 5	9,7 ± 0,1	110 ± 20
306,2	2300 ± 100	0,44 ± 0,02	105 ± 5	9,5 ± 0,1	110 ± 20
308,2	2300 ± 100	0,43 ± 0,02	108 ± 5	9,3 ± 0,1	100 ± 10
310,2	2300 ± 100	0,43 ± 0,02	115 ± 6	8,7 ± 0,1	100 ± 10

Tabulka 4.13: Přehled výsledků měření teplotní závislosti relaxivity r_2 ,

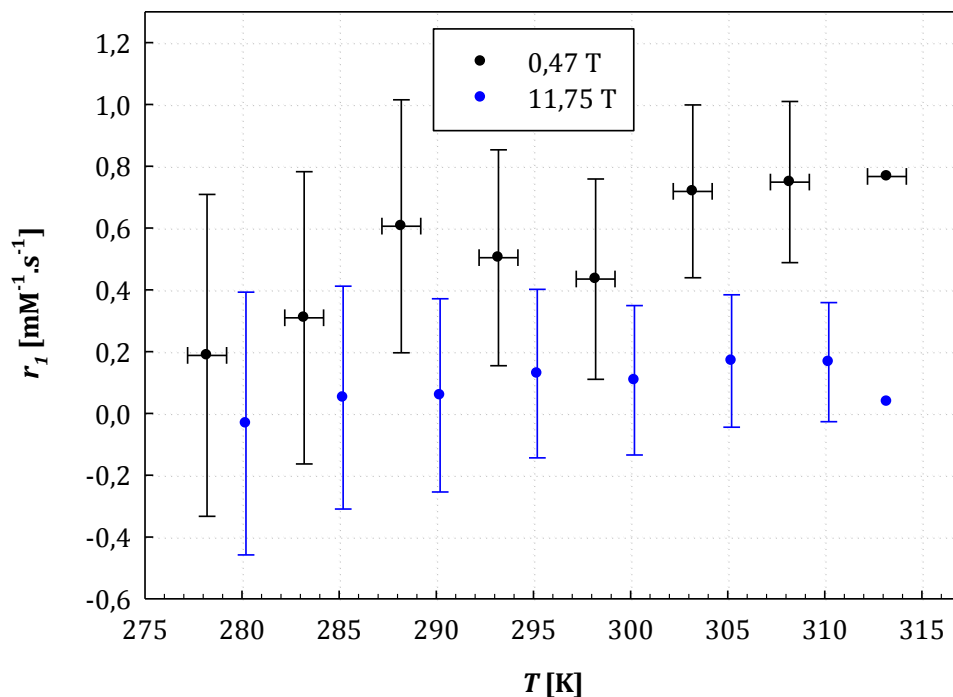
$$B_0 = 11,75 \text{ T}$$



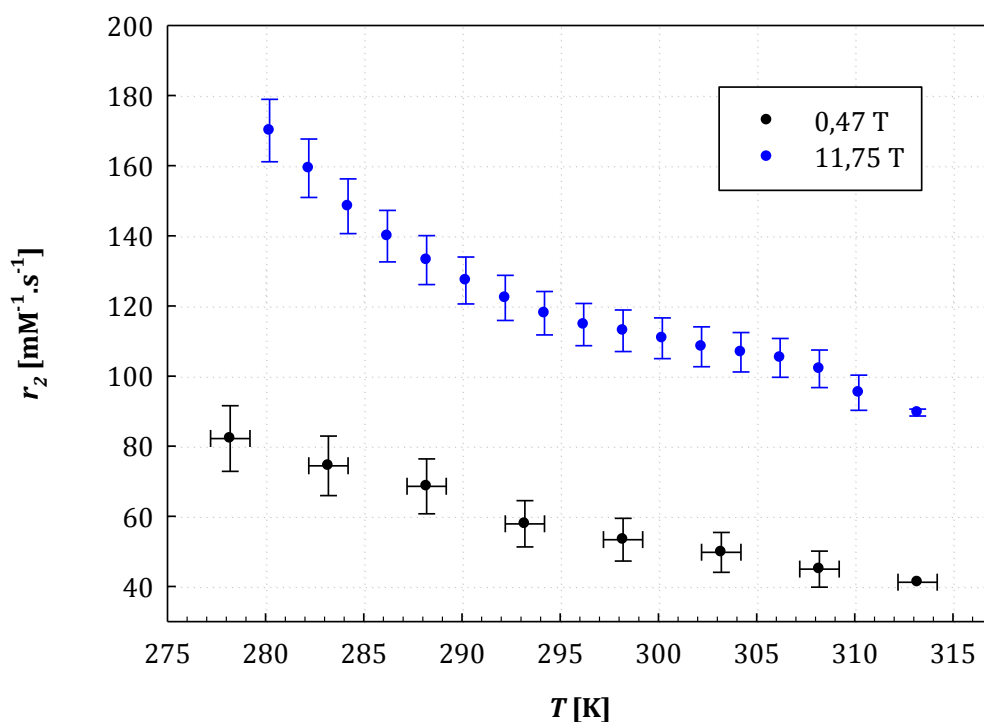
Graf 4.20: Závislost relaxační rychlosti R_1 vody a vzorku $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-4.6}$ na teplotě v polích 0,47 T a 11,75 T



