

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Fakulta přírodovědecká

Katedra fyzikální chemie



Studium magnetických interakcí
komplexních sloučenin železa
s magnetickými nanočásticemi oxidů železa

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce:

Bc. Jana Koňariková

Studijní obor:

Materiálová chemie

Vedoucí diplomové práce:

doc. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.

Konzultant:

prof. RNDr. Zdeněk Trávníček, Ph.D.

Olomouc 2010

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vytvořila samostatně pod vedením doc. RNDr. Radka Zbořila, Ph.D. a prof. RNDr. Zdeňka Trávníčka, Ph.D., a že jsem v seznamu použité literatury uvedla všechny zdroje použité při zpracování práce. Současně prohlašuji, že nesouhlasím s tím, aby byla práce v této podobě zveřejněna na webových stránkách fakulty, a to v souvislosti s možnou patentovou ochranou části získaných výsledků.

V Olomouci dne 28. 5. 2010

Jana Koňariková

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala především svému vedoucímu diplomové práce doc. RNDr. Radkovi Zbořilovi, PhD., a konzultantovi prof. RNDr. Zdeňkovi Trávníčkovi, Ph.D. za čas, který věnovali konzultacím a za hodnotné rady. Také bych ráda poděkovala RNDr. Jiřímu Tučkovi, Ph.D. za pomoc týkající se interpretace magnetických výsledků, doc. RNDr. Zdeňku Šindelářovi, CSC. za přípravu komplexu č. 3 (K3), a současně pak některým členům Centra výzkumu nanomateriálů a Katedry anorganické chemie PŘF UP za jejich ochotu a pomoc při zpracování experimentálních dat.

Obsah

Seznam zkratek a symbolů	3
Úvod	4
1. TEORETICKÁ ČÁST	6
1.1 Magnetismus materiálů	6
Magneticky zředěné materiály	7
1.1.2 Kooperativní magnetismus a dimenzionalita	8
1.1.3 Magneticky koncentrované materiály	9
1.1.4 Doménová struktura	11
1.1.5 Teplotní závislost a závislost magnetického pole.....	11
1.1.6 Charakterizace teplotního chování magnetických látek.....	15
1.1.7 Hystereze	18
1.1 Komplexní sloučeniny s charakterem molekulových magnetů	20
1.2.1 Trendy v molekulárních magnetických materiálech	20
1.2.2 Komplexy přechodných kovů s oxalátovým můstkujícím ligandem	22
1.2.3 Molekulární magnety na bázi organických sloučenin	23
1.2.4 Molekulární organo-kovové magnety	25
1.2.5 M(TCNE) _x molekulární magnety s nepárovými elektrony.....	28
1.2.6 Ferimagnetické stavební prvky.....	30
1.2.7 Polykyanometaláty	31
1.2.8 Jednomolekulové magnety – molekulární clustery	32
1.2.9 Aplikace molekulárních magnetů.....	34
1.3 Magnetické nanočástice oxidů železa.....	35
1.3.1 Magnetit.....	35
1.3.2 Maghemit.....	37
1.3.3 Syntéza magnetických nanočástic oxidů železa	38
1.3.4 Aplikace magnetických nanočástic oxidů železa	39
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	42
2.1 Chemikálie	42
2.2 Přístroje a techniky	42
2.3 Syntéza nanočástic magnetitu Fe ₃ O ₄	43
2.4 Syntéza dvojjaderné komplexní sloučeniny [(acac) ₂ Fe(μ-ox)Fe(acac) ₂] ..	43

2.5	Příprava směsi magnetitu Fe_3O_4 a jednojaderné komplexní sloučeniny $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v poměru látkových množství 1:1	44
2.6	Příprava směsi magnetitu Fe_3O_4 a dvojjaderné komplexní sloučeniny $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$ v poměru látkových množství 1:1	44
2.7	Příprava směsi magnetitu Fe_3O_4 a trojjaderné komplexní sloučeniny $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{ox})_2\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v poměru látkových množství 1:1	44
3.1	Strukturně-magnetická a morfologická charakterizace nanočástic magnetitu Fe_3O_4	45
3.2	Strukturně-magnetická a morfologická charakterizace jednojaderného komplexu $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	49
3.3	Strukturně-magnetická a morfologická charakterizace dvojjaderného komplexu $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$	55
3.4	Strukturně-magnetická a morfologická charakterizace trojjaderného komplexu $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{ox})_2\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$... Chyba! Záložka není definována.	
3.5	Charakterizace směsi magnetitu a jednojaderného komplexu $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	65
3.6	Charakterizace směsi magnetitu a dvojjaderného komplexu $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$	71
3.7	Charakterizace směsi magnetitu a trojjaderného komplexu $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{ox})_2\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	74
4.	ZÁVĚR.....	82
5.	SUMMARY	85
	Literatura:	87

Seznam zkratek a symbolů

Metody komplexní analýzy:

DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
FC	„field-cooled“ – magnetizace měřená při chlazení v nenulovém magnetickém poli
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SQUID	supravodivé kvantově-interferenční zařízení
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TG	termogravimetrie
XRD	rentgenová difrakční analýza
ZFC	„zero-field-cooled“ – magnetizace měřená po vychlazení látky v nulovém magnetickém poli

Zkratky ligandů:

BEDT-TTF	bis(ethyldithio)tetrathiafulvaren
bpy	2,2′-bipyridin
Cp [*]	pentamethylcyklopentadienid
obbz	oxamido bis(benzoát)
opba	ortho-fenylenbis(oxamát)
salen	N,N′-ethylenbis (salicylaldiimin)
salpnH ₂	N,N′-bis(salicyliden)-1,3-diaminopropan
tacn	1,4,7-tiazacyklononan
TCNE	tetrakynoethylen
TCNQ	7,7,8,8,-tetrakyno-p-chinodimethan
TDAE	tetrakis(dimethylamino)ethylen
TPP	2,2′,3,3′-tetrahydro-4,4′-dithia-1,1′-binaftyliden
4-NPNN	4-nitrofenylnitronyl nitroxidu

Úvod

Nanotechnologie je moderní a velice významný obor, který poskytuje vědcům pracovat na atomární, molekulární a supramolekulární úrovni (na stupnici od 1-100 nm) takovým způsobem, že jsou schopni vytvářet nanometrové struktury funkčních materiálů, které hrají důležitou roli v mnoha oblastech vědy a medicíny. V posledním desetiletí došlo k rozvoji nanotechnologie do takové míry, že umožnila vytvářet, charakterizovat a speciálně upravovat funkční vlastnosti nanočástic pro použití v medicínských aplikacích a diagnostice [1]. Funkcionalizované nanostruktury jako jsou superparamagnetické nanočástice, kvantové tečky, nanotyčinky vzácných kovů, nanotrubičky a jiné jsou hojně využívány v těchto aplikacích [2].

Nejvýznamnějšími materiály jsou magnetické nanočástice oxidů železa, mezi které řadíme magnetit (Fe_3O_4) [2, 3, 4] a maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [5, 6, 7]. Tyto magnetické nanočástice mají vysoký aplikační potenciál. Jsou využívány v řadě technologických aplikací zahrnující magnetické barvy pro informační a záznamová média [8], magnetické tekutiny [9,10], antikorozi ochranné barvy [11], plynové senzory [12], magnetooptická zařízení a jako katalyzátory v průmyslových reakcích [13]. Dosud nejatraktivnějšími aplikacemi je jejich využití v medicíně a bioaplikacích díky jejich biokompatibilitě [14], nízké toxicitě [15], chemicky aktivnímu povrchu [1] a vysoké magnetické saturaci [14]. Jsou důležitými nosiči tepelné energie do cílových buněk v hypertermii [1, 16, 17, 18, 19], zvyšují kontrast v zobrazování magnetickou resonancí (MRI) [20, 21, 22], v magnetických separacích [23], cílenému transportu léčiv [1, 17, 18, 19] a jako kontrastní látky pro NMR hrají také velmi důležitou roli [17]. V biologických aplikacích je vhodné magnetické nanočástice povrchově modifikovat biodegradibilní a biokompatibilní organickou nebo anorganickou sloučeninou, ke kterým se následně připojují bioaktivní molekuly [24]. Magnetické nanočástice zde plní funkci nosiče. Takovéto funkcionalizované molekuly jsou pak využity k různým diagnostickým a léčebným účelům.

Nedávno objevenou novou třídou materiálů s velice zajímavými vlastnostmi a aplikacemi jsou také molekulové magnety, které se liší od klasických magnetů tím, že jsou složeny z molekul nebo molekulárních iontů nikoliv atomů. Pro jejich zajímavé vlastnosti zahrnující např. transparentnost, nízkou hustotu, vysokou remanentní, saturační magnetizaci, kompatibilitu s polymery pro různé kompozity a biokompatibilitu, mohou být také hojně využívány v řadě technologických aplikací a zejména pak v medicíně [25]. Jak již bylo řečeno je vhodné magnetické nanočástice potahovat biokompatibilní organickou

nebo anorganickou strukturou, aby se lépe ukotvila bioaktivní molekula. Takovouto biokompatibilní strukturou v našem případě mohou být komplexní sloučeniny s charakterem molekulových magnetů.

Cílem naší práce bylo studovat možnosti ovlivnění magnetických vlastností komplexních sloučenin skrze vnitřní magnetické pole nanokrystalických látek, magnetických nanočástic oxidů železa.

Konkrétně jsme se pak zabývali přípravou a charakteristikou vhodných nosičů a komplexních sloučenin. Zejména jsme zde využívali komplexní sloučeniny železa s oxalátovým můstkovým ligandem, který se zdá být v poslední době velice významným, protože oxalátový anion může spojovat dvě kovová centra jako tzv. tetradentátní ligand, který je jedním z nejdůležitějších pro magnetické interakce [26].

V naší práci jsme se zabývali přímou interakcí magnetických nanočástic, konkrétně magnetitu (Fe_3O_4), s jednojadernými, dvojjadernými a trojjadernými komplexními sloučeninami železa s oxalátovým můstkovým ligandem a studovali jsme jejich magnetické chování. Přímá interakce spočívala v ultrasonifikaci směsí nanočástic magnetitu s danými komplexními sloučeninami.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Magnetismus materiálů

Magnetické materiály hrají důležitou roli v našem každodenním životě. Magnetismus byl poprvé objeven starověkými Řeky a byl užíván Číňany k vytvoření kompasu [27]. Od vynálezu kompasu se počet zařízení využívajících magnetické součásti rapidně zvýšil. Velký počet aplikací magnetických materiálů zahrnují lékařské nástroje, reproduktory, mikrofony, vypínače, senzory, zařízení paměťových dat, motory a generátory [28].

K tomu, abychom vytvořili materiál se zajímavými klasickými magnetickými vlastnostmi je zapotřebí pochopit základní magnetické vztahy a chování ve vzorku. K celkovému pochopení magnetismu je zapotřebí formulovat základní principy magnetického chování. Magnetické vlastnosti materiálů jsou dány jejich magnetickým stavem. Magnetický stav materiálů je určen elektrony atomů, má atomový původ, a je charakterizován *magnetickým momentem* μ , který má jak orbitální tak i spinový příspěvek a ovlivňuje ho i vnější magnetické pole. Mezi základní veličiny, které můžeme měřit, patří *magnetizace* M a *magnetická susceptibilita* χ . Magnetizace M je charakterizovaná vektorovým součtem všech magnetických momentů atomů dělená objemem materiálu. Magnetickou susceptibilitu pak získáme poměrem M/H , kde H je intenzita magnetického pole indukující magnetizaci M v materiálu. Na základě hodnot magnetické susceptibility můžeme látky dělit do dvou skupin: magneticky zředěné materiály (paramagnetické) a magneticky koncentrované materiály (fero-, feri- a antiferomagnetické) [29]. Na atomární úrovni existují dva základní typy magnetismu: diamagnetismus a paramagnetismus.

Diamagnetické chování je charakterizované odpuzováním látky ven z vnějšího magnetického pole v důsledku indukce magnetického momentu, který se orientuje proti směru vnějšího magnetického pole. Jeho magnetická susceptibilita je značně menší než u ostatních látek a je záporná, $\chi_d = -10^{-5}$, relativní permeabilita je menší než 1. S výjimkou vodíkového radikálu, všechny atomové nebo molekulové materiály vykazují diamagnetické chování, neboť diamagnetismus pochází od orbitálního pohybu elektronů kolem jádra, který je přítomen u všech látek. Diamagnetické chování a magnetická susceptibilita nejsou závislé na teplotě. Diamagnetické látky vykazují díky párovaným elektronům nulový celkový magnetický moment [30].

Magneticky zředěné materiály

Mezi magneticky neuspořádané (zředěné) materiály řadíme paramagnetické látky. Můžeme je řadit také mezi látky slabě magnetické.

Paramagnetismus je charakterizován přitahováním látek do vnějšího magnetického pole. Typické pro paramagnetické látky je, že se skládají z jednoho nebo více nepárových elektronů a síla paramagnetické chování je závislé na teplotě. Magnetická susceptibilita paramagnetik je malá a má řádově velikost 10^{-3} až 10^{-5} . Nicméně, některé látky vykazují teplotně nezávislý van Vleckův paramagnetismus (*TIP*), který je důvodem vazby mezi základním magnetickým stavem a teplotně nezávislými excitovanými stavy. Teplotně nezávislý paramagnetismus byl pozorován u obou, jak paramagnetických, tak i diamagnetických základních stavů a je obvykle spojován s elektricky vodivými materiály [31, 32].

Magnetické momenty paramagnetických materiálů mohou být uspořádány chaoticky, působením vnějšího magnetického pole však dochází k částečnému uspořádání. Vnitřní magnetické momenty paramagnetických látek jsou nenulové a jsou dány přítomností nepárových elektronů, které spolu v paramagnetickém materiálu neinteragují. Paramagnetické látky jsou do magnetického pole vtahovány a zeslabují ho. Právě paramagnetické materiály jsou extrémně výjimečné, proto většina materiálů vykazuje jeden z dalších tří magnetických režimů. Paramagnetické chování je charakterizované Curieovým zákonem

$$\chi_{para} = \frac{C}{T}, \quad (1)$$

kde χ je magnetická susceptibilita, C je materiálová konstanta zvaná Curieova konstanta a T je teplota. Materiály, které se řídí tímto pravidlem, jsou materiály, ve kterých jsou magnetické momenty lokalizovány v atomových nebo iontových pozicích a kde se nevyskytují interakce mezi sousedními magnetickými momenty [30].



Obr. 1 : Uspořádání magnetických momentů pro paramagnetické chování. Neuspořádané sousedící magnetické momenty jsou pozorovatelné pro paramagnetické látky [33].

Nenulový spinový moment související s nepárovým elektronem je důvodem vzniku magnetického momentu. Při párování vykazují elektrony v orbitalu opačné spiny, které nemají nulové magnetické momenty. Obecně jsou klasické magnetické vlastnosti důsledkem interakcí mezi nepárovými elektrony.

1.1.2 Kooperativní magnetismus a dimenzionalita

Klasické magnetické chování je odvozeno z interakcí mezi paramagnetickými atomy nebo molekulami. Tyto interakce mohou vytvářet materiály, které mohou být jak magnetické tak nemagnetické, záleží na tom, jak budou sousední magnetické spiny navzájem uspořádány. Některé důležité magnetické interakce jsou uvedeny níže.

Ačkoliv se magnetické interakce vyskytují ve třech dimenzích, typ a síla těchto interakcí může být v každé dimenzi rozdílná. To dává vzniku magnetickým materiálům s jedním společným typem interakce v jedné dimenzi a různými společnými typy interakcí v dalších dvou dimenzích. Existují případy, kdy můžeme pozorovat různé magnetické interakce v důsledku dimenzionality a materiál pak charakterizujeme silnější interakcí.

1.1.3 Magneticky koncentrované materiály

Obecně magnetické vlastnosti materiálu mohou být popsány jednou ze čtyř základních tříd magnetismu. Mezi základní třídy magnetismu patří paramagnetismus, feromagnetismus, antiferomagnetismus a ferimagnetismus. Tyto třídy magnetického chování popisují, jak spolu mohou interagovat sousední magnetické momenty. Mezi magneticky koncentrované látky však řadíme pouze feromagnetické, antiferomagnetické a ferimagnetické látky. Interakce můžeme pozorovat na obr. 2.



Obr. 2: Uspořádání magnetických momentů pro tři základní třídy režimů magnetismu. Feromagnetické látky vykazují paralelní uspořádání sousedících magnetických momentů. Antiferomagnetické látky jsou tvořené dvěma podmřížkami spontánně zmagnetovanými se stejnou magnetizací v antiparalelním uspořádání. Ferimagnetické látky jsou tvořeny dvěma magnetickými podmřížkami o různé magnetizaci vykazující antiparalelní uspořádání [33].

Feromagnetismus

Feromagnetismus je charakterizován paralelním uspořádáním sousedních magnetických momentů, které mají za následek velký celkový magnetický moment látky. Na rozdíl od paramagnetů, feromagnetiky vykazují nenulový magnetický moment a díky přítomnosti molekulárního pole vykazují saturační magnetizaci i za nepřítomnosti vnějšího magnetického pole. Lze je trvale zmagnetovat. Všechny feromagnetické látky můžeme charakterizovat tím, že obsahují mikroskopické oblasti tzv. domény, ve kterých jsou

souhlasně orientovány magnetické momenty látky a vykazují hysterezi. Díky přítomnosti doménové struktury je celková magnetizace nulová bez přítomnosti vnějšího magnetického pole v demagnetizovaném stavu. Feromagnetické látky se, nad teplotou přechodu T_C tzv. Curieova teplota, chovají paramagneticky a nad teplotou přechodu zde platí Curie-Weissův zákon:

$$\chi_{fero} = \frac{C}{T - T_C}, \quad (2)$$

kde C je Curie-Weissova konstanta a T_C je Curieova teplota.

Antiferomagnetismus

V antiferomagnetických látkách jsou magnetické momenty uspořádány v krystalové mřížce tvořené ze dvou velikostně totožných podmřížek, ve kterých jsou magnetické momenty jedné podmřížky orientovány jedním směrem a magnetické momenty druhé podmřížky jsou orientovány směrem opačným a vytvářejí materiály, které nemají nenulové magnetické momenty. Celková spontánní magnetizace látky je pak nulová. Nad teplotou přechodu (T_N , Néelova teplota) se antiferomagnetické látky, jejich molární magnetická susceptibilita, chovají jako paramagnetika a můžeme závislost magnetické susceptibility na teplotě proložit Curie-Weissovým zákonem, jehož tvar můžeme vidět v rovnici 3:

$$\chi_{antifero} = \frac{1}{T - \Theta}, \quad (3)$$

kde Θ je Weissova teplota a pokud je $\Theta < 0$, materiál je antiferomagnetický a její hodnota je rovna $-T_N$ (T_N je Néelova teplota) za předpokladu, že magnetizace jedné podmřížky je závislá pouze na magnetizaci podmřížky druhé [29].

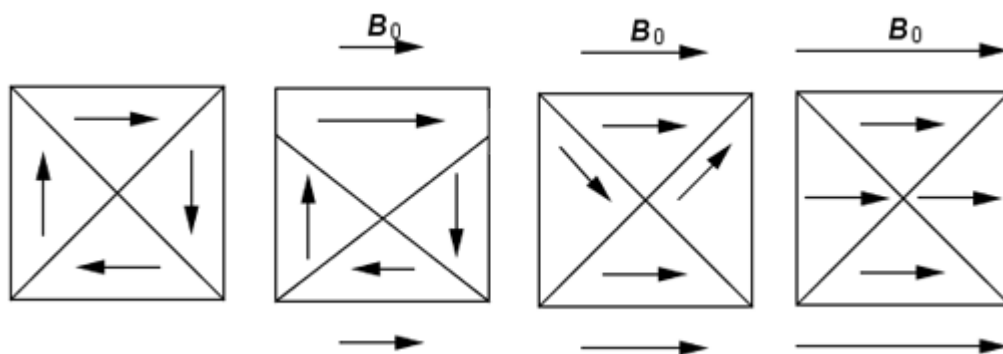
Ferimagnetismus

Ferimagnetismus je speciálním případem antiferomagnetismu, kde se materiály skládají z několika podmřížek s přesně se střídajícími magnetickými momenty různých velikostí. Výsledná spontánní magnetizace je nulová. Tak jako u antiferomagnetických látek, sousední magnetické momenty leží antiparalelně. Nicméně od přilehlých magnetických momentů se liší různou velikostí, výsledný materiál vykazuje nenulový magnetický moment v nepřítomnosti magnetického pole. Ferimagnetické látky se neřídí Curie-Weissovým zákonem nad Curieovou teplotou přechodu, neboť celková magnetizace může

být při určité teplotě (kompenzační teplota) nulová. Ferimagnetismus je zodpovědný za magnetismus v magnetitu, kde můžeme pozorovat $Fe(III)$ ionty $S=5/2$ se střídajícími se $Fe(II)$ ionty $S=2$ [31, 32].

1.1.4 Doménová struktura

U materiálů, které vykazují nenulový magnetický moment i bez přítomnosti vnějšího magnetického pole, jako jsou feromagnetické a ferimagnetické látky, často existuje dostatečně silné vzájemné působení se sousedními atomy. Proto se tyto materiály obvykle skládají z magnetických domén. Magnetické domény jsou makroskopicky spontánně zmagnetované oblasti se vzájemně odlišným směrem spontánní magnetizace a jsou příčinou působení tzv. výměnných sil mezi sousedními atomy za podmínky minima úhrnné magnetické energie systému. Mezi sousedními spontánně zmagnetovanými oblastmi je tzv. Blochova stěna, což je přechodová vrstva změny směru vektoru magnetizace z jedné domény do druhé. Pokud budeme na látku působit vnějším magnetickým polem, budou se domény orientovat souhlasně (obr. 3). Objem domén se bude zvětšovat, doménová struktura bude postupně mizet při souhlasném uspořádání a látka se stane magneticky nasycenou [29, 34].



Obr. 3: Uspořádání magnetických domén v materiálu. Působením vnějšího magnetického pole B_0 na látku dochází k souhlasnému uspořádání domén [35].

1.1.5 Teplotní závislost a závislost magnetického pole

Magnetické interakce jsou charakterizované jejich reakcemi na změny v teplotě a magnetickém poli. Každý z odlišných typů magnetických interakcí popsanych výše nám

určuje závislost na teplotě a na magnetickém poli. Tyto závislosti jsou vyžívány k vymezení typu a síly magnetických interakcí [28, 31, 32].

Teplotní závislost a závislost magnetického pole ideálního paramagnetu je dobře popsána. Paramagnetické látky jsou složeny z mnoha samostatně působících magnetických spinů. Velikost magnetického spinu (s) je molekulární spinový stav paramagnetických molekul nebo atomů. Teplotní závislost v paramagnetickém materiálu je popsána pomocí Curieova zákona [37, 38] a závislost magnetického pole je popsána Brillouinovou funkcí [38] a Langevinovou funkcí [98].

Curieův zákon

Před tím, než budeme uvažovat nad teplotní závislostí paramagnetického materiálu, musí být vysvětlen pojem magnetické susceptibility (χ). Magnetická susceptibilita je kvantitativní míra odpovědi materiálu na aplikované magnetické pole. Definice magnetické susceptibility je dána rovnicí 4, kde M je magnetizace a H je aplikované magnetické pole.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (4)$$

Curieův zákon popisuje teplotní závislost susceptibility ideálního paramagnetu, kterou můžeme vidět v rovnici 5, kde χ_m je molární magnetická susceptibilita, N je Avogadrova konstanta, g je „faktor spektroskopického rozštěpení“, μ_β je Bohrov magneton, k je Boltzmanova konstanta a S je celkové kvantové spinové číslo atomu.

$$\chi_m = \frac{Ng^2\mu_\beta^2}{3kT} \times S(S+1) \quad (5)$$

Tato rovnice je obvykle redukována na tvar v rovnici 6, kde C je Curieova konstanta. Je důležité poznamenat, že Curieho zákon je platný pouze když H/kT je malé.

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (6)$$

Hodnota $Ng^2/3k$ z rovnice 5 je v c.g.s. soustavě rovna $1/8$ a hodna g faktoru pro volný elektron je prakticky 2,00. Můžeme dát do souvislosti hodnotu Curieovy konstanty a počet nepárových elektronů v paramagnetickém uspořádání při nulovém orbitálním příspěvku:

$$(8C)^{1/2} = [n(n+2)]^{1/2} = g[S(S+1)]^{1/2}, \quad (7)$$

kde n je počet nepárových elektronů na paramagnetickém centru, C je Curieova konstanta [39].

Důležitou veličinou je také efektivní magnetický moment, kterým můžeme interpretovat magnetická data, a lze jej vypočítat ze vztahu

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3k}{\mu_0 N \beta^2} \right)^{1/2} (\chi_m T)^{1/2}, \quad (8)$$

po vyčíslení v soustavě SI je rovno:

$$\mu_{eff} = 797,5 \sqrt{\chi_m T} \quad (9)$$

a v soustavě c.g.s. má pak rovnice tvar:

$$\mu_{eff} = 2,828 \sqrt{\chi_m T}. \quad (10)$$

Brillouinova funkce

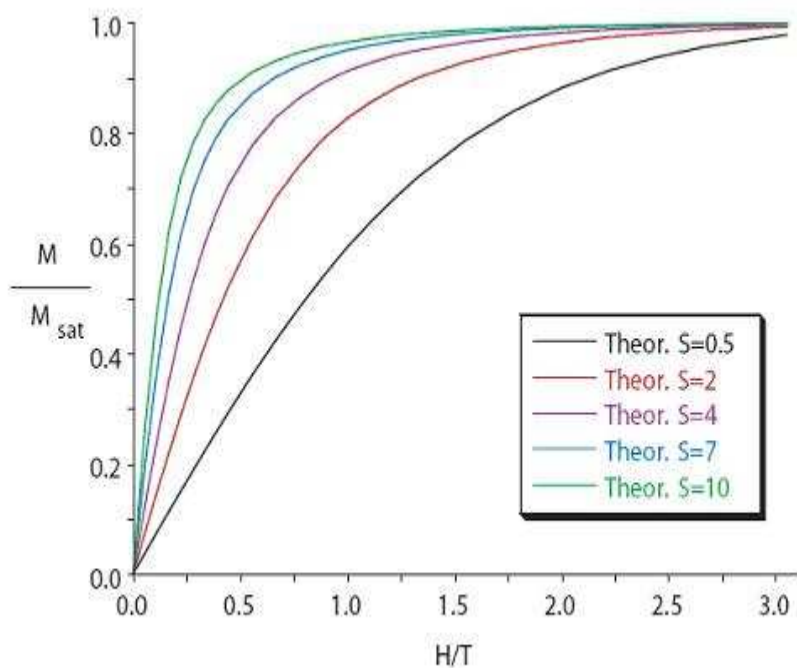
Brillouinova funkce popisuje magnetizaci ideálního paramagnetu v závislosti na vnějším magnetickém poli bez ohledu na velikost H/kT . V praxi je tato funkce používaná k určování spinového stavu paramagnetických látek za proměnlivého vnějšího magnetického pole při konstantní teplotě a zohledňuje kvantové stavy atomů.

$$M = Ng\mu_\beta S \cdot B_s(y) \quad (11)$$

$$B_s(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} y\right) \quad (12)$$

$$y = \frac{g\mu_\beta SH}{kT}. \quad (13)$$

Na obr. 4 můžeme vidět chování Brillouinovy funkce pro různé magnetické spinové stavy. Pomocí Brillouinovy funkce můžeme spinový stav materiálu stanovit bez znalosti chemického složení tohoto materiálu a potom je určen z magnetizace jako funkce vnějšího magnetického pole a saturační magnetizace vzorku [39].



Obr. 4: Brillouinova křivka pro ideální paramagnety s různými hodnotami spinového stavu S . Magnetizace normalizovaná saturační magnetizací je v závislosti na vnějším magnetickém poli H . Systém s větší hodnotou S saturuje rychleji, v závislosti na růstu magnetického pole, než systém s nižší hodnotou S [33].

Langevinova funkce

Z Langevinovy funkce můžeme určit také závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli. Langevinova funkce je aproximací funkce Brillouinovy.

$$M = n_0 m L(a) \quad (14)$$

$$L(a) = \cot ga - \frac{1}{a} \quad (15)$$

$$a = mB / k_B T = \mu_0 m H / k_B T \quad , \quad (16)$$

kde $L(a)$ je označení pro Langevinovu funkci. Langevinova funkce může být získána pomocí Brillouinovy funkce podle výrazu

$$L(a) = \lim_{S \rightarrow \infty} B_S(a) \quad . \quad (17)$$

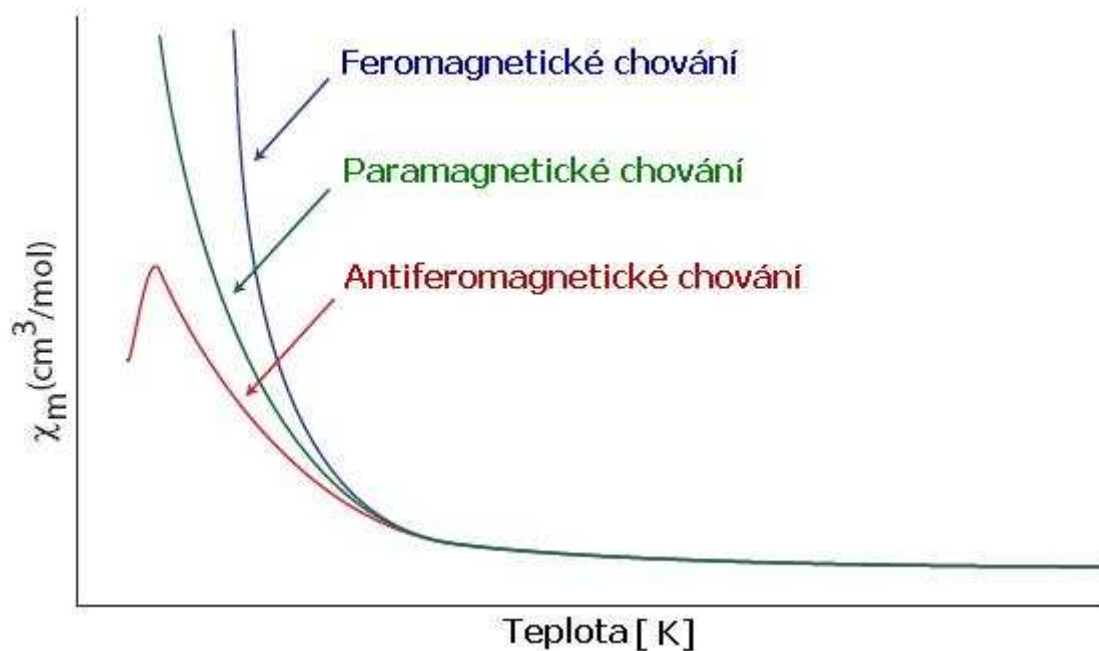
1.1.6 Charakterizace teplotního chování magnetických látek

Všechny magnetické materiály se za vysoké teploty chovají paramagneticky, protože tepelné energie rozrušují magnetická uspořádání, která jsou náhodně orientovaná v paramagnetickém materiálu. Kritická teplota materiálů je charakteristickou počáteční teplotou pro magnetické stavy. Pro jednotlivé materiály jsou definovány vysoko- a nízkoteplotní režimy vztahující se ke kritické teplotě s vysokoteplotní oblastí ležící nad kritickou teplotou a nízkoteplotní oblastí ležící pod kritickou teplotou.

Teplotní závislosti susceptibilit magnetických materiálů jsou pozorované zkoumáním molární magnetické susceptibility materiálu jako funkcí teploty, ze kterých můžeme charakterizovat chování magnetických látek. Tyto závislosti mohou být tři: molární magnetická susceptibilita v závislosti na teplotě, součin molární magnetické susceptibility a teploty na teplotě a funkce inverzní molární magnetické susceptibility na teplotě.

Interpretace teplotní závislosti magnetické susceptibility

Typické chování molární magnetické susceptibility jako funkce teploty pro feromagnetické, paramagnetické a antiferomagnetické materiály můžeme vidět na obr. 5.

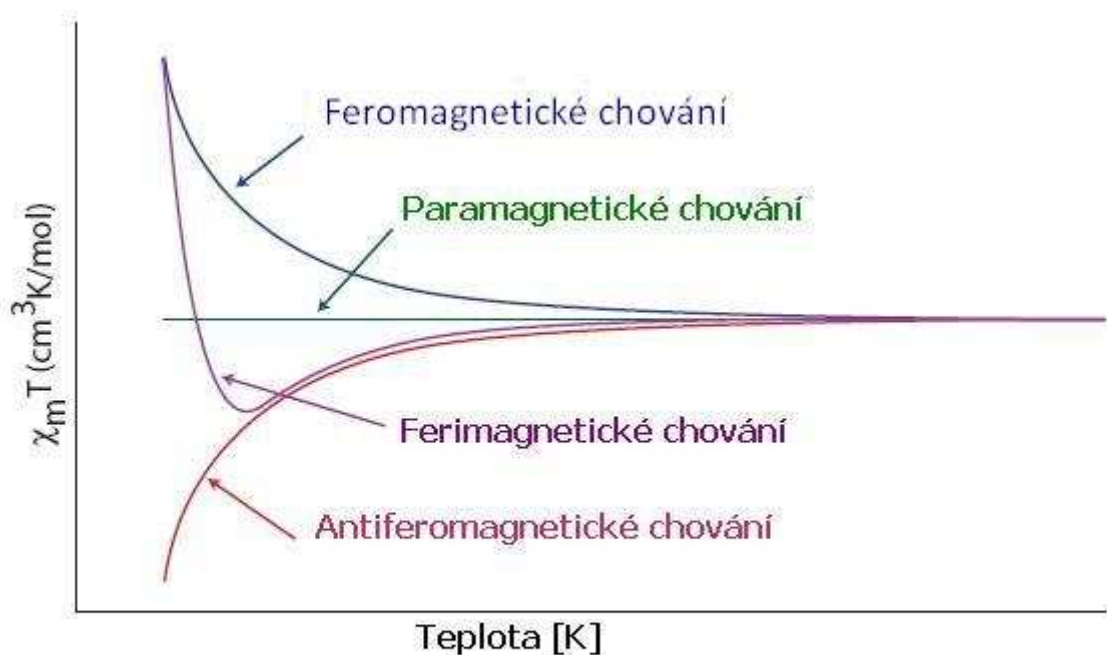


Obr. 5: Závislost molární magnetické susceptibility na teplotě pro paramagnetickou, feromagnetickou a antiferomagnetickou látku [33].

Ze závislosti na obr. 5 není jednoduché určit typy magnetických interakcí ve vzorku, neboť pro feromagnetické a paramagnetické látky jsou tyto závislosti téměř totožné. Nejdůležitější informace mohou být získány pro antiferomagnetické materiály, které vykazují maximum za nízké teploty. Teplota, ve které je pozorováno maximum, poskytuje informace o síle magnetických interakcí se silnějšími antiferomagnetickými interakcemi za vysoké teploty. Tvar maxima naznačuje dimenzionalitu interakcí, kdy jedno- nebo dvoudimenzionální antiferomagnetity jsou označeny zaobleným maximem a třídimenzionální antiferomagnetity se vyznačují ostrým píkem.

Interpretace teplotní závislosti součinu magnetické susceptibility a teploty

Analýza závislosti součinu molární susceptibility a teploty jako funkce teploty poskytuje informace o základních interakcích v magnetickém materiálu. Typický graf závislosti součinu susceptibility a teploty jako funkce teploty můžeme pozorovat pro ideální paramagnet, feromagnet, antiferomagnet a ferimagnet na obr. 6.

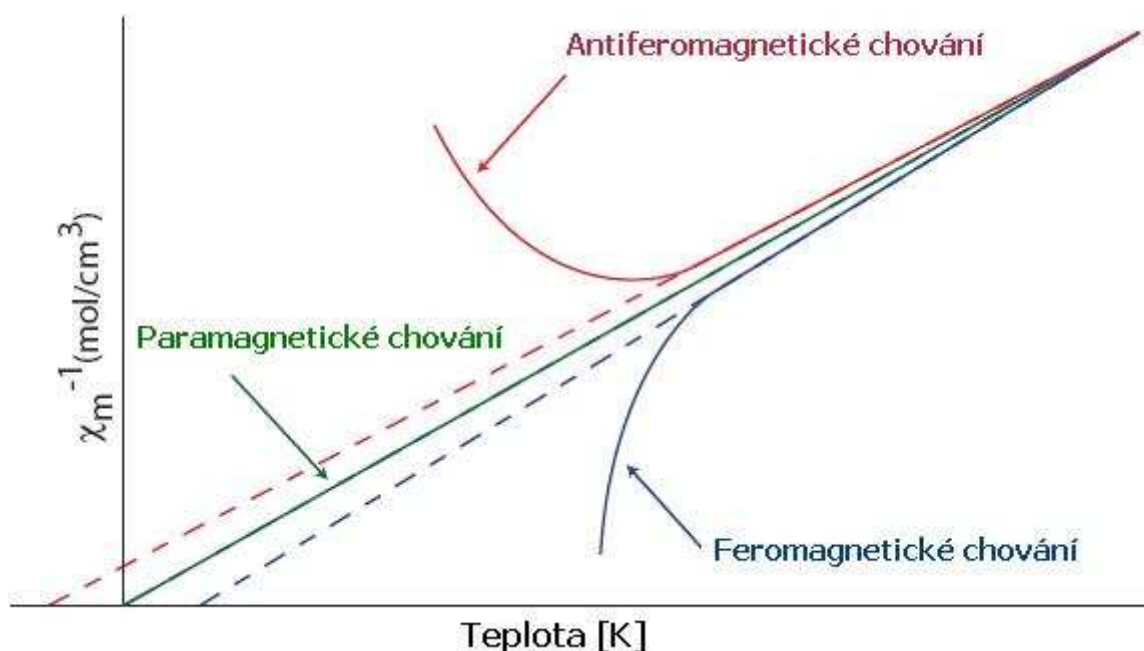


Obr. 6: Závislost součinu molární magnetické susceptibility a teploty v závislosti na teplotě pro paramagnetickou, feromagnetickou a antiferomagnetickou látku [33].

Závislost součinu susceptibility a teploty paramagnetického materiálu se nemění s teplotou a je konstantní, zatímco změny jsou pozorované pro další typy magnetického chování látek. Magneticky uspořádané materiály vykazují nad jejich kritickou teplotou lineární závislost v závislosti součinu susceptibility a teploty na teplotě. Feromagnetické materiály jsou charakteristické vychýlením od křivky paramagnetických látek směřujícím nahoru směrem ke klesajícím hodnotám teploty. Naopak antiferomagnetické interakce jsou charakteristické klesající křivkou závislosti součinu susceptibility a teploty na teplotě směrem ke klesajícím hodnotám teploty. Pro ferimagnetické materiály můžeme nejdříve pozorovat mírný pokles zakřivení zásluhou interakcí mezi sousedními magnetickými momenty směrem dolů. Poté se křivka pro ferimagnetické látky zakřivuje směrem nahoru s klesajícími hodnotami teploty.

Interpretace teplotní závislosti inverzní magnetické susceptibility

Ideální paramagnety vykazují lineární vztah závislosti mezi inverzní susceptibilitou a teplotou, které protínají počátek v nule. Odchylka od lineárního chování a Curieova zákona je pozorována pro materiály vykazující kooperativní magnetické efekty, jak je vidět na obr. 7.



Obr. 7: Závislost inverzní magnetické susceptibility na teplotě pro paramagnetickou, feromagnetickou a antiferomagnetickou látku [33].