Graf 4.21: Závislost relaxační rychlosti R_2 vody a vzorku $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-4.6}$ na teplotě v polích 0,47 T a 11,75 T



Graf 4.22: Závislost relaxivity r_1 vzorku ϵ -Fe₂O₃_4.6 na teplotě v polích 0,47 T a 11,75 T, body pro 313 K převzaty z měření polních závislostí



Graf 4.23: Závislost relaxivity r_2 vzorku ϵ -Fe₂O₃_4.6 na teplotě v polích 0,47 T a 11,75 T, body pro 313 K převzaty z měření polních závislostí

Roste-li vnější magnetické pole, dochází k prudkému poklesu relaxivity r_1 až na zanedbatelnou hodnotu při 11,75 T (graf 4.16) v důsledku poklesu funkce spektrální hustoty k nule pro silná magnetická pole, viz vztah (3.9) a obrázek 3.5. Naopak vzhledem k rostoucí magnetizaci nanočástic s rostoucím magnetickým polem (viz hysterezní smyčky v grafu 4.14) se zvyšuje relaxivita r_2 (graf 4.18), která v relaxačním režimu MAR ve vysokých magnetických polích závisí na druhé mocnině magnetizace podle vztahu (3.16). Její nárůst reflektuje závislost magnetizace obalených nanočástic ve vodných suspenzích na vnějším magnetickém poli, které se vzhledem k možné rotaci nanočástic v suspenzi už při malých magnetických polích mohou podstatně lišit od hysterezních křivek fixovaných práškových vzorků, jak naznačuje hysterezní křivka nedostatečně fixovaného vzorku ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$) v grafu 4.14. „Hysterezní křivky“ suspenzí budou vykazovat skok kolem nulového magnetického pole z hodnoty M_r na $-M_r$, který odpovídá volnému otočení nanočástic do směru vnějšího magnetického pole, při změně jeho polarity.

Relaxační rychlost protonů R_1 v suspenzi při vyšších magnetických polích kopíruje relaxační rychlost protonů v čisté vodě, jež s rostoucí teplotou klesá (viz graf 4.20), neboť nepřímo úměrně závisí na difuzním koeficientu vody, jež s rostoucí teplotou roste úměrně $e^{\frac{E_D}{k_B T}}$ [62, 63]. Závislost relaxivity r_1 na teplotě je tedy zvláště při vysokých magnetických polích zanedbatelná, jak je zřejmé z grafu 4.22. Naopak je pozorován pokles relaxivity r_2 s rostoucí teplotou, viz graf 4.23. Tento pokles je způsoben jednak poklesem magnetizace s rostoucí teplotou (viz graf 4.15), jednak růstem difuzního koeficientu vody s rostoucí teplotou, vzhledem k tomu, že relaxivita r_2 pro silná magnetická pole v režimu MAR závisí na druhé mocnině magnetizace a nepřímo úměrně na difuzním koeficientu vody podle vztahu (3.16). Aby však bylo možné ověřit platnost vztahu (3.16), je nezbytné proměřit teplotní závislost magnetizace nanočástic v magnetických polích, v nichž byla zjišťována teplotní závislost relaxivit.

Závislost relaxivit r_1 na tloušťce obalu je ve vysokých magnetických polích vzhledem k experimentálním chybám neprůkazná, viz graf 4.17. Naopak relaxivita r_2 nejprve s rostoucí tloušťkou roste, dosahuje maxima u vzorku $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-3}$ a potom klesá (graf 4.19), což je způsobeno agregací (shlukováním) nanočástic při malých tloušťkách SiO_2 (viz snímky z TEM v tabulce 4.1).

Zvětšením tloušťky obalu se zabrání agregaci, což vede ke zvýšení relaxivity, ale zároveň klesá magnetizace připadající na celkový objem nanočástice (včetně obalu SiO_2) a pro větší tloušťky obalu tedy klesá relaxivita r_2 v souvislosti s kvadratickou závislostí r_2 na magnetizaci (viz vztah (3.16)).

Z výsledků vyplývá, že obalené nanočástice $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by mohly – rovněž vzhledem ke své nízké toxicitě a inertnosti obalu z amorfního oxidu křemičitého – nalézt uplatnění jako kontrastní látky pro T_2 -vážené zobrazování v MRI. Jejich relaxivita r_2 je však několikanásobně nižší než relaxivita komerčních kontrastních látek na bázi superparamagnetických nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 nebo jejich kombinaci [7] a přibližně 2 – 5krát nižší než u obdobných kontrastních látek schválených pro klinickou praxi [64]. Příčinou relativně nízké relaxivity ferimagnetických nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je menší magnetizace ve vnějších magnetických polích v porovnání se superparamagnetickými nanočásticemi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 . Magnetizaci $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lze však zvýšit přibližně 2 – 4krát vhodnými substitucemi galia nebo hliníku do krystalových podmřížek železa [65–67], proto bude náš další výzkum pokračovat tímto směrem.