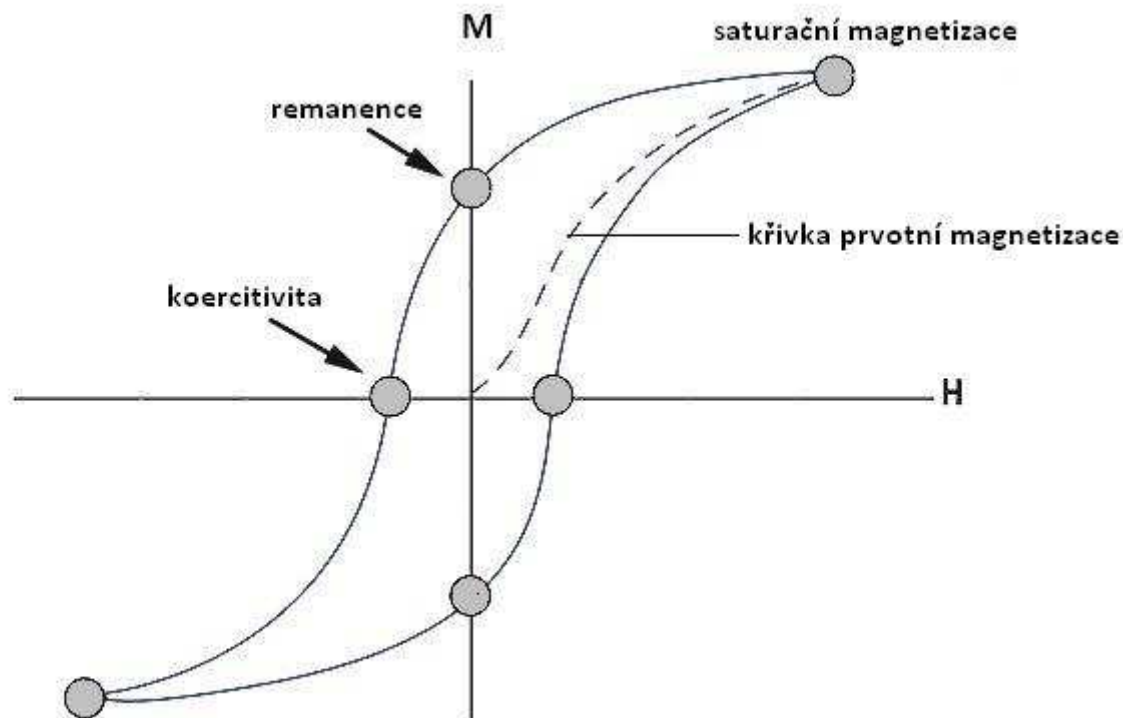
Feromagnetické materiály vykazují odchylku směřující dolů, zatímco antiferomagnetické materiály vykazují odchylku stoupající. Ve všech případech jsou data za vysoké teploty lineární.

Modifikací Curieova zákona dostaneme známý Curie-Weissův zákon popisující tuto odchylku. Weissova konstanta (Θ) je úměrná síle pozorovaných magnetických interakcí. Kladná Weissova konstanta určuje feromagnetické interakce, zatímco záporná Weissova konstanta určuje antiferomagnetické interakce

$$\chi_m = \frac{C}{T - \Theta} .$$

1.1.7 Hystereze

Jedním z nejvýraznějších rysů magnetických materiálů je hystereze, kterou vykazují pod teplotou uspořádání. Hystereze je pozorovaná pro feromagnetické a ferimagnetické materiály pod jejich kritickou teplotou. U antiferomagnetických látek se hystereze neprojevuje. Hysterezní smyčka je závislost magnetizace materiálu na aplikovaném vnějším magnetickém poli. Typickou hysterezní smyčku pro klasické magnetické materiály můžeme pozorovat na obr. 8.



Obr. 8: Hysterezní smyčka. Závislost magnetizace M na intenzitě magnetického pole H .

Hysterezní smyčka je typicky definována třemi charakteristickými body: saturační magnetizace (M_S), remanence (M_R) a koercitivita (H_C). Pokud budeme magnetizovat látku z demagnetizačního stavu, budeme se pohybovat nejprve po křivce prvotní magnetizace, dostaneme se do bodu, kdy nenarůstá magnetizace materiálu a dostáváme saturační magnetizaci (M_S). Směry všech domén a jejich magnetických momentů jsou v tomto bodě uspořádány do směru vnějšího magnetického pole. Pokud budeme snižovat intenzitu vnějšího pole, budeme se pohybovat po hysterezní křivce, nikoliv po křivce prvotní magnetizace. Při nulové intenzitě pole zůstane látka částečně zmagnetována a ponechá si tzv. remanentní (zbytkovou) magnetizaci (M_R). Pokud změníme směr intenzity magnetického pole, dosáhneme nulové magnetizace, vzorek je demagnetován. Intenzitu opačného pole, která způsobila celkovou demagnetizaci materiálu, budeme nazývat koercitivní intenzita (H_C) - koercitivita.

Hysterezní smyčky se liší jak tvarem, tak i obsahem plochy, kterou ohraničují. Podle tvaru hysterezní smyčky dělíme materiály do dvou skupin. Magneticky tvrdé materiály se vyznačují širokou hysterezní smyčkou a magneticky měkké materiály úzkou hysterezní smyčkou [29, 30]. Koercitivní pole od 0,01G do 15,000G bylo pozorováno pro různé typy materiálů. Obvykle materiály s nízkým koercitivním polem (<1G) bývají

označovány jako „měkké“ magnety, jejichž využití je ve střídavých magnetických polích (jádra transformátorů apod.), zatímco materiály s vysokým koerktivním polem ($>500\text{G}$) bývají označovány jako „tvrdé“ magnety vhodné pro výrobu permanentních magnetů. Ve vysoko-spinových materiálech jsou magnetické interakce rozdílné a klasický magnetismus je složitým jevem. Materiály složené z paramagnetických látek vykazují různé závislosti teploty a aplikovaného magnetického pole. Z těchto závislostí můžeme určit a lépe pochopit interakce mezi sousedními magnetickými spiny [33].

1.1 Komplexní sloučeniny s charakterem molekulových magnetů

Klasické magnetické materiály jsou strukturně třídimensionální systémy anorganických atomů složených z přechodných kovů obsahující na kovových centrech nepárové elektrony. Tyto materiály jsou typicky vytvářeny za velmi vysokých teplot užitím metalurgických metod. Na rozdíl od klasických magnetických materiálů, molekulové magnety jsou anorganické nebo anorganicko/organické hybridní molekuly, které se skládají z kovů nebo organických radikálů obsahující spinové jednotky. Molekulové magnety vykazují superparamagnetické chování a hysterezi čistě molekulového původu. [33].

Molekulové magnety jsou novou třídou materiálů, které se vyvíjely v posledních pár letech. Byly získány syntetickými technikami oboru molekulové chemie. Molekulové magnety v některých případech odpovídají molekulárním mřížkám, v dalším případě to mohou být polymerní jednotky spojené koordinační vazbou. Obecně to jsou izolanty, jejichž stavební jednotky jsou složeny z magnetických částí. Jejich magnetické vlastnosti se využívají jako modely vyvinuté pro lokalizované elektrony, tzv. klasický supervýměnný mechanismus navržený Andersonem [40].

1.2.1 Trendy v molekulárních magnetických materiálech

Molekulární magnetismus určuje poměrně nedávnou a objevující se oblast výzkumu, která se zaměřuje na použití molekulárních přístupů k navrhování, vytváření a studování nových tříd magnetických materiálů, ve kterých mohou být vlastnosti laditelné na molekulární úrovni. V posledních dvou desetiletích se tato oblast rapidně vyvinula z návrhů nových

molekulárních magnetů. Magnetů, které mají vyšší kritické teploty, s rozvojem většího množství komplexních magnetických materiálů s jednou nebo více funkčními vlastnostmi (bistabilní magnetické materiály se spínacími vlastnostmi, nebo multifunkční materiály spojené s magnetismem a jinými vlastnostmi), slouží k výzkumu nanometrových magnetických molekul a dalších nanostruktur vykazujících kvantové efekty.

Aktuální trendy v této výzkumné oblasti můžeme rozdělit do tří hlavních tříd molekulárních materiálů:

- Multifunkční magnetické materiály
- Molekulární nanomagnety
- Nanostrukturní magnetické materiály

Multifunkční materiály

Multifunkční materiály jsou důležitým cílem v materiálovém výzkumu a v této oblasti přitahují velkou pozornost molekulární magnety, které vykazují technologicky důležité vlastnosti výhradně používané v anorganických materiálech složených z atomů (např. magnetické uspořádání, elektrická měrná vodivost, feroelektricitu). Rozsáhlou třídou magnetických materiálů tohoto typu jsou tzv. "spínací" magnetické materiály. Tyto molekulární materiály vykazují bistabilitu na molekulární úrovni a proto mohou být jejich magnetické vlastnosti ovlivnitelné vnějšími podněty jako je světlo, tlak a teplota. Modely spínacích materiálů jsou takzvané sloučeniny založené na křížení spinových stavů a magnety založené na Berlínské modři. Další třídou mohou být takové látky, které vykazují koexistenci dvou vlastností („dvoufunkční materiály“). Tyto materiály jsou hybridy složené z dvou molekulárních řetězců, kde každý řetězec má jiné fyzikální vlastnosti. Jsou důležité ve spintronice a nanoelektronice.

Molekulární nanomagnety

Molekulární nanomagnety jsou spojeny s objevem jednomolekulových magnetů (SMMs). Většina těchto molekulárních systémů jsou vícejaderné kovové komplexy složené z magnetických klastrů s výměnnou interakcí mezi ionty přechodných kovů a jádrem ligandových molekul, které vykazují superparamagnetické chování pod jejich blokovací teplotou v molekulárním měřítku. Tyto nanometrové materiály vykazují pomalou relaxaci magnetizace za nízké teploty s magnetickou hysterezí, nebo zajímavé kvantové efekty, čehož může být využito v aplikacích zahrnující vysokou hustotu záznamu dat. V oblasti molekulárních nanomagnetů dochází k prudkému rozvoji a přípravě nových

jednomolekulových magnetů, které mohou být využívány v medicíně jako kontrastní látky pro zobrazování v magnetické resonanci nebo v hypertermii pro léčbu nádorů. Mezi jednomolekulové magnety patří např. Mn12ac, který je popsán níže.

Nanostrukturní magnetické materiály

Nanostrukturní magnetické materiály zahrnují takové materiály, které mají nanometrové velikosti (nanočástice, nanotyčinky, tenké filmy, monovrstvy, nanoporézní materiály apod.). Příkladem těchto struktur mohou být superparamagnetické nanočástice. Mohou být využívány v řadě aplikací, díky jejich dobré zpracovatelnosti a zajímavým vlastnostem např. biokompatibilita. Dalším typem nanostruktuních materiálů mohou být magnetické multivrstvy jsou důležité ve spintronice [41].

1.2.2 Komplexy přechodných kovů s oxalátovým můstkujícím ligandem

Chemie kovových komplexů s oxalátovým můstkujícím ligandem přitahuje velký zájem anorganické chemie, protože oxalátový anion může spojovat dvě kovová centra do tzv. tetradentátního ligandu, a proto mohou být jednoduše získány homo- a hetero-bimetalické komplexy s oxalátovým můstkovým ligandem. Ve skutečnosti již bylo připraveno mnoho bi- [43–50], oligo- [51, 52] a polyjaderných [53, 54, 55] komplexů s oxalátovým můstkovým ligandem a jsou známé hlavně díky jejich schopnosti přenášet elektrické interakce mezi paramagnetickými centry vzdálené od sebe navzájem více než 5 Å [45]. Schopnost oxalátového (ox) anionu $(C_2O_4)^{2-}$ tvořit můstkové vazby mezi ionty přechodných kovů dovolila vytvářet rozsáhlé bimetalické řetězce komplexních sloučenin (2D), jejichž základní struktura $(cat)^+[M^{II}M^{III}(ox)_3]^-$ představuje nové molekulární materiály vykazující klasické fero- ($M^{III} = Cr^{III}$) nebo ferimagnetické ($M^{III} = Fe^{III}$) chování [56]. Magnetické interakce a magnetické chování ve sloučeninách typu $(cat)^+[M^{II}M^{III}(ox)_3]^-$ jsou silně závislé na charakteru kationtu $(cat)^+$ a také na kombinaci M^{II} a M^{III} kovových iontů [49]. H.-P. Jia a jeho kolegové syntetizovali $\{[Fe^{III}(salpn)]_2(C_2O_4)\}$, kde oxalátový anion, jako můstkový ligand, má schopnost zprostředkovávat magnetické interakce mezi dvěma Fe (III) centry. Mnoho komplexů založených na Schiffových bázích bylo syntetizováno a zkoumáno kvůli jejich širokým aplikacím v oblasti katalýzy, medicíny, fotochemie a magnetochemie [46].

Většina zatím prozkoumaných jednořetízkových molekulárních sloučenin využívá ve své struktuře modifikovaný oxalátový ligand $\text{Ox-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ox}$ začleňující dvě vzájemně spojené oxalátové jednotky a mající bimetalický charakter, který můžeme pozorovat např. v $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ox-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ox})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{R})_x]_n$, kde R je rozpouštědlo. Magnetické chování mezi teplotami 5 K a 300 K můžeme charakterizovat jako antiferomagnetickou vazbu mezi dvěma sousedními spiny (pro $S_{\text{Mn}} = 5/2$ a pro $S_{\text{Cu}} = 1/2$), zatímco pod teplotou 5 K můžeme pozorovat antiferomagnetické uspořádání zásluhou výměnné anizotropie. Tato sloučenina je příkladem heterometalické 1 D molekulární sloučeniny založené na oxalátovém ligandu. Všechny zkoumané sloučeniny tohoto typu vykazují za nízké teploty antiferomagnetické chování s T_{N} (Neélova teplota) mezi 1,8 a 5 K. Pouze sloučenina $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ox})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]_n$ včleňuje OH substituent mezi spojující linkery a vykazuje tak feromagnetické chování s $T_{\text{N}} = 4,6$ K. Výskyt obou, jak antiferomagnetického, tak feromagnetického chování je vysvětleno pomocí ligandy zprostředkovaných výměnných interakcí skrz vazbu kov-kov [56].

Další významnou oblastí, kde mohou klasické molekulární magnety poskytovat zajímavé vlastnosti, jsou multifunkční 3D materiály. Krásným příkladem takového materiálu je hybridní materiál [BEDT-TTF] $[\text{MnCr}(\text{ox})_3]$ (BEDT-TTF je bis (ethylendithio) tetrathiafulvaren), který má ve své struktuře koordinační vrstvu a organickou vrstvu. Organické vrstvy [BEDT-TTF]⁻ iontů jsou důležité z hlediska elektrické vodivosti, zatímco anorganické (koordinační) vrstvy udávají feromagnetické chování s Curieovou teplotou $T_{\text{C}} = 5,5$ K [56, 57]. 3D homo- a hetero- kovové oxalátové můstkové ligandy jsou příkladem supramolekulárních sloučenin, které mají rozsáhlá magnetická uspořádání. Magnetické studie oxalátového 3D- řetězce $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{Ox})_3] \text{ClO}_4$ poukazují na výskyt slabého feromagnetismu za nízké teploty ($T_{\text{C}} = 9$ K). Toto magnetické chování je přisuzováno spinovému sklánění magnetických momentů v chirálním 3D oxalátovém ligandu kobaltnatého (II) řetězce a poukazuje na to, že magnetické chování silně závisí na velikosti a magnetických vlastnostech tris-chelátového párového iontu [56].

1.2.3 Molekulární magnety na bázi organických sloučenin

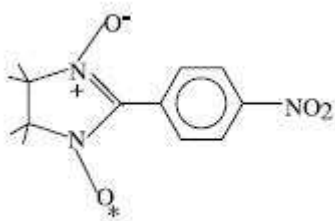
Historie molekulárních magnetů na bázi organických sloučenin sahá až do několika desetiletí. Nedávno však došlo k prudkému rozvoji v této oblasti a bylo objeveno množství

vysoko-teplotních organických feromagnetů [42, 58, 59, 60]. Paramagnetické molekuly jsou v organické chemii velmi vzácné, protože přítomnost nepárových elektronů v *s* a *p* orbitalech je důvodem nestability molekul, organických radikálů, které mají sklon samovolně vytvářet kovalentní vazbu s dalšími molekulami, které párují spiny. Poměrně stabilní třídou molekul jsou deriváty nitroxidu, tj. molekuly, ve kterých skupina NO (nitroso-) obsahuje jeden nepárový elektron v π -orbitalu a je stabilizovaná přítomností objemných skupin, které nedovolí dvěma molekulám spolu interagovat. To může být případ molekuly, ve které je NO skupina s nepárovým elektronem účinně chráněna od interakcí s dalšími molekulami dvěma silnými $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ terbutylovými skupinami [40].



Obr. 9: Molekula NO (nitroso-) s nepárovým elektronem s připojenými terbutylovými skupinami $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ [40].

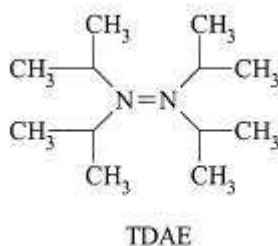
Nejznámějším organickým magnetem je β -krystalická fáze 4-nitrofenylnitronyl nitroxidu (4-NPNN), s chemickým vzorcem $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4$ (obr. 10), který patří mezi feromagnety s Curieovou teplotou pod $T_c = 0,6$ K [61]. Je to nekovový organický magnet obsahující pouze C, H, N, O prvky [62].



Obr. 10: Strukturální vzorec 4-NPNN (4- nitrofenylnitronyl nitroxidu) [56].

Molekula má jeden nepárový spin, který se vyskytuje na dvou NO skupinách, které jsou ekvivalentní. Reakcí silného organického donoru tetrakis(dimethylamino)ethylenu

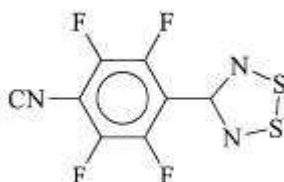
$C_2N_4(CH_3)_8$, TDAE, s fullerenem (C_{60}) vzniká feromagnetický materiál [TDAE][C_{60}] s relativně vysokou magnetickou odezvou 16,1 K [40, 63].



Obr. 11: Struktury TDAE (tetrakis(dimetylamino)ethylenu) [40].

Fulleren nemá vlastní magnetický moment. Pro získání magnetického momentu musí být elektron přenesen do fullerenu C_{60} z donorové molekuly. Dalším příkladem feromagnetu založeného na fullerenu je kobaltocenem dotovaný derivát, který má Curieovu teplotu 19 K [64].

Nejvyšší hodnota teploty uspořádání byla až dosud prokázána pro β -4'-kyanotetrafluorofenyldithiadiazolylu, volný radikál obsahující síru, který vykazuje feromagnetické chování při 35,5 K [61, 65].



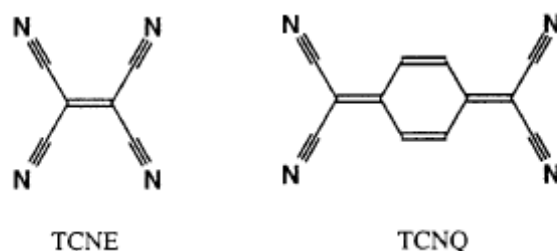
Obr. 12: Struktura β -4'-kyanotetrafluorofenyldithiadiazolyly [40].

Saturační magnetizace $1,5(1) \cdot 10^{-3} \mu_B \text{mol}^{-1}$ je menší než se očekává u feromagnetů a souvisí s vychýleným antiferomagnetismem [40].

1.2.4 Molekulární organo-kovové magnety

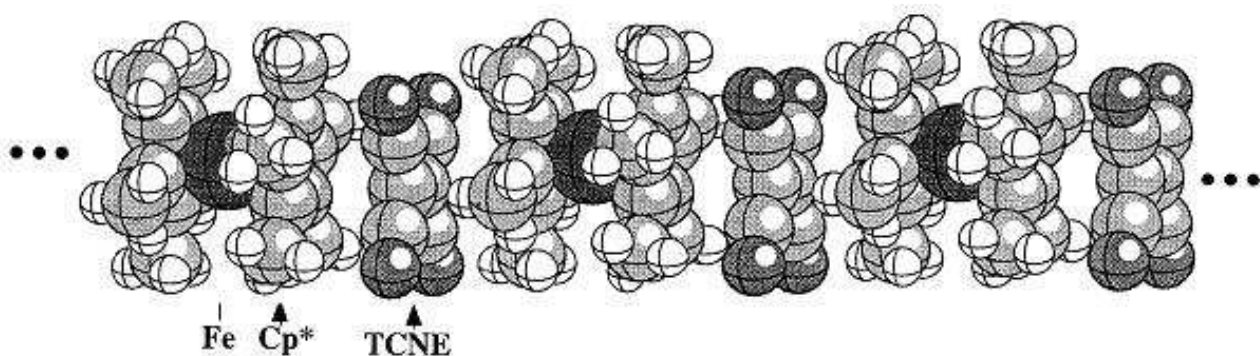
V této třídě materiálů jsou zahrnuty všechny systémy, které se skládají ze dvou různých typů stavebních částí, jeden je paramagnetické centrum-iont přechodného kovu, nebo iont

vzácných zemin a další je organický radikál. Jedním z nejznámějších organických radikálů je anion tetrakynoethylenu (TCNE⁻):

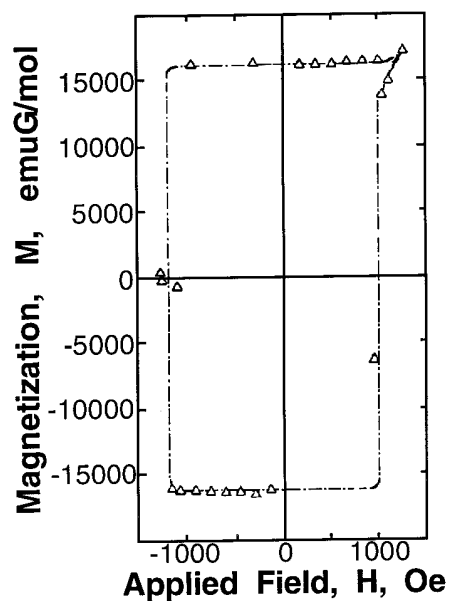


Obr. 13: Strukturní vzorce radikálů TCNE (tetrakynoethylen) a TCNQ (7,7,8,8,-tetrakyno-p-chinodimethan) [66].

První organo-kovový magnet $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]^+[\text{TCNE}]^-$ (Cp^* = pentamethylcyklopentadienid, TCNE = tetrakynoethylen) má nepárový elektron jak v p-, tak v d- orbitalech. Můžeme ho charakterizovat jako nula dimenzionální (0D) iontovou sůl rozpustnou v běžných organických rozpouštědlech. Jedná se o klasický feromagnet s $T_c = 4,8$ K. Závislost magnetizace jako funkce aplikovaného magnetického pole pro $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]^+[\text{TCNE}]^-$ vykazuje hysterezní smyčku s vysokým koercitivním polem 1000 G při 2 K a má $\cdots\text{D}^+\text{A}^-\text{D}^+\text{A}^-\cdots$ strukturální motiv (donor/akceptor, D/A), který můžeme vidět na obr. 10.

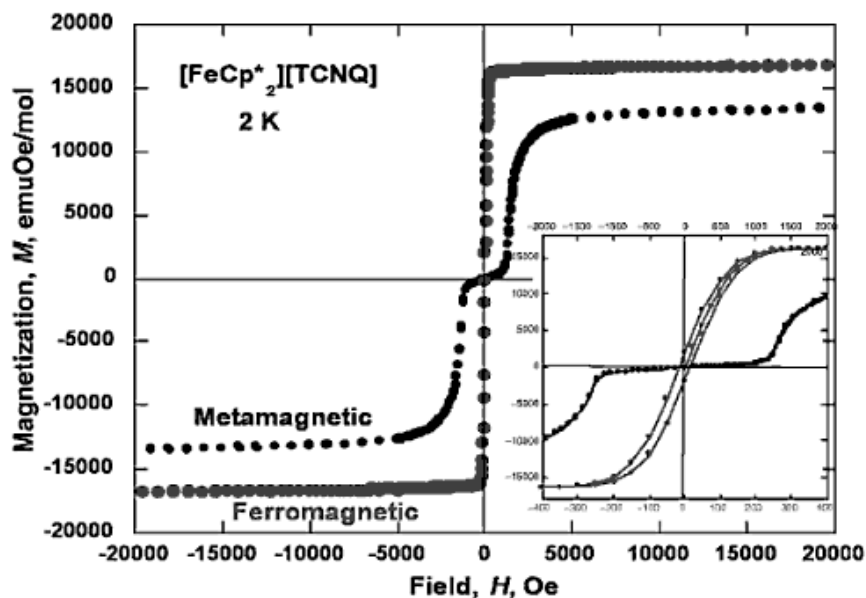


Obr. 14: Část paralelního řetězce $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]^+[\text{TCNE}]^-$, kde Cp^* = pentamethylcyklopentadienid a TCNE = tetrakynoethylen [66].



Obr. 15: Hysterezní smyčka $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]^+[\text{TCNE}]^-$ měřená při 2 K [66].

Příbuzná sůl $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]^+[\text{TCNQ}]^-$ (TCNQ = 7,7,8,8,-tetrakyno-p-chinodimethan) vytváří dvě modifikace, které se uspořádávají do magnetických stavů: metamagnetického s $T_c = 2,5$ K a kritickým magnetickým polem $H_c = 1,3$ kOe a feromagnetického s $T_c = 3,1$ K a koercitivním polem $H_{cr} = 50$ Oe.



Obr. 16: Magnetizační křivka pro metamagnetickou a feromagnetickou modifikaci $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]^+[\text{TCNQ}]^-$, kde TCNQ = 7,7,8,8,-tetrakyno-p-chinodimethan [66, 67].

Může docházet k výměně $Fe(III)$ za jiný kov a tím se buď sníží, nebo zvýší T_c . K nárůstu počtu nepárových elektronů z jednoho na dva dochází v magnetu $[Mn(Cp^*)_2]^+[TCNE]^-$ a tím i nárůstu T_c na 8,8 K. Počet nepárových elektronů se zvyšuje na tři v magnetickém materiálu $[Cr(Cp^*)_2]^+[TCNE]^-$. Feromagnetické uspořádání bylo nalezeno i pro sloučeninu $[M(Cp^*)_2][TCNQ]$, kde $M = Fe, Mn, Cr$ [68].

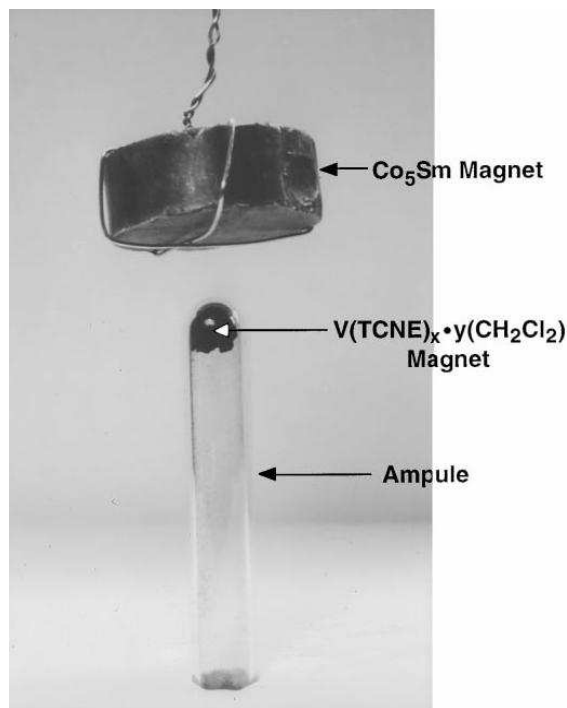
1.2.5 $M(TCNE)_x$ molekulární magnety s nepárovými elektrony

Některé molekulární magnety mají nepárové elektrony v p- a d- orbitalech, které mohou být spojeny skrze kovalentní vazbu a vytváří 1-, 2- a 3D strukturní materiály. Tyto materiály jsou ferimagnetické. Rozsáhlá 3D zesíťovaná struktura je navržena pro magnet připravený reakcí TCNE a $V(C_6H_6)_2$ nebo s $V(CO)_6$ [65]. Takto vytvořený materiál má složení $V(TCNE)_x \cdot yCH_2Cl_2$, kde $x \sim 2$ a $y \sim 1/2$ a je extrémně nerozpustný a reaktivní jak na vzduchu, tak i ve vodě. Sráží se ve formě amorfni pevné látky z jakéhokoliv rozpouštědla, a proto nemůže být adekvátně strukturně charakterizován, protože není známá krystalová struktura. Je spontánně magnetizován za pokojové teploty a jeho T_c je rovna 400 K. Díky této vysoké Curieově teplotě může být využíván jako magnetický štít [25, 69, 70].



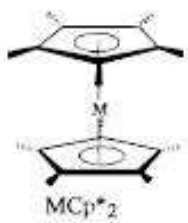
Obr. 17: Ilustrace molekulárního magnetu $V(TCNE)_x \cdot y(CH_2Cl_2)$ jako efektivní magnetický štít za pokojové teploty: tyčinky měkkého železa jsou přitahovány k permanentnímu magnetu a po vložení tablety $V(TCNE)_x \cdot y(CH_2Cl_2)$ mezi Co_5Sm magnet a měkké železné tyčinky dochází k magnetickému stínění, kdy tyčinky už nejsou přitahovány a visí volně dolů [70].

Silné magnetické chování je známé u práškového $V(\text{TCNE})_x \cdot y\text{CH}_2\text{Cl}_2$, který bývá přitahován k permanentnímu magnetu za pokojové teploty a z toho důvodu je prvním příkladem organického materiálu s kritickou teplotou překračující pokojovou teplotu.



Obr. 18: Práškový vzorek $V(\text{TCNE})_x \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ magnetu, který je přitahován permanentním magnetem Co_5Sm [66].

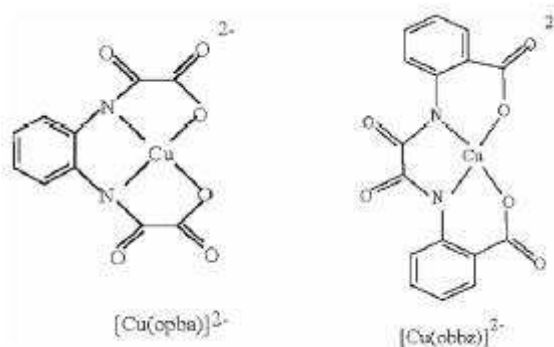
Spiny v d orbitalech se můžou antiferomagneticky párovat s $[\text{TCNE}]^-$ p orbitálním spinem. $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP}]^+[\text{TCNE}]^-$ (TPP je meso-tetrafenylporfirin) je složený ze střídajících se vazeb 4-spinovou $[\text{MnTPP}]^+$ a 1-spinovou $[\text{TCNE}]^-$ můstkovou vazbou Mn^{II} pozice. Je ferimagnetický s $T_c = 16 \text{ K}$ a vykazuje hysterezi. Tento materiál je prototypem metalomakrocyclických koordinačních polymerů vykazující zajímavé magnetické vlastnosti [65]. Další třída organo-kovových TCNE⁻ derivátů může být poskytována $\text{M}(\text{Cp}^*)_2(\text{TCNE})$ magnetem, $\text{M}(\text{Cp}^*)_2^+$, kde Cp^* = pentamethylcyklopentadienid a $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}$. Deriváty železa vykazují klasický feromagnetismus za teploty 4,2 K [40].



Obr. 19: Strukturální schéma $M(\text{Cp}^*)_2$, kde Cp^* = pentamethylcyklopentadienid a $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}$ [40].

1.2.6 Ferimagnetické stavební prvky

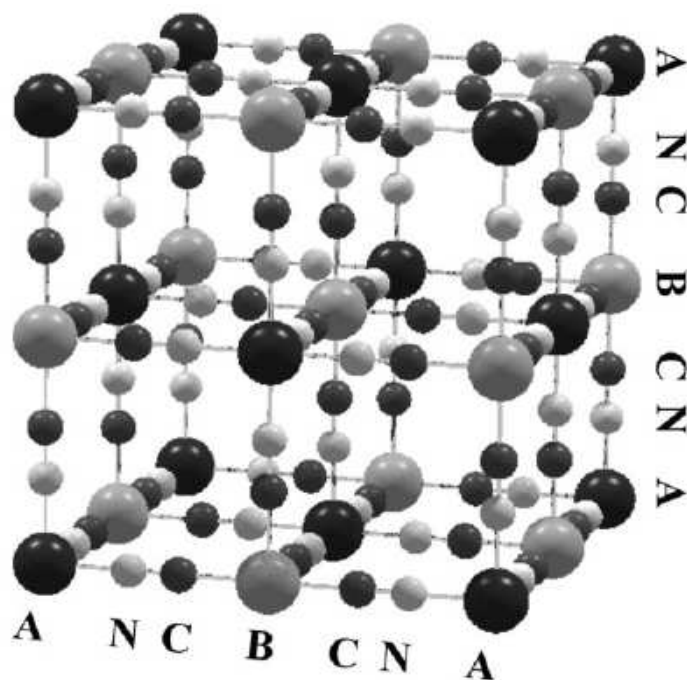
Efektivní strategie, propagovaná O. Kahnem, k vytváření molekulárních magnetů, je založena na použití ferimagnetické vazby obsahující střídající se spiny rozdílné velikosti, $S_A \neq S_B$, a jejich sestavování touto cestou vede k rozsáhlému magnetickému stavu v mřížce [70]. S_A znamená vysoký spin a S_B malý spin ve dvou různých spinových nosičích, A a B, jako jsou Mn^{II} ionty ($S=5/2$) a Cu^{II} ionty ($S=1/2$), eventuelně, ve stejných molekulárních prekurzorech. Vysoký počet molekulárních (fero)ferimagnetů bylo nelezeno s využitím toho, že nosiči spinů mohou být dva různé kovové ionty [32, 71] nebo kovový iont a organický radikál [72] nacházející se mezi ligandy, které slouží jako efektivní výměnné cesty. Heterobimetalické třídy, ve kterých jsou dva různé kovové ionty přemostěné rozsáhlými bisbidentátními ligandy jako je např. oxamato [32], oxamido [70] nebo oxalato [71], poskytují rozdílné spinové topologie. Využitím těchto principů, skupina O. Kahna syntetizovala několik $\text{Mn}(\text{II})\text{Cu}(\text{II})$ molekulárních magnetů, ve kterých jsou ferimagnetické interakce propagované skrz bisbidentátní ligandy, viz. $\text{MnCu}(\text{opba}) \cdot 0,7\text{DMSO}$, které syntetizovaly reakcí $\text{Cu}(\text{II})$ prekursorem $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, kde opba znamená ortho-fenylenbis(oxamát) s dvojmocným iontem $\text{Mn}(\text{II})$ ve stechiometrickém poměru 1:1. Tato sloučenina je amorfní magnet se spontánní magnetizací pod $T_c = 6,5 \text{ K}$. Sloučenina $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ získaná polymerizací feromagnetických molekulárních prekurzorových jednotek připravena reakcí dianiontu mědi $[\text{Cu}(\text{obbz})]^{2-}$, kde obbz je ligand oxamido bis(benzoát) s $\text{Mn}(\text{II})$ ionty, vykazuje maximum při 44 K. Postupně byly také syntetizovány užitím prekurzoru $[\text{Cu}(\text{obbz})]^{2-}$ $\text{Ni}(\text{II})$ -, $\text{Fe}(\text{II})$ - a $\text{Co}(\text{II})$ - bimetalické řetízkové sloučeniny.



Obr. 20: Strukturní vzorce prekurzorů mědi $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ a $[\text{Cu}(\text{obbz})]^{2-}$, kde *opba* znamená ortho-fenylenbis(oxamát) a *obbz* znamená oxamido bis(benzoát) [61].

1.2.7 Polykyanometaláty

Jedinečná vlastnost molekulárních magnetů je, že jsou obvykle slabě zbarvené na rozdíl od neprůhledných klasických magnetů. Cílem je navrhovat molekulární feromagnetny o nízké hustotě, které jsou průhledné a mají vysokou Curieovu teplotu. Byly zaznamenány i fotomagnetické spínače v molekulárních magnetech zvláště u takových látek, kde se vyskytuje oktaedrický prekurzor $[\text{B}(\text{CN})_6]^{n-}$ jako molekulární stavební jednotka, kde B je většinou přechodný kov první řady periodické tabulky prvků [61]. Většina kovových hexakyanometalátů má plošně centrovanou (fcc) kubickou strukturu a jsou obdobou dobře známé soli Berlínské modři $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ se spojením $\text{A} \leftarrow \text{C} \equiv \text{N} \rightarrow \text{B}$, kde A je Fe^{III} a B je Fe^{II} . Tyto systémy mají základní strukturu $\text{C}_y\text{A}^{\text{III}}[\text{B}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kde C je jednomocný zásaditý ion ($\text{C} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) a $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ a $\text{B} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ jsou ionty přechodných kovů. Obecně je B koordinovaný vedle šesti uhlíkových atomů CN^- iontu a A je uspořádané vedle šesti dusíkových atomů tohoto iontu jak můžeme vidět na obr. 21.

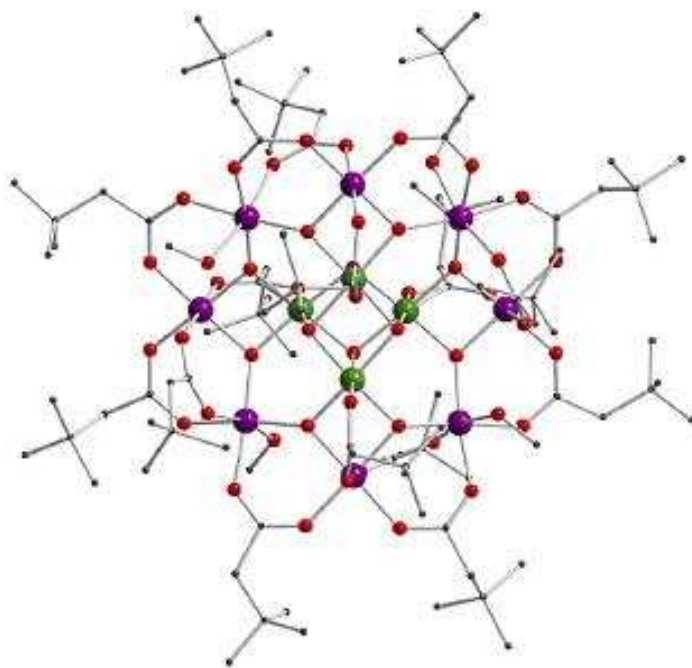


Obr. 21: Plošně centrovaná kubická (FCC) struktura analogů Berlínské modři $A[B(CN)_6]_z \cdot nH_2O$. Atomy vodíku a kyslíku zde nejsou vykresleny [40, 61, 65].

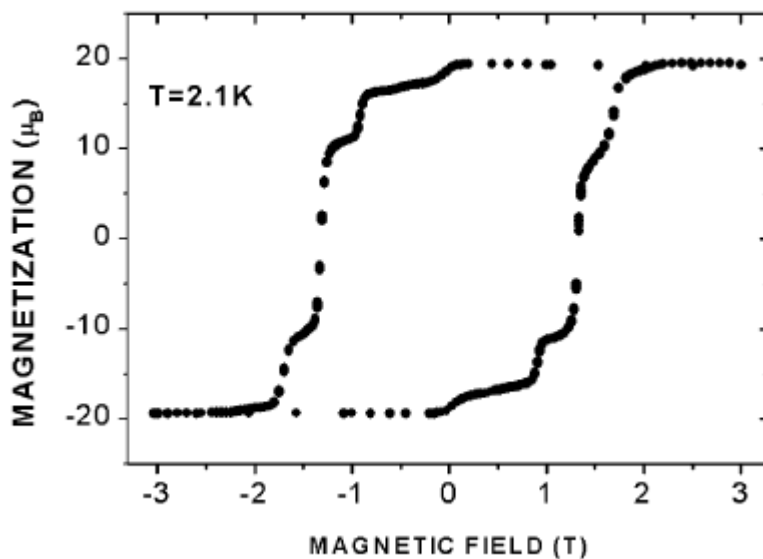
Nejzajímavější nestechiometrickou sloučeninou v literatuře je molekulární 3D magnet tohoto vzorce: $V^{II}_{0.42}V^{III}_{0.58}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.86} \cdot 2.8H_2O$ jehož magnetické chování je podobné klasickému feromagnetismu za pokojové teploty 310 K [73]. V^{II} kovové ionty jsou částečně oxidovány na V^{III} , ale všechny přítomné kovové ionty (V^{II} , V^{III} a Cr^{III}) mají stejnou symetrii. Interakce mezi $V^{II}-Cr^{III}$ a $V^{III}-Cr^{III}$ jsou antiferomagnetické, ale celkové magnetické chování vykazuje ferimagnetismus s velmi vysokou kritickou teplotou [56]. Verdager a jeho kolegové reprezentovali ferimagnetický magnet $CsMn^{II}[Cr^{III}(CN)_6]$, jehož T_c je 90 K [74].

1.2.8 Jednomolekulové magnety – molekulární clustery

Syntetické postupy v molekulárních magnetech v poslední době vedly k vývoji jednomolekulových magnetů „single molecule magnets“ (SMMs). V roce 1993 byl objeven první jednomolekulový magnet $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O \cdot 2CH_3COOH$ (Mn12ac) [40, 61, 75].