Vzhledem k tomu, že nanočástice $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zůstávají v blokováném stavu, mohly by nalézt uplatnění ve značení a magnetickém transportu buněk. V případě snížení jejich koercivity substitucemi galia [68], hliníku [66] nebo india [70] do krystalových podmřížek železa by mohly být využity rovněž na magnetickou hypertermii. Potenciálnímu využití nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v medicíně však dosud v literatuře nebyla věnována žádná pozornost.

Závěr

Cílem této práce bylo zpracovat literární rešerši studovaného materiálu $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a relaxivit magnetických nanočástic obecně, dále provést charakterizaci fyzikálních vlastností vzorků nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s ohledem na jejich případné využití jako kontrastní látky v MRI. K charakterizaci byla využita data z TEM, XRD, DC magnetických měření, Mössbauerovy spektroskopie a především NMR (MRI).

Magnetické vlastnosti nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ umožňují jejich použití jako kontrastních látek v T_2 -vážených sekvencích MRI. Relaxivita studovaných vzorků nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je však nižší než relaxivity komerčně dostupných kontrastních látek založených na nanočásticích $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 nebo jejich kombinaci. Aby došlo k podstatnému zvýšení relaxivity, je nezbytné zvýšit magnetický moment nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, na němž relaxivita r_2 závisí kvadraticky podle vztahu (3.16). Toho lze dosáhnout vhodnými substitucemi atomů železa např. galiem nebo hliníkem [65–67]. Další možností je zvýšení střední velikosti nanočástic. Vzhledem k tomu, že nanočástice $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vykazují ferimagnetické chování (jsou v blokováném stavu) i při malých rozměrech, mohly by nalézt uplatnění ve značení a magnetickém transportu buněk. V případě snížení koercivity substitucemi galia [68], hliníku [66] nebo india [70] by mohly být využity také při magnetické hypertermii. Potenciálnímu využití tohoto materiálu v medicíně však dosud v literatuře nebyla věnována žádná pozornost.

Aby mohly být naměřené polní a teplotní závislosti relaxivit kvantitativně porovnány s teoretickými vztahy uvedenými v kapitole 3.1, je nezbytné upřesnit detaily chování nanočástic v suspenzi (vznik agregátů, magnetické vlastnosti koloidů ad.) a ve vysokých vnějších magnetických polích (např. závislost magnetizace na teplotě). Dalším krokem navazujícím na tuto práci proto bude proměření závislosti magnetizace na vnějším poli u suspenzí nanočástic ve vodě a zjištění teplotní závislosti magnetizace ve vyšších magnetických polích, než jsou běžně využívány při měření M_{FC} a M_{ZFC} . Teplotní závislost relaxivity r_2 v různých vnějších magnetických polích (viz grafy 6.22 a 6.23) můžeme zpřesnit tím, že změříme relaxační rychlosti pro více různých koncentrací při dané teplotě a výsledek proložíme regresní přímkou. Jedná se

však o časově velice náročné měření, při němž je žádoucí proměřit celý uvažovaný obor teplot pro danou sadu suspenzí v rámci jediné série měření.

Další výzkum v této oblasti bude směřovat k syntéze a stanovení relaxivit nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se substitucemi galia a hliníku ve spolupráci FZÚ AVČR a testování účinnosti nanočástic jako kontrastních látek *in vivo* na pokusných zvířatech ve spolupráci s IKEM.

Seznam použité literatury

- [1] SATTLER, Klaus D. *Handbook of nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots*. B.m.: CRC Press, 2011. ISBN 978-1-4200-7544-1.
- [2] SEDLÁK, Bedřich a Ivan ŠTOLL. *Elektřina a magnetismus*. 3. vyd. Praha: Karolinum, 2013. ISBN 9788024621982.
- [3] KUŽEL, Radomír, Marie SAXLOVÁ a Jiří ŠTERNBERK. *Úvod do fyziky kovů II*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1985.
- [4] SATTLER, Klaus D. *Handbook of Nanophysics: Principles and Methods*. B.m.: CRC Press, 2011. ISBN 978-1-4200-7540-3.
- [5] BØDKER, F., S. MØRUP a S. LINDEROTH. Surface effects in metallic iron nanoparticles. *Physical Review Letters* [online]. 1994, roč. 72, č. 2, s. 282–285. ISSN 00319007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.72.282
- [6] MØRUP, Steen, Cathrine FRANDBSEN a Mikkel Fougth HANSEN. Uniform excitations in magnetic nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2010, roč. 1, č. 1, s. 48–54. ISSN 21904286. Dostupné z: doi:10.3762/bjnano.1.6
- [7] LAURENT, Sophie, Delphine FORGE, Marc PORT, Alain ROCH, Caroline ROBIC, Luce Vander ELST a Robert N. MULLER. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications (vol 108, pg 2064, 2008). *Chemical Reviews* [online]. 2010, roč. 110, č. 4, s. 2574. ISSN 00092665. Dostupné z: doi:10.1021/Cr900197g
- [8] CORNELL, R. M. a U. SCHWERTMANN. *The Iron Oxides* [online]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003. ISBN 3527302743. Dostupné z: doi:10.1002/3527602097
- [9] ZHAO, J. M., F. E. HUGGINS, Z. FENG a G. P. HUFFMAN. Ferrihydrite - Surface Structure and Its Effects on Phase-Transformation. *Clays and Clay Minerals* [online]. 1994, roč. 42, č. 6, s. 737–746. ISSN 0009-8604. Dostupné z: doi:10.1346/CCMN.1994.0420610
- [10] ANTHONY, John W., Richard A. BIDEAUX, Kenneth W. BLADH a Monte C. NICHOLS. *Handbook of Mineralogy* [online]. B.m.: Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA, 2001. Dostupné z: <http://www.handbookofmineralogy.org/>
- [11] ZHANG, Ze a Sashi SATPATHY. Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. *Physical Review B* [online]. 1991, roč. 44, č. 24, s. 13319–13331. ISSN 01631829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.44.13319

- [12] MACHALA, Libor, Jiří TUČEK a Radek ZBOŘIL. Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review. *Chemistry of Materials*. 2011, roč. 23, č. 14, s. 3255–3272. ISSN 08974756.
- [13] PROSSER, Václav. *Experimentální metody biofyziky*. Praha: Academia, 1989. ISBN 80-200-0059-3.
- [14] VALVODA, Václav, Milena POLCAROVÁ a Pavel LUKÁČ. *Základy strukturní analýzy*. Praha: Karolinum, 1992. ISBN 80-7066-648-X.
- [15] BIRKHOLZ, Mario. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. 1. vyd. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. ISBN 978-3-527-31052-4.
- [16] KUŽEL, Radomír a Zdeněk MATĚJ. *Rentgenografické difrakční určení mřížového parametru známé kubické látky (praktikum IV, A19)* [online]. [vid. 26. duben 2015]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kfes/vyuka/lp/asc/default.htm>
- [17] GÜTLICH, P., B. BILL a a. X. TRAUTWEIN. *Mössbauer spectroscopy and Transition Metal Chemistry* [online]. B.m.: Springer-Verlag, 2011. ISBN 9783540884279. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-88428-6
- [18] PETROVIČ, Pavel. *Mössbauerova spektroskopie - I. Základy teórie a experimentu*. 1. vydání. Košice: Elfa, 2008. ISBN 978-80-8086-081-3.
- [19] KUBÁNIOVÁ, Denisa. *Štúdium hyperjemných interakcií v nanočasticiach prítomných v biologických systémoch*. B.m., 2012. Karlova univerzita v Praze.
- [20] CLARKE, John. Squid Fundamentals. In: Harold WEINSTOCK, ed. *Squid Sensors: Fundamentals, Fabrication and Application*. B.m.: Springer-Verlag, 1996, s. 1–62. ISBN 978-94-011-5674-5.
- [21] SKRBĚK, Ladislav, Miroslav GRAJCAR, Ján NYEKI, Bedřich SEDLÁK, Tomáš BRAUNER a Alexander FEHER. *Fyzika nízkých teplot*. Praha: MATFYZPRESS, 2010. ISBN 978-80-7378-168-2.
- [22] GRAMM, K., L. LUNDGREN a O. BECKMAN. SQUID Magnetometer for Magnetization Measurements. *Physica Scripta* [online]. 2007, roč. 13, č. 2, s. 93–95. ISSN 0031-8949. Dostupné z: doi:10.1088/0031-8949/13/2/004
- [23] *Fyzikální princip měření magnetického pole & SQUID & MPMS XL magnetometr* [online]. B.m.: Laboratoř mikroskopie atomárních sil, Univerzita Palackého v Olomouci. 2009 [vid. 2. květen 2015]. Dostupné z: <http://atmilab.upol.cz/texty/squid.pdf>
- [24] WILLIAMS, David B. a C. Barry CARTER. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* [online]. 2009. ISBN 9780387765006. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-61779-415-5_23
- [25] LAMBERT, Joseph B. a Eugene P. MAZZOLA. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction To Principles Applications and Experimental*