Obr. 22: Struktura $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (Mn12ac), kde zelené atomy znázorňují Mn^{IV} ionty, fialové jsou Mn^{III} ionty, červené jsou kyslíkové a šedé uhlíkové ionty [76].



Obr. 23: Magnetická hysterezní křivka pro Mn12ac měřená při teplotě 2,1 K [77].

Krystalizuje v tetragonální prostorové grupě a cluster Mn12ac má symetrii S_4 . Skládá se z osmi manganitých (III) ($S = 2$) a čtyř manganičitých (IV) ($S = 3/2$) iontů, které jsou antiferomagneticky spojeny do základního spinového stavu $S = 10$ a vykazuje hysterezi s kvatovým efektem. Krátce po objevu magnetických vlastností Mn12ac byl objeven další molekulární cluster s podobným chováním. Je to kation s osmi ionty železa (III) a $S = 5/2$. $[\text{Fe}_8(\text{tacn})_6\text{O}_2(\text{OH})_{12}]^{8+}$ se označuje jako Fe8 a tacn znamená 1,4,7-triazacyklonan [75].

1.2.9 Aplikace molekulárních magnetů

S dosažením hodnot kritických teplot přesahujících pokojovou teplotu se aplikace molekulárních magnetů zdá být velice významnou. Kritických teplot přesahující pokojovou teplotu bylo již dosaženo pro molekulární magnet $\text{V}(\text{TCNE})_x \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$, jehož kritická teplota dosahuje $T_c \leq 400$ K [78] a pro magnety skupiny Berlínské modři $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, pro které je $T_c \leq 376$ K a dokonce i tenké filmy magnetů za pokojové teploty $\text{V}(\text{TCNE})_x$, byly vytvořeny nízkoteplotní metodou chemické depozice vodní parou [79]. Využití v indukčních cívkách (tj. hlavní materiály v transformátorech), které vedou magnetické pole a jsou vhodné v magnetickém stínění nízkofrekvenčních magnetických polí bylo také demonstrováno [25]. Další možnou aplikací molekulárních magnetů je rostoucí hustota dat pro ukládání dat do paměti zarovnávaním magnetických momentů svisle na plochu základních magnetických disků. Poměrně vysoké koercitivní pole bylo zaznamenáno pro $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNE}]$ (1 kOe), $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Cu}(\text{obpa})]_3$ (24 kOe) a $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$ s koercitivním polem 59 kOe a tyto materiály mohou být využity v aplikacích vyžadující tvrdé magnety. Eventuelně mohou být také výhodné optické disky závislé na magneto-optickém efektu tvořené z dalších molekulárních magnetů [25]. Vedle využití molekulárních magnetů v magnetickém a magneto-optickém zaznamenávání dat do paměti se mohou objevit nové magnetické jevy a mechanismy. Byly objeveny transparentní, fotoindukované a elektrochemicky indukované magnety [80]. Potenciálně zajímavé materiály zahrnují tekuté magnety, nové koloidní disperse vysoce magnetických materiálů (např. „ferofluidy“ a magnetické barvy), vrstevnaté (2D) Langmuir-Blodgettovy tenké filmy a multivrstevnaté magnety. Tyto materiály mohou být důležité v aplikacích jako magnetostrikční senzory, mikrovlnné materiály nebo měkké magnetické materiály s nízkým koercitivním polem pro využití v motorech, generátorech

a transformátorech. Zásadou jejich biokompatibility mohou být využívány v některých zajímavých aplikacích např. v magnetickém zobrazování metodou magnetické resonance (MRI) a jako snímače v medicínských implantátech [25].

1.3 Magnetické nanočástice oxidů železa

Magnetické nanočástice (magNPs) budí stále rostoucí zájem jak v oblasti zahrnující magnetické tekutiny (ferofluidy), katalýzu, biotechnologie, zobrazování magnetickou resonancí, paměťová záznamová média a další, tak i v potenciálních medicínských aplikacích (jako nosiče léčiv, kontrastní látky pro zobrazování v magnetické nukleární rezonanci, při magnetické hypertermii a další). Mezi nejběžnější a nejznámější magnetické nanočástice oxidů železa patří magnetit (Fe_3O_4) a maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

1.3.1 Magnetit

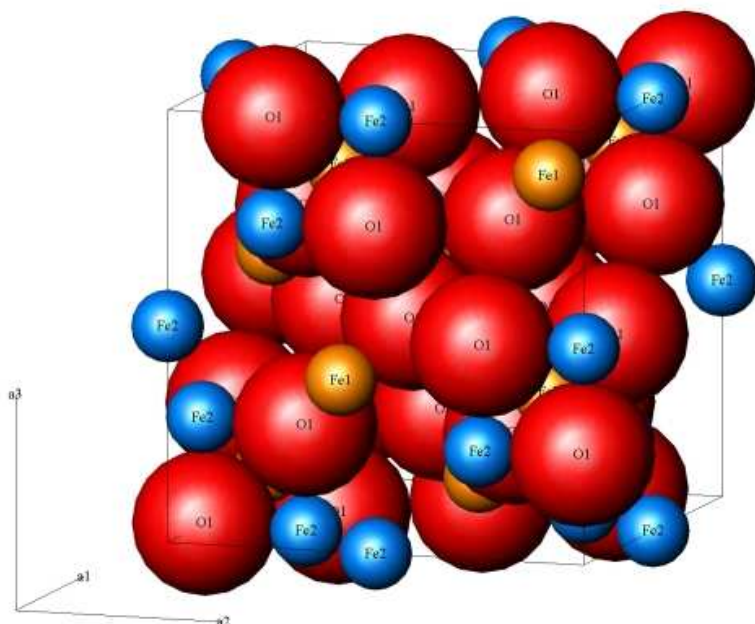
Magnetit je ferimagnetický minerál. Je nejdůležitější a nejrozšířenější železnou rudou. Je součástí téměř všech bazických vyvřelých hornin, ve kterých se vyskytuje v podobě jemných částíček. Je to minerál, který vykazuje silný magnetismus.

Základní detaily struktury magnetitu byly objeveny v roce 1915 [81]. Struktura magnetitu (oxid železnato-železitý) z krystalografického hlediska je spinelová se dvěma krystalograficky neekvivalentními pozicemi (oktaedrické a tetraedrické pozice) a má plošně centrovanou kubickou strukturu. Prostorová grupa magnetitu je $Fd\bar{3}m$. Magnetit se liší od většiny oxidů železa tím, že obsahuje oba jak dvojmocné, tak trojmocné ionty atomu železa. Stechiometrický vzorec magnetitu můžeme zapsat ve tvaru $\text{Y}[\text{XY}]\text{O}_4$, kde $\text{X} = \text{Fe}^{\text{II}}$, $\text{Y} = \text{Fe}^{\text{III}}$ a závorky $[\]$ označují oktaedrické pozice. V magnetitu se nachází 16 oktaedrických pozic obsazených osmi trojmocnými ionty železa a osmi dvojmocnými ionty železa a 8 tetraedrických pozic obsazených pouze trojmocnými ionty železa. Magnetit je často nestechiometrický z důvodu nedostatku kationtů Fe^{III} v podmřížce. Ve stochiometrickém magnetitu je poměr $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}} = 1/2$. Dvojmocné ionty železa mohou být částečně nebo celkově nahrazeny jinými dvojmocnými ionty (např. Mn^{II} a Zn^{II}).

Za pokojové teploty je magnetit ferimagnetický a hodnota jeho Curieovy teploty je 850 K. Nad Curieovou teplotou je magnetit paramagnetický, avšak pod touto teplotou přechází do magneticky uspořádaného feromagnetického stavu. Magnetit je také

charakterizován Verweyovou teplotou ($T_V \approx 120$ K), která znázorňuje přechod z elektricky vodivého stavu do izolantu. Nad Verweyovou teplotou se chová magnetit jako vodič, zatímco pod T_V se chová jako izolant z důvodu prudkého poklesu vodivosti. Verweyův přechod je spojován s vodivostí magnetitu a náleží tedy jen strukturnímu, nikoli magnetickému stavu. Nad T_V vykazují oktaedrické pozice tzv. efektivní valenci $Fe^{2.5+}$ z důvodu přeskakujících elektronů mezi dvěma stavy iontů železa v oktaedrických pozicích. Nad Verweyovou teplotou vykazuje magnetit kubickou magnetokrystalovou anizotropii, pod T_V pak dochází ke změně krystalové struktury z kubické na mono- nebo triklinickou strukturu a změní se také směr snadné osy magnetizace.

Částice magnetitu o velikosti 8 nm jsou za pokojové teploty superparamagnetické s ohledem na charakteristickou dobu ($\tau_m = 10-100$ s) experimentální techniky z pohledu magnetizačních měření. Margulies a jeho kolegové zjistili, že magnetické vlastnosti nanočástic magnetitu jsou silně závislé na změnách v krystalové morfologii [13]. Krystalová morfologie ovlivňuje koercitivitu v tomto pořadí: koule < krychle < oktaedrické uspořádání v souladu s rostoucím počtem magnetických os v této řadě tvarů.

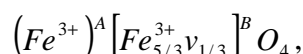


Obr. 24: Schematické znázornění struktury magnetitu Fe_3O_4 s oktaedrickými pozicemi Fe^{II} a Fe^{III} (Fe_2) a tetraedrickými pozicemi iontů Fe^{III} (Fe_1), červené molekuly jsou molekuly kyslíku [82].

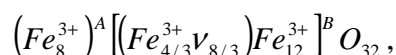
1.3.2 Maghemit

Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), tmavě červeno-hnědý magnetický materiál, je v širokém měřítku používán v mnoha aplikacích, jako jsou např. magnetické pigmenty, v záznamových a informačních médiích, v katalýze, v oblasti magnetických tekutin, antikoročních ochranných nátěrů, plynových senzorů či magneto-optických zařízení. Vysoký aplikační potenciál maghemitu je spojený se specifickými magnetickými vlastnostmi jeho nanočástic včetně superparamagnetismu.

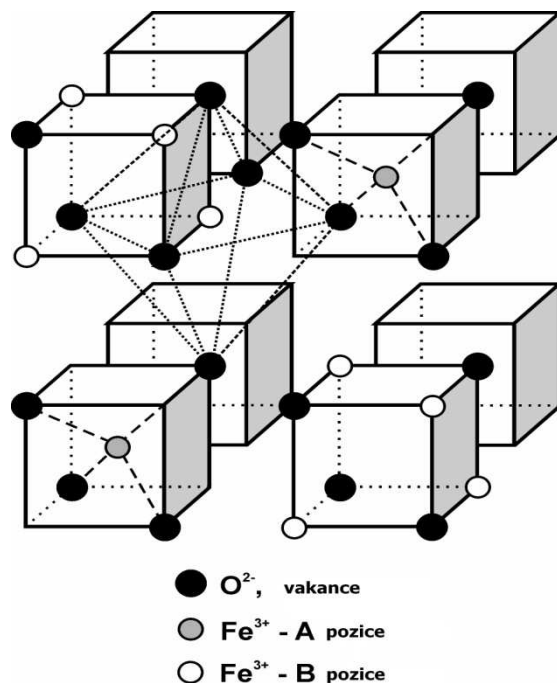
Maghemit je obvykle charakterizován kubickou inverzní spinelovou strukturou s vakancemi v oktaedrických pozicích, ve které jsou trojmocné ionty atomu železa rozděleny na tetraedrické a oktaedrické pozice. Jeho mřížková konstanta, a , je v rozmezí od 8,33 Å do 8,38 Å. Stechiometrické vyjádření maghemitu může být popsáno jako



nebo ekvivalentně jako



kde () značí tetraedrické pozice (A-pozice), [] charakterizují oktaedrické pozice (B-pozice) a ν označuje vakance kationů [6].



Obr. 25: Schematické znázornění struktury maghemitu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [6].

Spinelová struktura maghemitu je podobná se strukturou magnetitu (Fe_3O_4), což způsobuje obtíže v rozeznávání těchto látek, zvláště když je analyzujeme rentgenovou difrakcí. Metodou Mössbauerovy spektroskopie lze od sebe tyto látky odlišit, neboť dokáže rozlišit mezi dvojmocnými ionty železa a trojmocnými ionty železa.

Maghemit je za pokojové teploty kolineární feromagnetický materiál, je nestálý za vysokých teplot a s časem ztrácí susceptibilitu. Může být však dopovaný jinými kovovými ionty, například čtyřmocnými ionty cínu může být stabilizován jeho rozklad na hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) za zvýšené teploty [83]. Curieovu teplotu maghemitu nelze přímo změřit, neboť dochází k nevratné transformaci maghemitu na hematit při teplotě přibližně $400\text{ }^\circ\text{C}$ a tím i k rapidnímu snížení magnetizace. Curieova teplota se proto pohybuje v rozmezí hodnot $820\text{--}986\text{ K}$ [81]. Částice maghemitu menší než 10 nm jsou za pokojové teploty superparamagnetické [83]. Významnou měrou se na vlivu magnetických vlastností nanočástic oxidů železa také podílí povrchové jevy, které jsou způsobeny zvýšením počtu atomů na povrchu nanočástic a rozpadem krystalové symetrie na povrchu nanočástic. Toto chování vede ke zvýšení tzv. povrchové anizotropie, spinovému neuspořádání a zeslabení výměnných interakcí mezi magnetickými momenty atomů na povrchu nanočástic.

1.3.3 Syntéza magnetických nanočástic oxidů železa

Metody v plynné fázi

Metody v plynné fázi jsou závislé na tepelném rozkladu (pyrolýze), redukci, hydrolýze, oxidaci nebo jiné reakci potřebné k vysrážení pevného produktu z plynné fáze. Při chemické dekompozici z plynné fáze (CVD) jsou páry nosného plynu s prekurzory dodávány do systému nepřetržitě do reakční komory ve vakuu za vysokých teplot ($> 900\text{ }^\circ\text{C}$) [84]. CVD reakce probíhají ve vyhřívaných reakčních komorách, kde produkty reakce jsou následně clustery nebo nanočástice.

Další metodou v plynné fázi může být laserová pyrolýza organokovových prekurzorů [85], která je založena na rezonanční interakci mezi fotony laseru a alespoň jedné plynné látky, reaktantu nebo senzibilizátoru. Metoda spočívá v zahřívání proudící směsi plynů s konstantní vlnovou délkou CO_2 laseru, čímž dojde k nastartování průběhu reakce a jejímu kontinuálnímu průběhu do té doby, než dosáhneme v reakční zóně kritické

koncentraci jader a dojde k homogenní nukleaci částic. Touto metodou můžeme získat dobře krystalické nanočástice oxidů železa, maghemit a magnetit [86].

Metody v kapalně fázi

Metody v kapalně fázi jsou obecně velmi levné metody, které nabízejí lepší výnosnost produktů, jakož i snadnou povrchovou úpravu látek [2]. Většina nanočástic, které již byly těmito metodami získány, byly připraveny koprecipitací z vodných roztoků, mohou být použity i jiné roztoky. Vysoce monodisperzní a monokrystalické nanočástice oxidů železa mohou být získány tepelným rozkladem organokovových prekurzorů v organických rozpouštědlech obsahujících stabilizující povrchově aktivní látky (surfaktanty), jako je olejová kyselina [87], nebo stearová kyselina [2].

Mezi další významné metody přípravy nanočástic oxidů železa patří vysokotlaké hydrotermální metody, dvoufázové metody (olej/voda), sol-gel metody, fyzikální metody a další [13].

1.3.4 Aplikace magnetických nanočástic oxidů železa

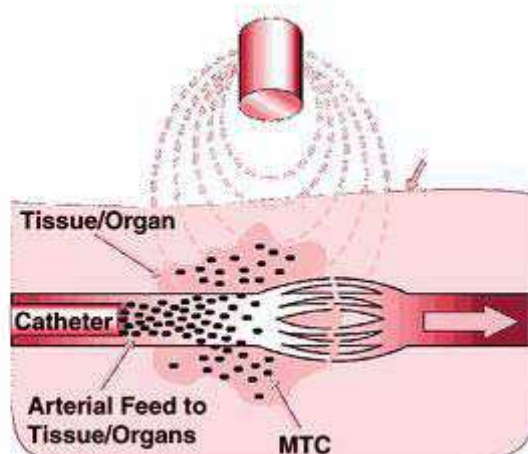
Magnetické vlastnosti oxidů železa jsou využívány v široké škále aplikací zahrnující např. antikorozi ochranné magnetické barvy, magnetická záznamová média, katalyzátory, ferrofluidy [10], kontrastní látky pro zobrazování magnetickou resonancí (MRI) a terapeutické látky pro léčbu rakoviny a jiné. Tyto aplikace vyžadují od nanomateriálů specifické vlastnosti, jako je velikost, tvar, povrchové charakteristiky a magnetické vlastnosti.

Záznamová a informační média vyžadují velice stabilní částice, jejichž magnetický stav není ovlivněný magnetickými fluktuacemi [17]. Pro optimální výkon v záznamu by měli vykazovat vysokou hodnotu jak koercitivity, tak i remanence, měly by být rovnoměrně členité a odolné vůči korozi, tření a teplotním změnám [88]. Maghemit je vhodným kandidátem v nahrávání a ukládání dat do paměti v důsledku jeho chemické a fyzikální stability [89]. Je často dopovaný nebo potahovaný 1-5 % kobaltem za účelem zlepšení jeho koercitivity a kapacity paměti. Potahované nanočástice mají větší tepelnou stabilitu, než jejich dopované protějšky. Proto byly kobaltem modifikované maghemitové částice převažujícími materiály s využitím ve videopáscích, magnetofonových páscích a magnetických discích [80, 89].

Významnou aplikací magnetických nanočástic jsou magnetické „tekutiny“ neboli ferrofluidy. Ferrofluidy jsou koloidní suspenze magnetických částic (Fe_3O_4 nebo Fe_2O_3) tvořící zmagnetované kapaliny, které zůstávají tekuté i v silném magnetickém poli a nachází široké uplatnění v různých aplikacích. V důsledku jejich složení mají unikátní kombinaci tekutosti a schopnosti interagovat s magnetickým polem [1, 90, 91]. Ferrofluidy vykazují vysoký stupeň koloidní stability v gradientu magnetického pole a mají užitečné vlastnosti např. v optických spínačích a laditelných difrakčních mřížkách. V současné době se hojně využívají v počítačových diskových jednotkách [80].

Magnetické nanočástice nabízejí řadu zajímavých možností v medicíně. Díky jejich kontrolovatelné velikosti částic v řádu několika nanometrů až po desítky nanometrů mohou být srovnatelné nebo menší, což do velikosti např. s viry (20-450 nm), proteiny (5-50 nm) nebo s geny (2 nm široké a 10-100 nm dlouhé). Díky této vlastnosti mohou být potahovány biologickými molekulami, mohou interagovat, nebo být navázány na buňky v těle a transportovány do cílené oblasti.

Magnetickými nanočásticemi můžeme manipulovat pomocí vnějšího magnetického pole. Toto působení na dálku v kombinaci se skutečnou pronikavostí magnetických polí do lidských tkání umožňuje řadu aplikací zahrnujících transport a ukotvení magnetických nanočástic nebo magneticky značených biologických látek. Tímto způsobem mohou být do vhodné biosubstancie (jako jsou kancerostatické látky) cíleně zavedeny do vybraných oblastí těla včetně nádorů.



Obr. 26: Cílený transport léčiv s využitím MTCs. MTCs jsou kompozity elementárního železa a aktivovaného uhlíku s protirakovinotvorným léčivem absorbovaným uvnitř. MTCs

jsou transportovány do žíly pomocí katetru na požadované místo pomocí vnějšího magnetického pole. Magnetické pole lokalizuje částice a zadrží je na cíleném místě, kde může docházet k navázání částic do okolní tkáně [92].

Použití magnetických nanočástic hraje důležitou roli také ve výzkumu imunologického stanovení [93]. Tyto aplikace vyžadují částice, které vykazují superparamagnetické chování za pokojové teploty. Biologické aplikace a lékařské diagnózy, vyžadují stabilní magnetické částice ve vodě v neutrálním pH a fyziologických podmínkách [2, 17]. Magnetit a maghemit jsou nejčastěji používanými materiály pro medicínské aplikace [2] díky jejich biokompatibilitě a nízké toxicitě v lidském těle [16, 17]. Hlavní oblast aplikací je oblast bioanalýz, kde jsou využívány magnetické vlastnosti *in vitro* k zacházení magnetických nanočástic v magnetickém poli [2].