- Methods*. New Jersey: Pearson Education Inc., 2004. ISBN 0130890669, 9780130890665.
- [26] MIKULČÁK, Jiří. *Matematické, fyzikální a chemické TABULKY a VZORCE pro střední školy*. 1. vyd. Havlíčkův Brod: Prometheus, spol. s. r. o., 2010. ISBN 80-7196-264-3.
- [27] BROWN, Robert W., Y.-C. Norman CHENG, E. Mark HAACKE, Michael R. THOMPSON a Ramesh VENKATESAN. *Magnetic Resonance Imaging: Physical Principles and Sequence Design*. 2. vyd. B.m.: Wiley-Blackwell, nedatováno. ISBN 0471720852, 9780471720850.
- [28] GEROTHANASSIS, Ioannis P., Anastassios TROGANIS, Vassiliki EXARCHOU a Klimentini BARBAROSSOU. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy: Basic Principles and Phenomena, and their Applications to Chemistry, Biology and Medicine. *Chemistry Education Research and Practice* [online]. 2002, roč. 3, č. 2, s. 229. ISSN 1109-4028. Dostupné z: doi:10.1039/b2rp90018a
- [29] SATTLER, Klaus D. *Handbook of Nanophysics: Nanomedicine and Nanorobotics*. B.m.: CRC Press, 2011. ISBN 9781420075465.
- [30] BANCI, Lucia, Ivano BERTINI a Claudio LUCHINAT. *Nuclear and Electron Relaxation: The Magnetic Nucleus-Unpaired Electron Coupling in Solution*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1991. ISBN 3-527-28306-4.
- [31] CARR, H. Y. a E. M. PURCELL. *Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments* [online]. 1954. ISBN 0031-899X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.94.630
- [32] MEIBOOM, S. a D. GILL. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments* [online]. 1958, roč. 29, č. 8, s. 688–691. ISSN 00346748. Dostupné z: doi:10.1063/1.1716296
- [33] CLARIDGE, Timothy D.W. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. 2. vyd. B.m.: Newnes, 2008. ISBN 9780080915036.
- [34] VLAARDINGERBROEK, Marinus T. a Jacques A. DEN BOER. *Magnetic Resonance Imaging*. B.m.: Springer, 1996. ISBN 3-540-60080-9.
- [35] WEIS, Ján a Peter BOŘUTA. *Úvod do magnetickej rezonancie*. Bratislava: GOEN, 1998. ISBN 8096795384, 9788096795383.
- [36] GUPTA, Ajay Kumar a Mona GUPTA. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials* [online]. 2005, roč. 26, č. 18, s. 3995–4021. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2004.10.012
- [37] VUONG, Quoc L., Jean François BERRET, Jérôme FRESNAIS, Yves GOSSUIN a Olivier SANDRE. A universal scaling law to predict the efficiency of magnetic

nanoparticles as MRI T2-contrast agents. *Advanced Healthcare Materials*. 2012, roč. 1, č. 4, s. 502–512.

- [38] CARROLL, Matthew R. J., Robert C. WOODWARD, Michael J. HOUSE, Wey Yang TEOH, Rose AMAL, Tracey L. HANLEY a Timothy G. ST PIERRE. Experimental validation of proton transverse relaxivity models for superparamagnetic nanoparticle MRI contrast agents. *Nanotechnology* [online]. 2010, roč. 21, č. 3, s. 035103. ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/21/3/035103
- [39] SHOKROLLAHI, H., A. KHORRAMDIN a Gh. ISAPOUR. Magnetic resonance imaging by using nano-magnetic particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2014, roč. 369, s. 176–183. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmmm.2014.06.023
- [40] GILLIS, P. a S. H. KOENIG. Transverse relaxation of solvent protons induced by magnetized spheres: application to ferritin, erythrocytes, and magnetite. *Magnetic resonance in medicine : official journal of the Society of Magnetic Resonance in Medicine / Society of Magnetic Resonance in Medicine*. 1987, roč. 5, č. 4, s. 323–345.
- [41] ROCH, Alain, Yves GOSSUIN, Robert N. MULLER a Pierre GILLIS. Superparamagnetic colloid suspensions: Water magnetic relaxation and clustering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2005, roč. 293, č. 1, s. 532–539. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmmm.2005.01.070
- [42] GILLIS, Pierre, Francis MOINY a Rodney A. BROOKS. On T2-shortening by strongly magnetized spheres: A partial refocusing model. *Magnetic Resonance in Medicine* [online]. 2002, roč. 47, č. 2, s. 257–263. ISSN 07403194. Dostupné z: doi:10.1002/mrm.10059
- [43] JORDAN, A., P. WUST, H. FÄHLING, W. JOHN, A. HINZ a R. FELIX. Inductive heating of ferrimagnetic particles and magnetic fluids: physical evaluation of their potential for hyperthermia. *International journal of hyperthermia : the official journal of European Society for Hyperthermic Oncology, North American Hyperthermia Group*. nedatováno, roč. 9, č. 1, s. 51–68. ISSN 0265-6736.
- [44] DUGUET, Etienne, Sébastien VASSEUR, Stéphane MORNET a Jean-Marie DEVOISSELLE. Magnetic nanoparticles and their applications in medicine. *Nanomedicine (London, England)* [online]. 2006, roč. 1, č. 2, s. 157–168. ISSN 1748-6963. Dostupné z: doi:10.2217/17435889.1.2.157
- [45] KIM, Chang Soo, Bradley DUNCAN, Brian CRERAN a Vincent M. ROTELLO. Triggered nanoparticles as therapeutics. *Nano Today*. 2013, roč. 8, č. 4, s. 439–447. ISSN 17480132.
- [46] TRONC, E., C. CHANÉAC a J.P. JOLIVET. Structural and Magnetic Characterization of ϵ -Fe₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 1998,

roč. 139, č. 1, s. 93–104. ISSN 1361-648X. Dostupné z: doi:10.1088/0953-8984/23/12/126003

- [47] KELM, Klemens a Werner MADER. Synthesis and structural analysis of ϵ -Fe₂O₃. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* [online]. 2005, roč. 631, č. 12, s. 2383–2389. ISSN 00442313. Dostupné z: doi:10.1002/zaac.200500283
- [48] SAKURAI, Shunsuke, Jian JIN, Kazuhito HASHIMOTO a Shin Ichi OHKOSHI. Reorientation Phenomenon in a Magnetic Phase of ϵ -Fe₂O₃ Nanocrystal. *Journal of the Physical Society of Japan* [online]. 2005, roč. 74, č. 7, s. 1946–1949. ISSN 00319015. Dostupné z: doi:10.1143/JPSJ.74.1946
- [49] TUČEK, Jiří, Radek ZBOŘIL, Asuka NAMAI a Shin Ichi OHKOSHI. ϵ -Fe₂O₃: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling. *Chemistry of Materials* [online]. 2010, roč. 22, č. 24, s. 6483–6505. ISSN 08974756. Dostupné z: doi:10.1021/cm101967h
- [50] JIN, J., S. OHKOSHI a K. HASHIMOTO. Giant Coercive Field of Nanometer-Sized Iron Oxide. *Advanced Materials* [online]. 2004, roč. 16, č. 1, s. 48–51. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200305297
- [51] TSENG, Yuan Chieh, Narcizo M. SOUZA-NETO, Daniel HASKEL, Martí GICH, Carlos FRONTERA, Anna ROIG, Michel VAN VEENENDAAL a Josep NOGUÉS. Nonzero orbital moment in high coercivity ϵ -Fe₂O₃ and low-temperature collapse of the magnetocrystalline anisotropy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* [online]. 2009, roč. 79, č. 9, s. 1–6. ISSN 10980121. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.79.094404
- [52] KOHOUT, Jaroslav, Petr BRÁZDA, Karel ZÁVĚTA, Denisa KUBÁNIOVÁ, Tomáš KMJEČ, Lenka KUBÍČKOVÁ, Mariana KLEMENTOVÁ, Eva ŠANTAVÁ a Adriana LANČOK. The magnetic transition in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles: Magnetic properties and hyperfine interactions from Mössbauer spectroscopy. *Journal of Applied Physics* [online]. 2015, roč. 117, č. 17, s. 17D505. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.4907610
- [53] POPOVICI, Mihaela, Martí GICH, Daniel NIŽŇANSKÝ, Anna ROIG, Lluís CASAS, Cecilia SAVII, Elies MOLINS, Karel ZÁVĚTA, Corina ENACHE, Jordi SORT, Sophie DE BRION, Gerard CHOUTEAU a Josep NOGUÉS. Optimized Synthesis of the Elusive ϵ -Fe₂O₃ Phase via Sol - Gel Chemistry. *Chemistry of Materials* [online]. 2004, č. 16, s. 5542–5548. Dostupné z: doi:10.1021/cm048628m
- [54] GICH, M., C. FRONTERA, A. ROIG, E. MOLINS, J. FONTCUBERTA, N. BELLIDO, Ch. SIMON a C. FLETA. Magnetoelectric Coupling in epsilon-Fe₂O₃ Nanoparticles. *Nanotechnology* [online]. 2006, roč. 17, s. 17. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/17/3/012
- [55] SAKURAI, Shunsuke, Kotaro TOMITA, Kazuhito HASHIMOTO, Hisashi YASHIRO a Shin-ichi OHKOSHI. Preparation of the Nanowire Form of ϵ -

Fe₂O₃ Single Crystal and a Study of the Formation Process. 2008, s. 20212–20216.