Magnetické nanočástice byly použity *in vivo* jako kontrastní látky v zobrazování metodou magnetické resonance (MRI) pro molekulární a buněčné zobrazování [1, 3, 16, 18, 19]. Superparamagnetický magnetit je využíván jako základ těchto látek, které rozlišují zdravou nebo nemocnou tkáň. Superparamagnetické nanočástice jsou často potahovány polysacharidovou vrstvou pro jejich koloidní stabilitu [94]. Magnetické nanočástice potahované organickými polymery jsou používány ke zlepšení jejich chemické stability, disperzability a funkcionality [16].

Také může docházet k přenosu energie (tepla) z vnějšího magnetického pole na magnetickou nanočástici a tím dochází k zahřátí takovéto částice. To pak vede k jejich využití jako přenašeči v hypertermii [1, 17, 18, 19, 93], kdy doručují vysoké množství tepelné energie do cílových buněk a dochází k tepelné destrukci nádorových buněk zahřátím tkáně kolem 41-45 °C [13].

Magnetit může být využíván v řadě průmyslově důležitých reakcí [8!] zahrnující např. syntézu NH₃ (Haber-Boschova syntéza) nebo odsíření zemního plynu. Také může být využíván jako polovodič a může katalyzovat oxidačně-redukční reakce [95]. Všechny formy magnetických oxidů železa jsou obvykle využívány jako syntetické pigmenty v barvách, keramice a porcelánu. Superparamagnetické nanočástice magnetitu mohou být použity v metalografii pro detekci kazů v motorech [81].

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Chemikálie

- Acetonitril, CH_3CN , (99,5 %, Lach-Ner)
- Acetylacetonát železitý, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, (99,9 %, Sigma Aldrich)
- Dihydrát kyseliny šťavelové, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (Spolana, a.s.)
- Tetrahydrát šťavelanu železitého, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (Sigma Aldrich)
- Chloroform, CHCl_3 (99,5 %, Penta)
- $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{ox})_2\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – vzorek dodán katedrou anorganické chemie, PřF UP v Olomouci

2.2 Přístroje a techniky

- Transmisní elektronový mikroskop JEM 2010 (JEOL), vysoko-kontrastní typ (HC) byl využit k získání velikostních a morfologických vlastností studovaných látek. Bylo použito urychlovacího napětí od 80 do 200 kV a zvětšení 50 – 1.500.000krát. Jako emitore záření byl využit LaB_6 .
- SEM snímky byly získány ze skenovacího elektronového mikroskopu SU6600 (Hitachi) také pro velikostní a morfologickou charakterizaci. Urychlovací napětí bylo od 0,5 do 30 kV při zvětšení 10-600.000krát. Snímky byly získány v detekčním módu sekundárních elektronů (SE). Jako emitore záření byl použit Schottkyho ZrO/V .
- Simultánní termogravimetrická (TG) a kalorimetrická (DSC) analýza, simultánní termický analyzátor STA 449 C Jupiter (Netzsch) byl využit ke stanovení termické stability studovaných látek. Vzorky byly měřeny v oxidativní atmosféře v teplotním rozsahu do 1650 °C intervalu teplotním nárůstem 5 °C za minutu.
- Práškový difraktometr X'Pert PRO MPD s Co-K_α zářením byl použit pro stanovení fázového složení vzorků, k pořizování kvalitativních i kvantitativních difrakčních záznamů z práškových materiálů. Fázové

složení vzorků bylo vyhodnocováno pomocí X'PERT HighScorePlus souborem programů ([®]PANalytical) a databází JCPDS PDF-4.

- Automatický elementární analyzátor Fisons Instruments EA-1108 byl využit ke standardnímu stanovení obsahu *C*, *H*, *N*, *S* ve studovaných látkách.
- Mössbauerova spektroskopie za pokojové teploty byla měřena na spektrometru s ⁵⁷Co (Rh) radioaktivním zdrojem v režimu konstantního zrychlení. Kryomagnetický systém (Oxford Instruments) umožňuje pořizovat spektra v teplotním intervalu 1,5 až 300 K v magnetickém poli až 10 T. Hodnoty isomerního posunu jsou kalibrovány vůči hodnotám kovového α -Fe za pokojové teploty. Mössbauerovská spektra byly fitována pomocí Moss Winn 3.0i xp programu.
- SQUID magnetometr model MPMS XL-7 od firmy Quantum Design byl využit pro magnetická měření. Měří magnetizaci v teplotním intervalu 1.9 K až do 400 K v magnetickém poli až do 7 T. Magnetizační křivky měřené při chlazení v nenulovém magnetickém poli (FC) a po vychlazení látky v nulovém magnetickém poli (ZFC) byly zaznamenány při zahřívání vzorků v teplotním rozsahu od 2 do 300 K a ve vnějším magnetickém poli 100 a 1000 Oe.

2.3 Syntéza nanočástic magnetitu Fe₃O₄

Vzorek magnetitu označen jako FDHK 7 byl připraven v trubkové poloprovozní peci Linn FDHK-3-150/750/100. Výchozím materiálem byl přírodní ferrihydrit z lokality Oslavany, ten byl žíhán při teplotě 650 °C ve vodíkové atmosféře po dobu cca 1 hodiny.

2.4 Syntéza dvojjaderné komplexní sloučeniny [(acac)₂Fe(μ -ox)Fe(acac)₂]

Byly připraveny dva roztoky. První obsahoval 0,71 g 2.0 mmol [Fe(C₅H₇O₂)₃] ve 20 ml acetonitrilu CH₃CN. Druhý roztok obsahoval 0,13 g 1.0 mmol H₂C₂O₄.2H₂O ve 20 ml destilované vody. Tyto roztoky se slily dohromady a nechaly se po dobu 30 minut míchat na magnetické míchačce. Barva roztoku se změnila z rubínově červené na tmavě červenou. Tmavě červené krystalky byly získány po několikadenním stání v tmavé místnosti za pokojové teploty. Takto vniklé krystalky byly odfiltrovány na fritě a sušeny v exsikátoru [45].

2.5 Příprava směsi magnetitu Fe_3O_4 a jednojaderné komplexní sloučeniny $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v poměru látkových množství 1:1

Do 50 ml kádinek byly připraveny dva roztoky. Jeden roztok obsahoval 1,9 g $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 453,82$ g/mol) ve 20 ml chloroformu a druhý 0,96 g Fe_3O_4 ($M_r = 231,55$ g/mol) ve 20 ml chloroformu. Tyto roztoky byly, každý zvlášť, ultrasonifikovány za pokojové teploty po dobu 10 minut a následně se slily dohromady a ultrasonifikovaly se 30 minut. Takto připravená směs se zfiltrovala na fritě a ponechala se sušit v exsikátoru.

2.6 Příprava směsi magnetitu Fe_3O_4 a dvojjaderné komplexní sloučeniny $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$ v poměru látkových množství 1:1

Do 50 ml kádinek byly připraveny dva roztoky. Jeden roztok obsahoval 0,72 g $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$ ($M_r = 596,14$ g/mol) ve 20 ml destilované vody a druhý 0,28 g Fe_3O_4 ($M_r = 231,55$ g/mol) ve 20 ml destilované vody. Tyto roztoky byly každý zvlášť ultrasonifikovány za pokojové teploty po dobu 10 minut a následně se slily dohromady a ultrasonifikovaly se 30 minut. Takto připravená směs se zfiltrovala na fritě a ponechala se sušit v exsikátoru.

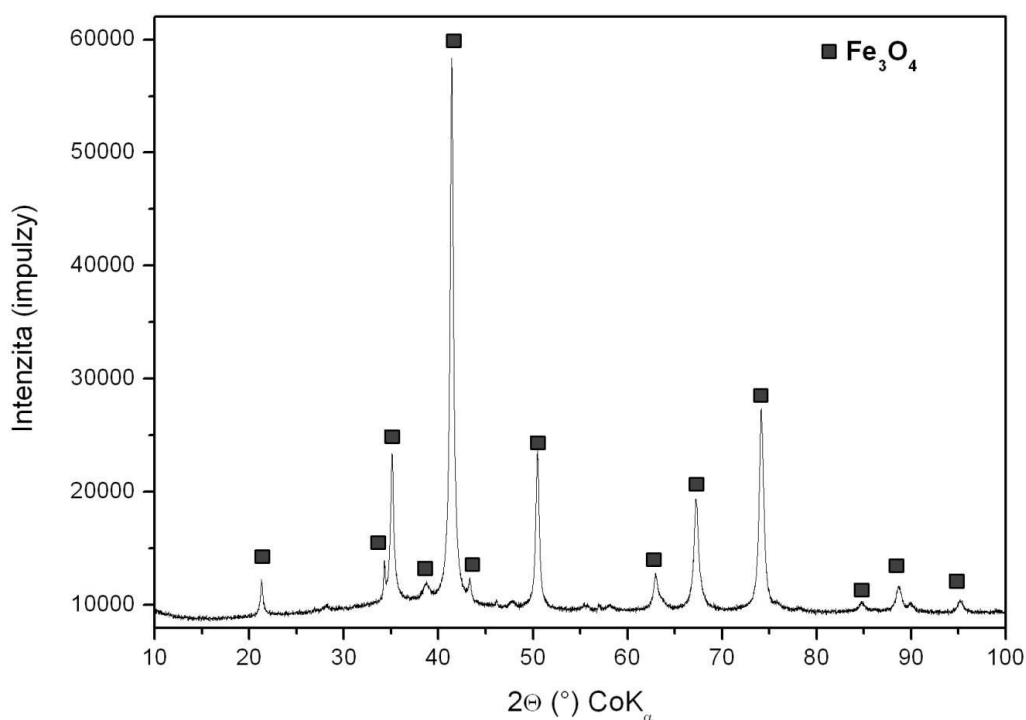
2.7 Příprava směsi magnetitu Fe_3O_4 a trojjaderné komplexní sloučeniny $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{ox})_2\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v poměru látkových množství 1:1

Do 50 ml kádinek byly připraveny dva roztoky. Jeden roztok obsahoval 0,25 g $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{ox})_2\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 912,21$ g/mol) ve 20 ml destilované vody a druhý 0,06 g Fe_3O_4 ($M_r = 231,55$ g/mol) ve 20 ml destilované vody. Tyto roztoky byly každý zvlášť ultrasonifikovány za pokojové teploty po dobu 10 minut a následně se slily dohromady a ultrasonifikovaly se 30 minut. Takto připravená směs se zfiltrovala na fritě a ponechala se sušit v exsikátoru.

3. VÝSLEDKY

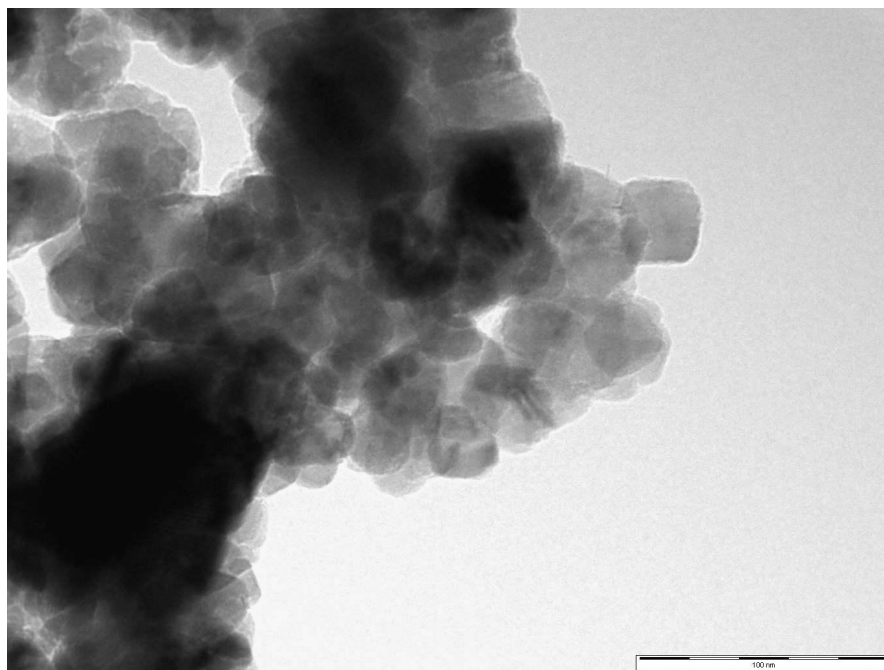
3.1 Strukturně-magnetická a morfologická charakterizace nanočástic magnetitu Fe_3O_4

Magnetické nanočástice magnetitu Fe_3O_4 byly syntetizovány v Centru výzkumu nanomateriálů. Charakteristický XRD záznam můžeme vidět na obr. 27, kde jednotlivé píky náleží pouze magnetitu, čímž je také prokázána čistota vzorku. Magnetit je zde jako jediná krystalická fáze a úzké difrakční linie signalizují dobrý krystalický charakter látky.



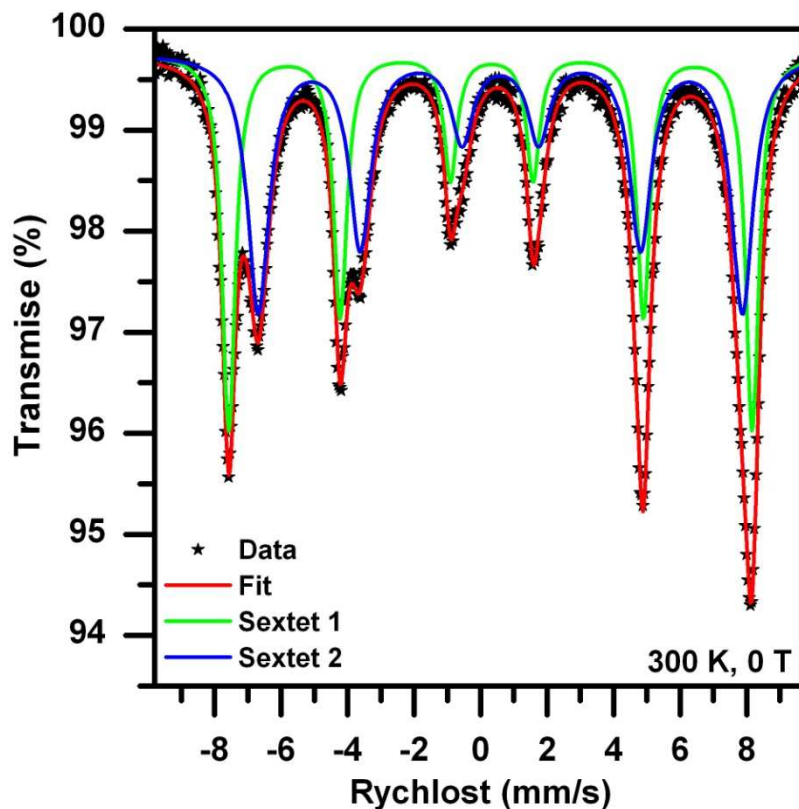
Obr. 27: XRD záznam magnetitu Fe_3O_4

Pro stanovení velikosti a morfologie těchto nanočástic byl využit skenovací elektronový mikroskop (SEM) a transmisní elektronový mikroskop (TEM).



Obr. 28: TEM snímek Fe_3O_4 .

Velikost částic se pohybuje v rozmezí mezi 20-50 nm a morfologie částic je podobná kubické struktuře. SEM a TEM snímky můžeme vidět na obr. 28. Z Mössbauerovy spektroskopie můžeme usoudit, že se jedná o nestechiometrický magnetit, neboť poměr oktaedrických pozic (Fe^{2+} a Fe^{3+}) a tetraedrických pozic (Fe^{3+}) se liší od stechiometrického magnetitu [87], protože relativní spektrální plochy nejsou v poměru 2(oktaedrické pozice):1(tetraedrické pozice). Mössbauerovské spektrum magnetitu bylo měřené za pokojové teploty a můžeme jej vidět na obr. 29. Tvar naměřeného spektra určují tři základní hyperjemné parametry: izomerní posun, kvadrupólové štěpení a hyperjemné magnetické pole. Izomerní posun pro oktaedrické vysokospinové Fe(III) má hodnoty okolo 0,3-0,5 mm/s, zatímco pro vysokospinové Fe(II) jsou hodnoty od 1,1-1,3 mm/s při pokojové teplotě vzhledem ke kalibraci $\alpha\text{-Fe}$. Hodnota kvadrupólového štěpení je dána distribucí valenčních elektronů a nábojem v okolí jádra. Typické hodnoty pro indukci hyperjemného magnetického pole pro látky obsahující vysokospinové Fe(III) jsou 45-55 T. Hyperjemné parametry spektra magnetitu jsou uvedeny v tabulce 1. Mössbauerovské spektrum magnetitu je obvykle fitováno dvěma sextety: první sextet reprezentuje Fe^{3+} ionty v tetraedrických pozicích a druhý reprezentuje ionty Fe^{3+} a Fe^{2+} v oktaedrických pozicích s efektivní valencí $\text{Fe}^{2.5+}$.



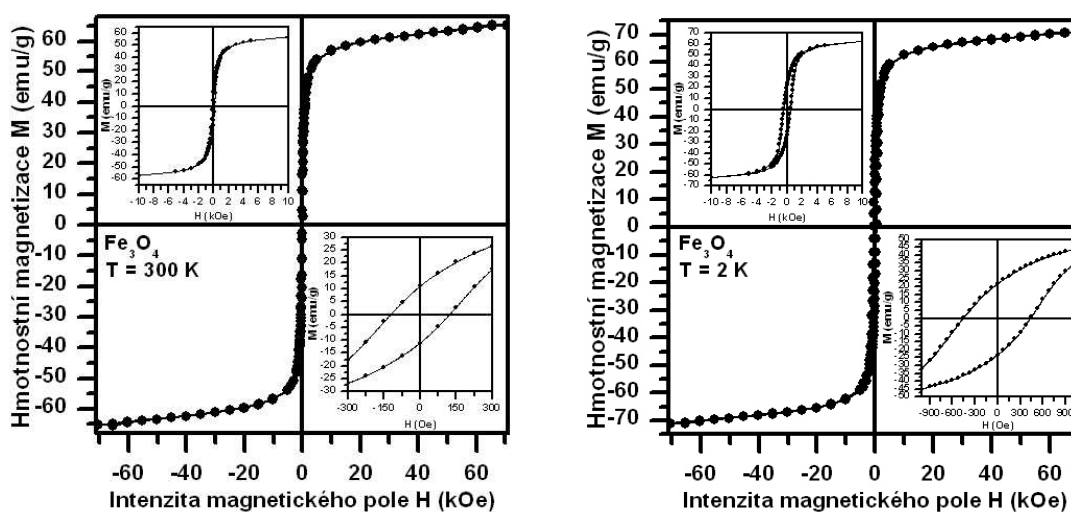
Obr. 29: Mössbauerovské spektrum magnetitu měřené při $T=300$ K při nulovém magnetickém poli fitované dvěma sextety charakteristické pro tetraedrické (zelené spektrum) a oktaedrické pozice (modré spektrum) Fe iontů.

Tabulka 1: Hyperjemné parametry odvozené z mössbauerovských spekter změřených při teplotě 300 K, kde δ je izomerní posun, ΔE_Q je kvadrupólové štěpení, B_{hf} je hyperjemné magnetické pole, Γ je šířka spektrální čáry a RA je relativní spektrální plocha jednotlivých složek.

	T		δ	ΔE_Q	B_{hf}	Γ	RA	
Vzorek	(K)	Složka	± 0.01 (mm/s)	± 0.01 (mm/s)	± 0.3 (T)	± 0.01 (mm/s)	± 1 (%)	Přiřazení
Fe ₃ O ₄	300	Sextet 1	0.32	-0.02	48.8	0.48	47	Fe ³⁺ tetraedrické
		Sextet 2	0.60	0.01	45.1	0.78	53	Fe ²⁺ -Fe ³⁺ oktaedrické

Čím je šířka spektrální čáry užší, tím je látka lépe krystalická. Relativní spektrální plocha složky Fe(III) v tetraedrických pozicích je 47% a složky Fe(II) a Fe(III) v oktaedrických pozicích je 53%.

Magnetit vykazuje tzv. zablokované chování jak při $T=2$ K tak i při $T=300$ K. Ze závislosti magnetizace M na vnějším magnetickém poli H můžeme vidět (obr. 30), že dochází k hysterze, což nám potvrzuje, že velikost částic je větší než 20 nm. Větší velikost částic je příčinou zvýšení saturační magnetizace, hodnota saturační magnetizace pro objemový magnetit je 92 emu/g [96].