- [56] GICH, M., J. GAZQUEZ, A. ROIG, A. CRESPI, J. FONTCUBERTA, J. C. IDROBO, S. J. PENNYCOOK, M. VARELA a V. SKUMRYEV. Epitaxial stabilization of ϵ -Fe₂O₃ (001) thin films on SrTiO₃ (111). *Applied Physics Letters* [online]. 2010, roč. 96, č. 11, s. 112508. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.3360217
- [57] BRÁZDA, Petr, Jaroslav KOHOUT, Petr BEZDIČKA a Tomáš KMJEČ. α -Fe₂O₃ versus β -Fe₂O₃ : Controlling the Phase of the Transformation Product of ϵ -Fe₂O₃ in the Fe₂O₃/SiO₂ System. *Crystal Growth & Design* [online]. 2014, roč. 14, č. 3, s. 1039–1046. ISSN 1528-7483. Dostupné z: doi:10.1021/cg4015114
- [58] STÖBER, Werner, Arthur FINK a Ernst BOHN. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 1968, roč. 26, č. 1, s. 62–69. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/0021-9797(68)90272-5
- [59] ROISNEL, T. a Juan RODRÍQUEZ-CARVAJAL. WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. *Materials Science Forum*. 2001, roč. 378-381, s. 118–123. ISSN 1662-9752.
- [60] ŽÁK, Tomáš a Yvonna JIRÁSKOVÁ. CONFIT: Mössbauer spectra fitting program. *Surface and Interface Analysis* [online]. 2006, roč. 38, s. 710–714. Dostupné z: doi:10.1002/sia2285
- [61] KOHOUT, Jaroslav, Petr BRÁZDA a Jozef BEDNARČÍK. *Nepublikované výsledky*
- [62] YU, Yang Xin a Guang Hua GAO. Study on self-diffusion in water, alcohols and hydrogen fluoride by the statistical associating fluid theory. *Fluid Phase Equilibria* [online]. 2001, roč. 179, č. 1-2, s. 165–179. ISSN 03783812. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-3812(00)00497-0
- [63] DIETRICH, Olaf. *Diffusion Coefficients of Water* [online]. [vid. 2. květen 2015]. Dostupné z: <http://dtrx.de/od/diff/>
- [64] WANG, Yi-Xiang. Superparamagnetic iron oxide based MRI contrast agents: Current status of clinical application. *Quantitative imaging in medicine and surgery* [online]. 2011, roč. 1, č. 1, s. 35–40. ISSN 2223-4292. Dostupné z: doi:10.3978/j.issn.2223-4292.2011.08.03
- [65] NAKAJIMA, Makoto, Asuka NAMAI, Shin Ichi OHKOSHI a Tohru SUEMOTO. Ultrafast time domain demonstration of bulk magnetization precession at zero magnetic field ferromagnetic resonance induced by terahertz magnetic field. *Optics express* [online]. 2010, roč. 18, č. 17, s. 18260–18268. ISSN 1094-4087. Dostupné z: doi:10.1364/OE.18.018260
- [66] NAMAI, Asuka, Shunsuke SAKURAI, Makoto NAKAJIMA, Tohru SUEMOTO, Kazuyuki MATSUMOTO, Masahiro GOTO, Shinya SASAKI a Shin Ichi OHKOSHI. Synthesis of an electromagnetic wave absorber for high-speed

- wireless communication. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2009, roč. 131, č. 3, s. 1170–1173. ISSN 00027863. Dostupné z: doi:10.1021/ja807943v
- [67] BRÁZDA, Petr. *Preparation of Fe₂O₃/SiO₂ Nanocomposites from Molecular Precursor by Sol Gel Method and Doping of Iron(III) by Trivalent Metal Cations*. B.m., 2009. Karlova univerzita v Praze.
- [68] OHKOSHI, Shin Ichi, Shiro KUROKI, Shunsuke SAKURAI, Kazuyuki MATSUMOTO, Kimitaka SATO a Shinya SASAKI. A millimeter-wave absorber based on gallium-substituted epsilon-iron oxide nanomagnets. *Angewandte Chemie - International Edition* [online]. 2007, roč. 46, č. 44, s. 8392–8395. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.200703010
- [69] MATTIS, Daniel C. *The Theory of Magnetism II: Thermodynamics and Statistical Mechanics*. 1. vyd. Berlin, Heidelberg, New York, Tokio: Springer, 1985. ISBN 978-3540150251.
- [70] SAKURAI, S., S. KUROKI, H. TOKORO, K. HASHIMOTO a S. OHKOSHI. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of ϵ -In_xFe_{2-x}O₃ Nanorod-Shaped Magnets. *Advanced Functional Materials* [online]. 2007, roč. 17, č. 14, s. 2278–2282. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.200600581
- [71] ENGELHARDT, Michael Thomas. Asymmetric minor hysteresis loop model and circuit simulator including the same [online]. US7502723 B1. 2009. USA. Dostupné z: <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=7502723B1&KC=B1&FT=D>
- [72] STEFANITA, Carmen-Gabriela. *From Bulk to Nano: The Many Sides of Magnetism*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. ISBN 9783540705475.
- [73] LIU, Jianyi, Weijin CHEN, Biao WANG a Yue ZHENG. Theoretical Methods of Domain Structures in Ultrathin Ferroelectric Films: A Review. *Materials* [online]. 2014, roč. 7, č. 9, s. 6502–6568. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma7096502
- [74] OKUBE, Maki a Satoshi SASAKI. Site-specific electronic structures of ferrimagnetic Fe₃O₄ measured by resonant X-ray magnetic scattering. *Journal of Applied Crystallography* [online]. 2014, roč. 47, č. 4, s. 1387–1394. ISSN 1600-5767. Dostupné z: doi:10.1107/S1600576714013302
- [75] TUČEK, Jiří. *Nanometrické polymorfy oxidu železitého, jejich magnetické vlastnosti a aplikační potenciál*. B.m., 2012. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [76] FULTZ, Brent a James M. HOWE. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials (Third Edition)* [online]. 2007. ISBN 978-3-642-29760-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-29761-8

- [77] MUDULI, Pranaba Kishor. Ex situ SQUID magnetometry. *Academic webpage* [online]. [vid. 26. duben 2015]. Dostupné z: http://www.geocities.ws/pranab_muduli/squid.html
- [78] BENIAC, Daniel, Lyubov BELOVA, Randy BURGESS, Clifford BARNES, Laura Tormo CIFUENTES, Phillipe CRASSOUS a Angela DIFIORE. *An Introduction to Electron Microscopy* [online]. B.m.: FEI, 2010. ISBN 9780578062761. Dostupné z: <http://www.fei.com/documents/introduction-to-microscopy-document/>
- [79] ENGLICH, Jiří. *A10 Nukleární magnetická rezonance (NMR)* [online]. 2013 [vid. 4. říjen 2015]. Dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/txt_410.pdf
- [80] ŘEZNÍČEK, Richard. *Spektra jaderné magnetické rezonance magnetitu se substitucí zinku*. B.m., 2008. Karlova univerzita v Praze.
- [81] BROWN, Robert W., Y.-C. Norman CHENG, E. Mark HAACKE, Michael R. THOMPSON a Ramesh VENKATESAN. *Magnetic Resonance Imaging: Physical Principles and Sequence Design*. 2. vyd. B.m.: Wiley-Blackwell, 2014. ISBN 0471720852, 9780471720850.
- [82] PRINCE, Jerry L. a Jonathan M. LINKS. *Medical Imaging Signals and Systems*. B.m.: Pearson Prentice Hall, 2006. ISBN 0130653535, 9780130653536.
- [83] ALBELDA, M. Teresa, Enrique GARCIA-ESPAÑA a Juan C. FRIAS. Visualizing the atherosclerotic plaque: a chemical perspective. *Chemical Society Reviews* [online]. 2014, roč. 43, č. 8, s. 2858. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cs60410a>
- [84] FARRELL, Brian T., Bronwyn E. HAMILTON, Edit DOSA, Endre RIMELY, Morad NASSERI, S. GAHRAMANOV, Cynthia A. LACY, Eugene P. FRENKEL, Nancy D. DOOLITTLE, Paula M. JACOBS a Edward A. NEUWELT. Using iron oxide nanoparticles to diagnose CNS inflammatory diseases and PCNSL. *Neurology*. 2013, roč. 81, č. 3, s. 256–263. ISSN 00283878.
- [85] GICH, M., C. FRONTERA, A. ROIG, E. TABOADA, E. MOLINS, H. R. RECHENBERG, J. D. ARDISSON, W. A. A. MACEDO, C. RITTER, V. HARDY, J. SORT, V. SKUMRYEV a J. NOGUES. High and low-temperature crystal and magnetic structures of epsilon-Fe₂O₃ and their correlation to its magnetic properties. *Materials Science* [online]. 2006, č. 3, s. 34. ISSN 08974756. Dostupné z: [doi:10.1021/cm0609931](https://doi.org/10.1021/cm0609931)

Seznam tabulek

Tabulka 4.1:	Přehled charakterizovaných vzorků nanočástic ϵ -Fe ₂ O ₃	56
Tabulka 4.2:	Mřížové parametry ϵ -Fe ₂ O ₃ a velikost koherentně difraktující domény.....	58
Tabulka 4.3:	Fázové složení vzorků.....	58
Tabulka 4.4:	Hyperjemné parametry mössbauerovských spekter vzorků ϵ -Fe ₂ O ₃	60
Tabulka 4.5:	Hmotnostní zlomky Fe ₂ O ₃ a železa ve vzorcích získané na základě porovnání hmotnostních magnetizací σ v poli 5 T.....	63
Tabulka 4.6:	Přehled přístrojů použitých při měření relaxivit.....	64
Tabulka 4.7:	Naměřené relaxační doby a rychlosti - ϵ -Fe ₂ O ₃ _2	68
Tabulka 4.8:	Naměřené relaxační doby a rychlosti - ϵ -Fe ₂ O ₃ _3	69
Tabulka 4.9:	Naměřené relaxační doby a rychlosti - ϵ -Fe ₂ O ₃ _4	70
Tabulka 4.10:	Přehled výsledků měření relaxivit při teplotě (313 ± 2) K.....	71
Tabulka 4.11:	Přehled výsledků měření teplotní závislosti relaxivity r_1 v poli 0,47 T.....	74
Tabulka 4.12:	Přehled výsledků měření teplotní závislosti relaxivity r_1 v poli 11,75 T.....	74
Tabulka 4.13:	Přehled výsledků měření teplotní závislosti relaxivity r_2 v poli 0,47 T.....	75
Tabulka 4.14:	Přehled výsledků měření teplotní závislosti relaxivity r_2 v poli 11,75 T.....	75