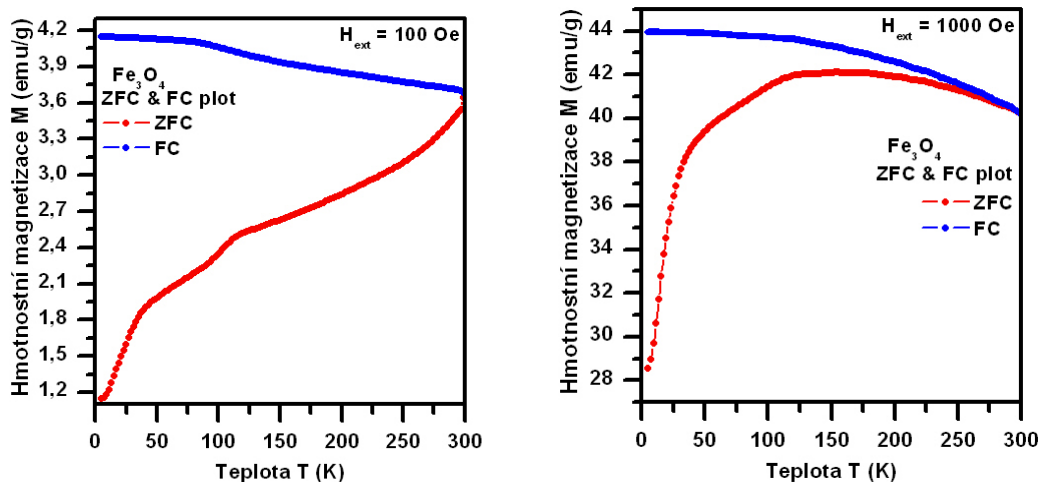


Obr. 30: Hysterezní smyčky vzorku Fe_3O_4 při $T = 2$ K a 300 K ve vnějším magnetickém poli od -7 T do 7 T (tj. od -70 kOe do 70 kOe).

Tabulka 2: Parametry hysterezních smyček vzorku Fe_3O_4 , změřené při teplotách 2 K a 300 K, kde $M_{\text{max}+}$ (7 T) je maximální magnetizace v poli 7 T, $M_{\text{max}-}$ (7 T) je maximální magnetizace v poli -7 T, H_{C+} je kladná koercitivita, H_{C-} je záporná koercitivita, M_{R+} je kladná remanentní magnetizace a M_{R-} je záporná remanentní magnetizace.

Vzorek	T (K)	$M_{\text{max}+}$ (7 T) (emu/g)	$M_{\text{max}-}$ (7 T) (emu/g)	H_{C+} (Oe)	H_{C-} (Oe)	M_{R+} (emu/g)	M_{R-} (emu/g)
Fe_3O_4	2	70.9138	-70.9138	436	-456	21.9964	-23.3248
	300	65.2166	-65.2166	123	-123	11.2394	-11.2325

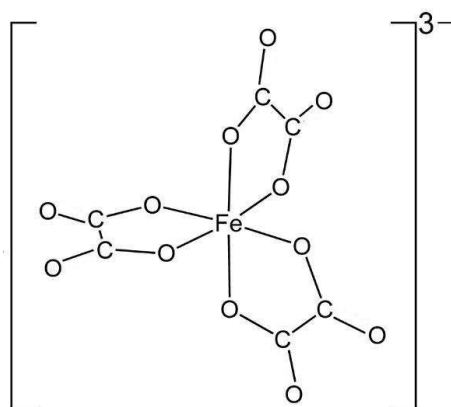
Krystalický objemový magnetit je ferimagnetický s charakteristickou Curieovou teplotou T_C (~850 K) a Verweyovou teplotou T_V (~120 K). Maximální magnetizace je za teploty 2 K rovna 70,9 emu/g a za teploty 300 K je 65,2 emu/g. ZFC a FC magnetizační křivky (obr. 31) se měřily za použití vnějšího magnetického pole 100 Oe a 1000 Oe. FC magnetizační křivka nám značí chování pravého ferimagnetika, kde však nepozorujeme Verweyovu teplotu při 120 K, ale je dokonce menší než 5 K v důsledku nanokrystalického rozměru částic. Ze ZFC měření při vnějším magnetickém poli 100 Oe můžeme pozorovat široké maximum, což nám charakterizuje širokou distribuci částic, kterou jsme dokázali již z mikroskopických měření. Blokovací teplota magnetitu je zde 150 K.



Obr. 31 : ZFC a FC měření magnetizačních křivek v poli 100 Oe a 1000 Oe pro magnetit.

3.2 Strukturně-magnetická a morfologická charakterizace jednojaderného komplexu $Fe_2(ox)_3 \cdot 4H_2O$

Komerční látka jednojaderného komplexu tetrahydrátu šřavelanu železitého, $Fe_2(ox)_3 \cdot 4H_2O$ (Sigma Aldrich) (**K1**), kde ox^{2-} = oxalátový anion a byla charakterizována chemickou, strukturní, morfologickou a magnetickou analýzou. Schematické znázornění struktury iontu komplexu K1 můžeme vidět na obr. 32.



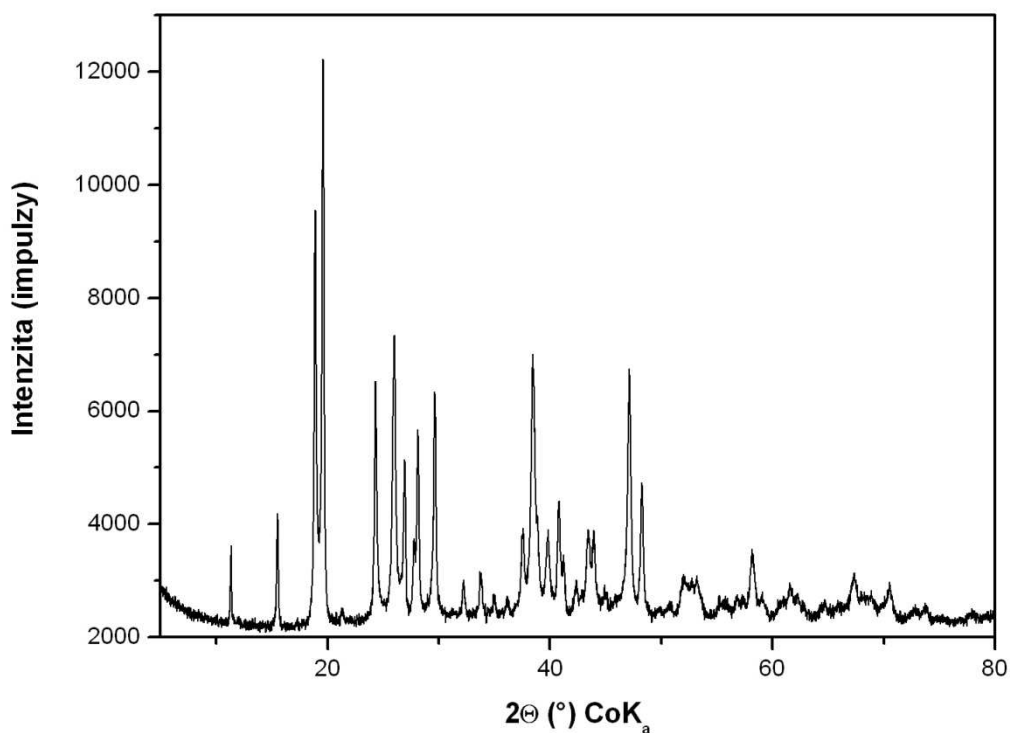
Obr. 32 : Schematické znázornění struktury komplexního aniontu sloučeniny K1, $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Čistota látky byla prokázána pomocí elementární analýzy, kde můžeme v tab. 3 vidět, že vypočtené procentuální zastoupení prvků v látce se neliší více jak o tři desetiny procenta od nalezených hodnot. To nám ukazuje na čistotu vzorku.

Tabulka 3: Elementární analýza jednojaderného komplexu $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. V tabulce jsou uvedeny prvky měřené touto metodou a jejich vypočtené a nalezené procentuální zastoupení.

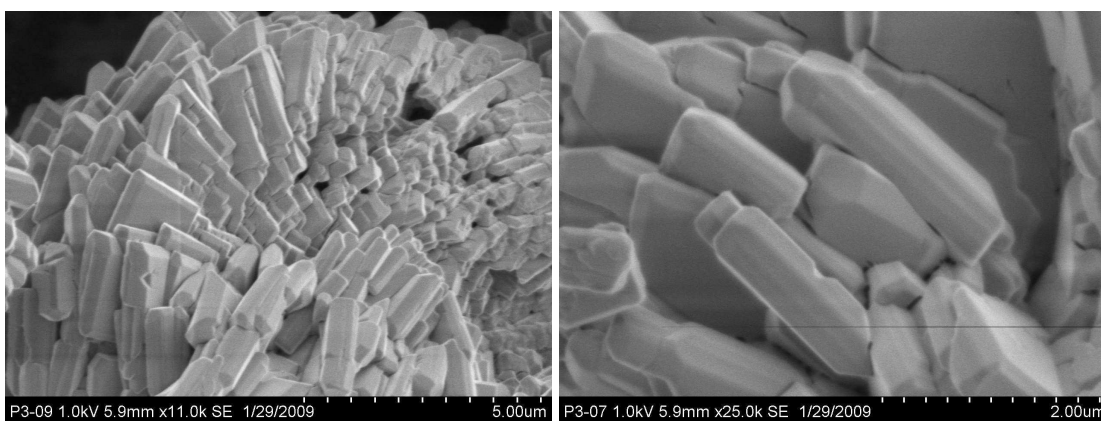
Prvek	vypočteno %	nalezeno %
C	15,89	16,19
H	1,77	1,97

Charakteristický XRD záznam závislosti intenzity na úhlu 2Θ jednojaderného komplexu $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vidíme na obr. 33.

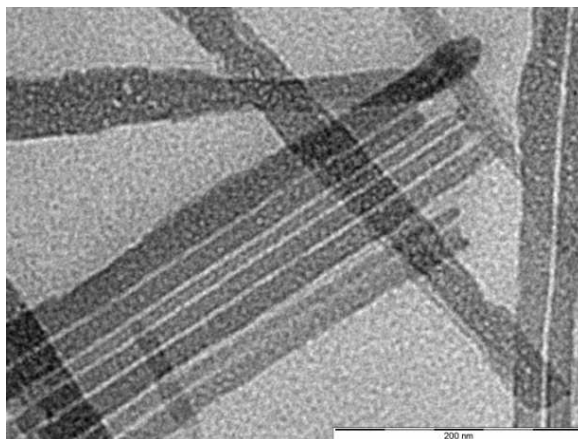


Obr. 33: XRD záznam jednojaderného komplexu $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Z transmisní elektronové mikroskopie a skenovací elektronové mikroskopie jsme zjistili velikost částic, která se pohybuje od 1,2 μm do 2,4 μm . Jsou to jehličkovité krystaly s nesymetrickou morfologií.

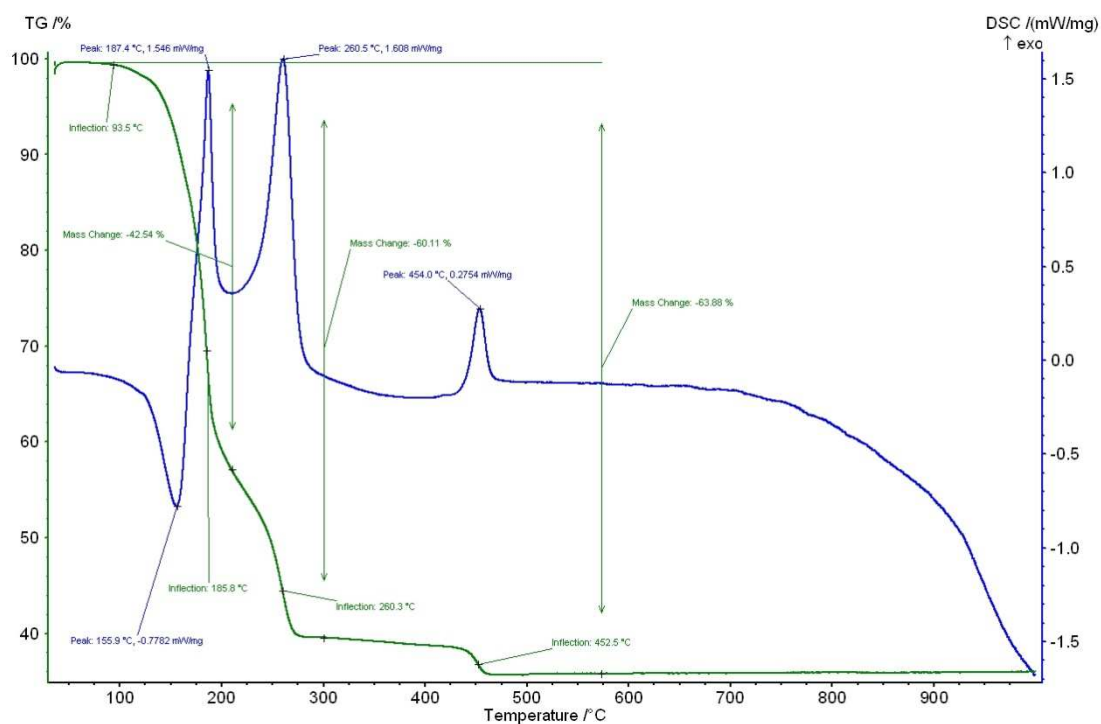


Obr. 34: SEM snímky pro jednojaderný komplex $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



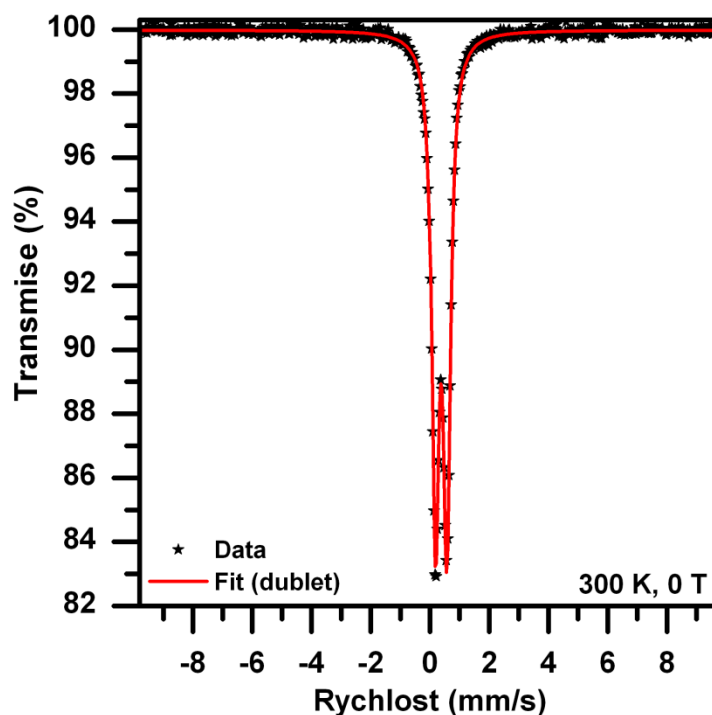
Obr. 35: TEM snímek pro jednojaderný komplex $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Simultánní TG a DSC křivku rozkladu $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v dynamické atmosféře na vzduchu můžeme vidět na obr. 36. Na křivce DSC můžeme pozorovat nejdříve endo efekt, kdy dochází k úbytku krystalové vody a následně dochází k exo efektu a rozkladu šřavelanu železitého až na oxid železitý Fe_2O_3 . Celkový úbytek hmotnosti 63,88 % je v dobré shodě s teoretickou hodnotou úbytku hmotnosti 64,81 %.



Obr. 36: TG a DSC křivky termického rozkladu $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v dynamické atmosféře na vzduchu.

Mössbauerovské spektrum šřavelanu řezitřho tetrahydrātu bylo fitováno jedním dubletem při pokojové teplotě při nulovém magnetickém poli, přičemř hodnoty hyperjenných parametrů jsou charakteristické pro vysokospinové trojmocné řezlo Fe(III). Mössbauerovské spektrum můřeme vidět na obr. 37.



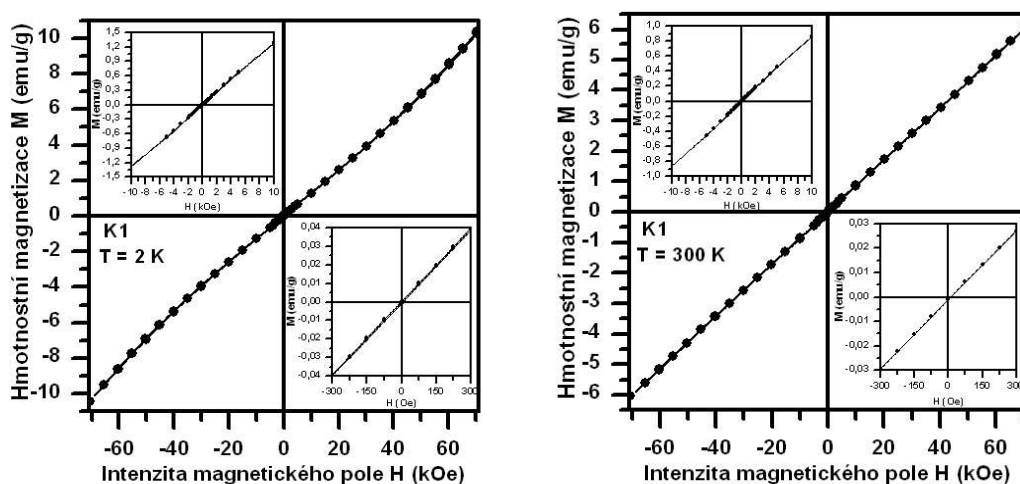
Obr. 37: Mössbauerovské spektrum jednojaderného komplexu $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ měřené při $T=300\text{ K}$ při nulovém magnetickém poli fitované jedním dubletem.

Hyperjenné parametry odvozené z Mössbauerovského spektra jsou uvedeny v tab. 4. Hodnota izomerního posunu a kvadrupólového řtěpení je stejná a je $0,38\text{ mm/s}$, spektrální řířka čáry má hodnotu $0,3\text{ mm/s}$.

Tabulka 4: Hyperjenné parametry odvozené z mössbauerovských spekter změřených při teplotě 300 K , kde δ je izomerní posun, ΔE_Q je kvadrupólové řtěpení, Γ je řířka spektrální čáry a RA je relativní spektrální plocha jednotlivých složek.

	T	δ	ΔE_Q	Γ	RA		
Vzorek	Složka	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 1	Přiřazení	
	(K)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(%)		
K1	300	Dublet	0.38	0.38	0.30	100	Fe^{3+}

Z hysterezních smyček měřených při teplotě 2 K a 300 K ve vnějším magnetickém poli od -7 T do 7 T můžeme tetrahydrát šřavelanu železitého charakterizovat jako paramagnetickou látku při teplotě 300 K a při teplotě 2 K se chová antiferomagneticky. Nepozorujeme zde hysterezi. Závislost magnetizace na intenzitě magnetického pole při $T=2$ K a 300 K pozorujeme v obr. 35. Parametry hysterezních smyček jsou uvedeny v tabulce 5.

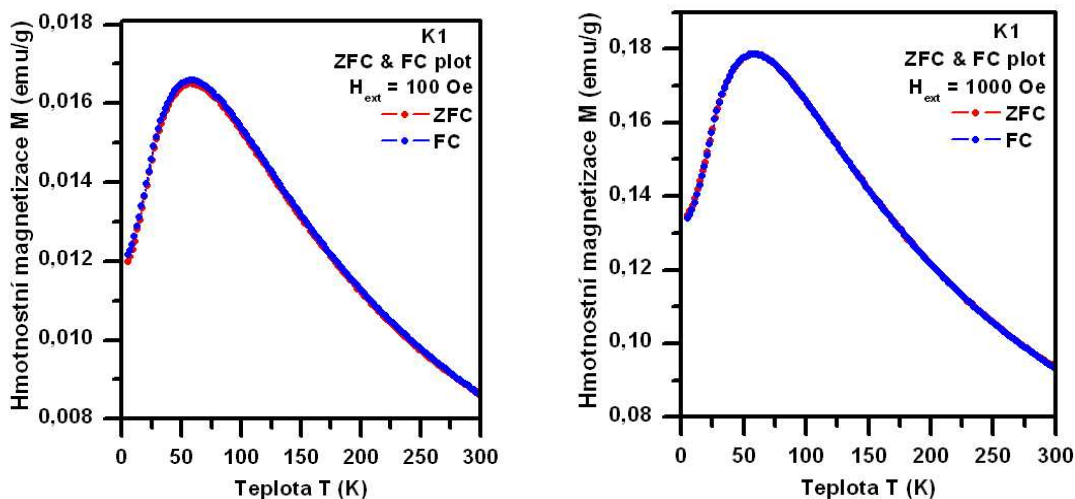


Obr. 38: Hysterezní smyčky při $T = 2$ K a 300 K ve vnějším magnetickém poli od -7 T do 7 T (tj. od -70 kOe do 70 kOe) pro $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabulka 5: Parametry hysterezních smyček vzorku K1, změřené při teplotách 2 K a 300 K, kde $M_{\text{max}+}$ (7 T) je maximální magnetizace v poli 7 T, $M_{\text{max}-}$ (7 T) je maximální magnetizace v poli -7 T, H_{C+} je kladná koercitivita, H_{C-} je záporná koercitivita, M_{R+} je kladná remanentní magnetizace a M_{R-} je záporná remanentní magnetizace.

Vzorek	T (K)	$M_{\max+}$ (7 T) (emu/g)	$M_{\max-}$ (7 T) (emu/g)	H_{C+} (Oe)	H_{C-} (Oe)	M_{R+} (emu/g)	M_{R-} (emu/g)
K1	2	10.3972	- 10.3972	0	0	0	0
	300	6.0564	- 6.0564	0	0	0	0

Magnetická měření ZFC a FC křivek vzorku K1 byla provedena při vnějším magnetickém poli 100 Oe a 1000 Oe. U obou měření vykazuje tetrahydrát šřavelanu železitého antiferomagnetické chování a nad teplotou přechodu, 58 K (Néelova teplota), se chová paramagneticky (obr. 39). Toto chování bylo potvrzeno i z literatury [97]. Analýzou FC křivek jsme vypočítali hodnotu Weissovy teploty, která odráží míru síly antiferomagnetické interakce, ze závislosti inverzní susceptibility v závislosti na teplotě. Weissova teplota pro jednojaderný komplex K1 je - 132,8 K.

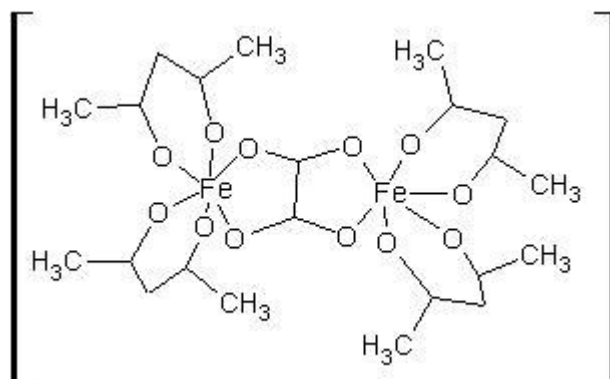


Obr. 39: ZFC a FC měření v poli 100 Oe a 1000 Oe pro jednojaderný komplex $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3.3 Strukturně-magnetická a morfologická charakterizace dvojjaderného komplexu $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$

Dvojjaderný komplex $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$ (**K2**), kde acac = acetylacetonát a ox^{2-} = oxalátový anion, byl připraven dle předchozího postupu a byly získány tmavě červené krystaly. Schematické znázornění komplexu K2 můžeme pozorovat na obr. 40.

Čistota látky byla prokázána pomocí elementární analýzy, jejíž výsledky vidíme v tabulce 6. Procentuální zastoupení nalezených hodnot se liší od vypočtených jen nepatrně.

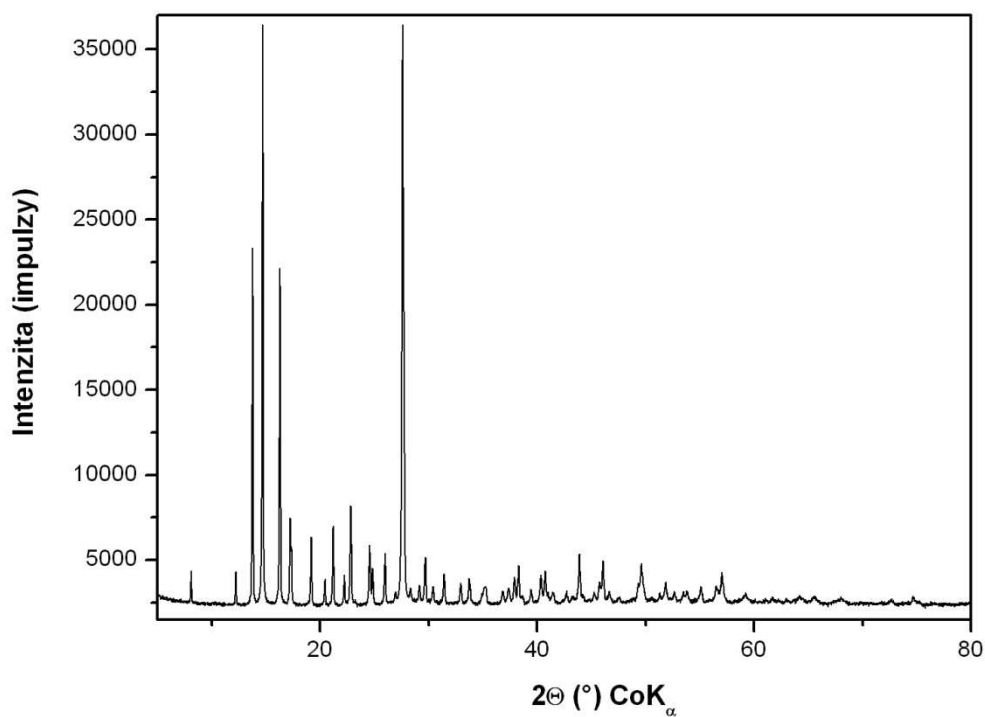


Obr. 40: Schematické znázornění struktury komplexní sloučeniny K2 [(acac)₂Fe(μ-ox)Fe(acac)₂]

Tabulka 6: Elementární analýza dvojjaderného komplexu [(acac)₂Fe(μ-ox)Fe(acac)₂]. V tabulce jsou uvedeny prvky obsažené v látce a jejich vypočtené a nalezené procentuální zastoupení.

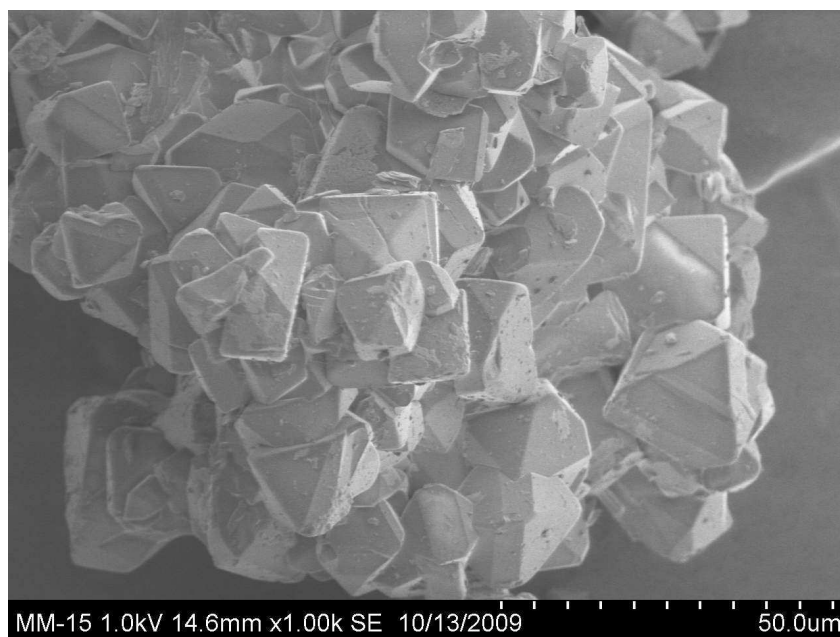
Prvek	vypočteno %	nalezeno %
C	44,30	44,43
H	4,73	5,26

XRD práškový difraktogram vzorku dvojjaderného komplexu [(acac)₂Fe(μ-ox)Fe(acac)₂] můžeme vidět na obr. 41. Každé jednotlivé píky náleží této sloučenině, což jsme si ověřili srovnáním s literaturou [45]. [(acac)₂Fe(μ-ox)Fe(acac)₂] je zde jako jediná krystalická fáze a úzké difrakční linie ukazují na dobře krystalický charakter.



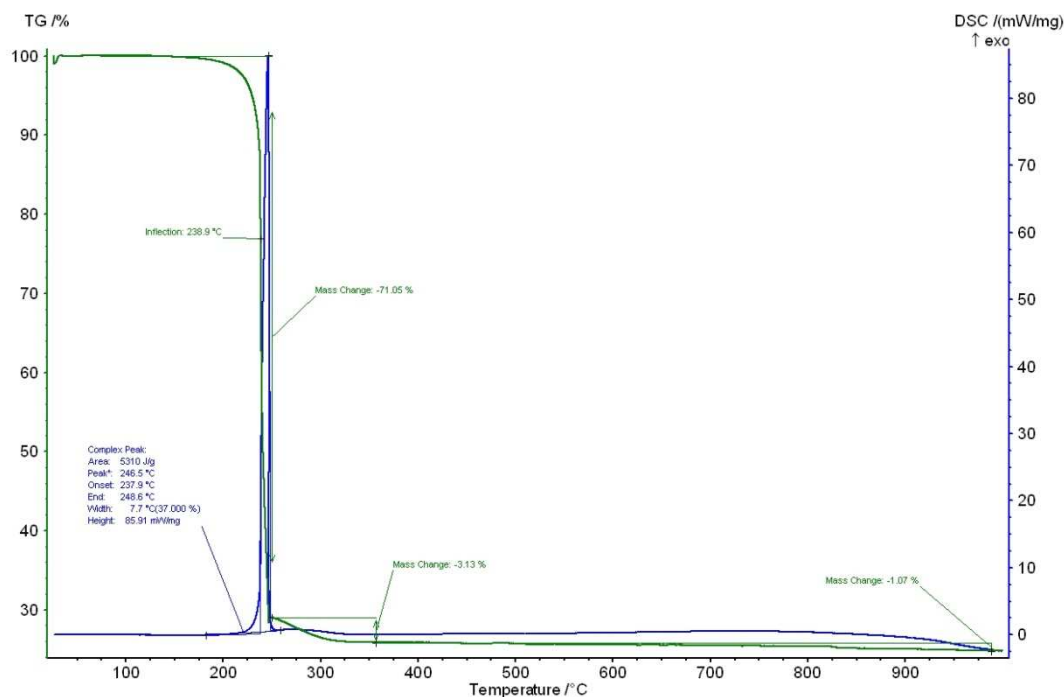
Obr. 41: XRD záznam závislosti intenzity na úhlu 2θ pro $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$.

Dvojjaderný komplex $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$ vykazuje pyramidální morfologii s velikostí částic mezi od 5 do 20 μm jak můžeme vidět na obr. 42.



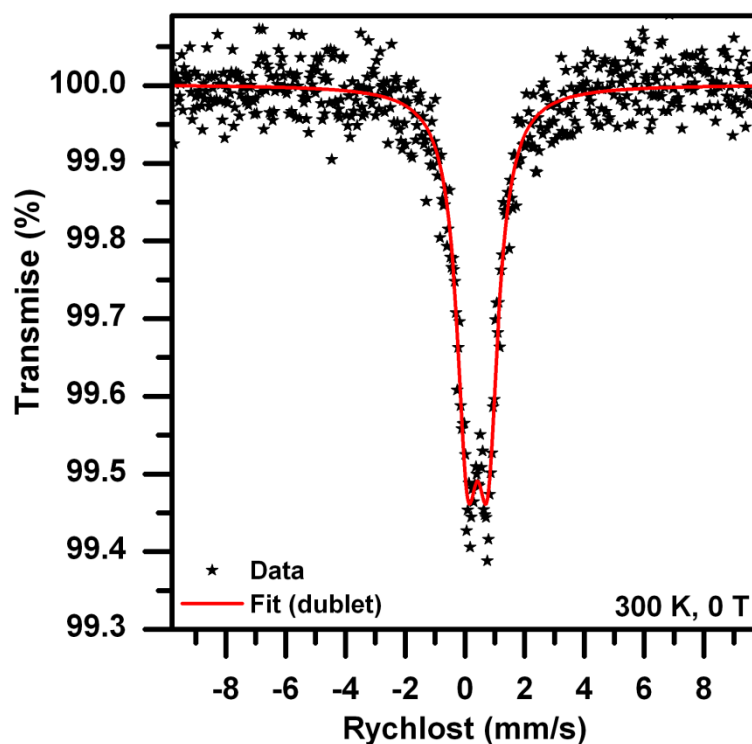
Obr. 42: SEM snímek pro dvojjaderný komplex $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$.

Studium tepelné stability bylo provedeno pomocí termické analýzy. Simultánní TG a DSC křivka na obr. 43 poukazuje na jednoduchý rozkladný proces, kdy dochází k náhlému exotermickému efektu při 260 °C. Konečným produktem termického rozkladu je Fe₂O₃. Zjištěný procentuální hmotnostní úbytek byl 74,18 %, což vzhledem k teoretickému procentovému úbytku termického rozkladu [(acac)₂Fe(μ-ox)Fe(acac)₂] → Fe₂O₃ 73,21 %, je s rozdílem pouhého 1 % v dobré shodě s teoretickým výpočtem.



Obr. 43: TG a DSC křivky termického rozkladu [(acac)₂Fe(μ-ox)Fe(acac)₂] v dynamické atmosféře na vzduchu.

Mössbauerovské spektrum dvojjaderné komplexní sloučeniny K2 (obr. 44) bylo fitováno jedním dubletem při teplotě 300 K za nulového magnetického pole. Hyperjemné parametry odvozené z Mössbauerovského spektra jsou uvedeny v tabulce 7 a jsou charakteristické pro vysokospinové trojmocné železo Fe (III).

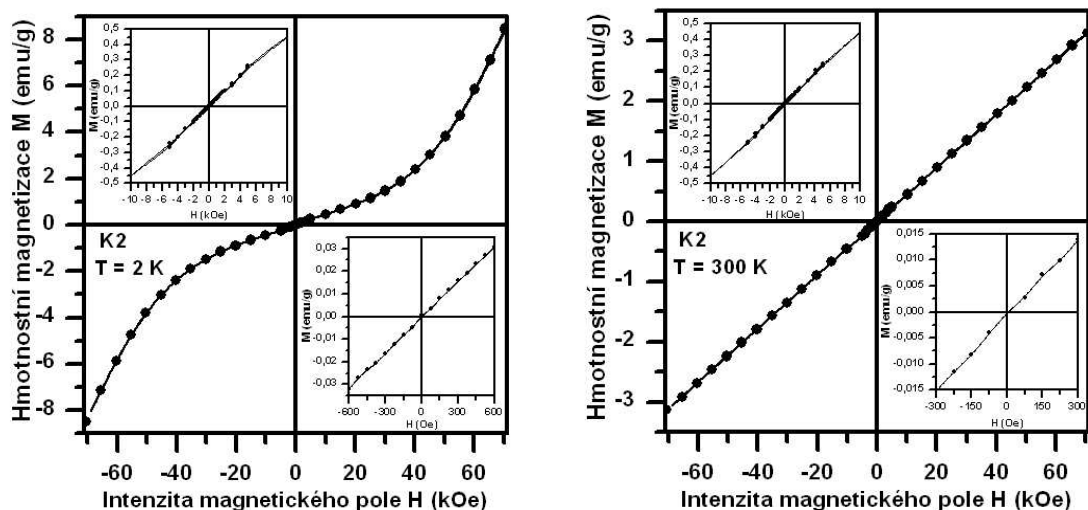


Obr. 44: Mössbauerovské spektrum dvojjaderného komplexu $[(acac)_2Fe(\mu-ox)Fe(acac)_2]$ měřené při $T=300$ K při nulovém magnetickém poli fitováno jedním dubletem.

Tabulka 7: Hyperjemné parametry odvozené z mössbauerovských spekter změřených při teplotě 300 K, kde δ je izomerní posun, ΔE_Q je kvadrupólové štěpení, Γ je šířka spektrální čáry a RA je relativní spektrální plocha jednotlivých složek.

	T	A	ΔE_Q	Γ	RA		
Vzorek	Složka	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 1	Přiřazení	
	(K)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(%)		
K2	300	Dublet	0.36	0.79	0.85	100	Fe^{3+}

Z hysterezních smyček měřených při teplotě 2 K a 300 K ve vnějším magnetickém poli od -7 do 7 T můžeme dvojjaderný komplex $[(acac)_2Fe(\mu-ox)Fe(acac)_2]$ charakterizovat jako antiferomagnetickou látku při teplotě 2 K, která však při teplotě 300 K vykazuje paramagnetické chování. Hysterezi smyčky můžeme vidět na obr. 45, parametry hysterezních smyček jsou uvedeny v tabulce 8.

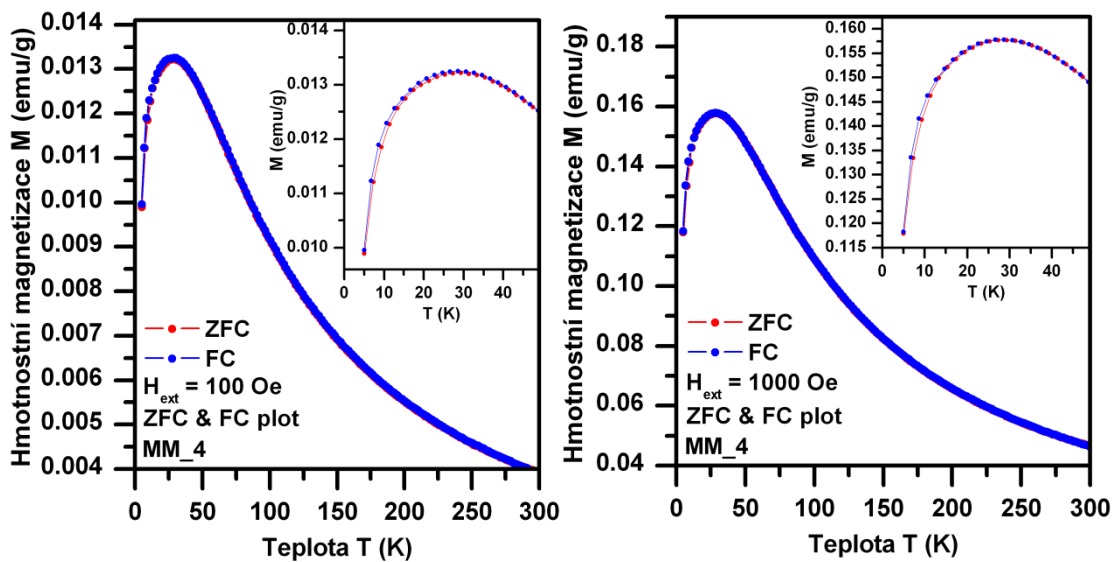


Obr. 45: Hysterezi smyčky při $T = 2$ K a 300 K ve vnějším magnetickém poli od -7 T do 7 T (tj. od -70 kOe do 70 kOe) pro $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$.

Tabulka 8: Parametry hysterezních smyček vzorku K2, změřené při teplotách 2 K a 300 K, kde $M_{\text{max}+}$ (7 T) je maximální magnetizace v poli 7 T, $M_{\text{max}-}$ (7 T) je maximální magnetizace v poli -7 T, H_{C+} je kladná koercitivita, H_{C-} je záporná koercitivita, M_{R+} je kladná remanentní magnetizace a M_{R-} je záporná remanentní magnetizace.

Vzorek	T (K)	$M_{\text{max}+}$ (7 T) (emu/g)	$M_{\text{max}-}$ (7 T) (emu/g)	H_{C+} (Oe)	H_{C-} (Oe)	M_{R+} (emu/g)	M_{R-} (emu/g)
K2	2	8.4849	-8.4849	0	0	0	0
	300	3.1312	-3.1312	0	0	0	0

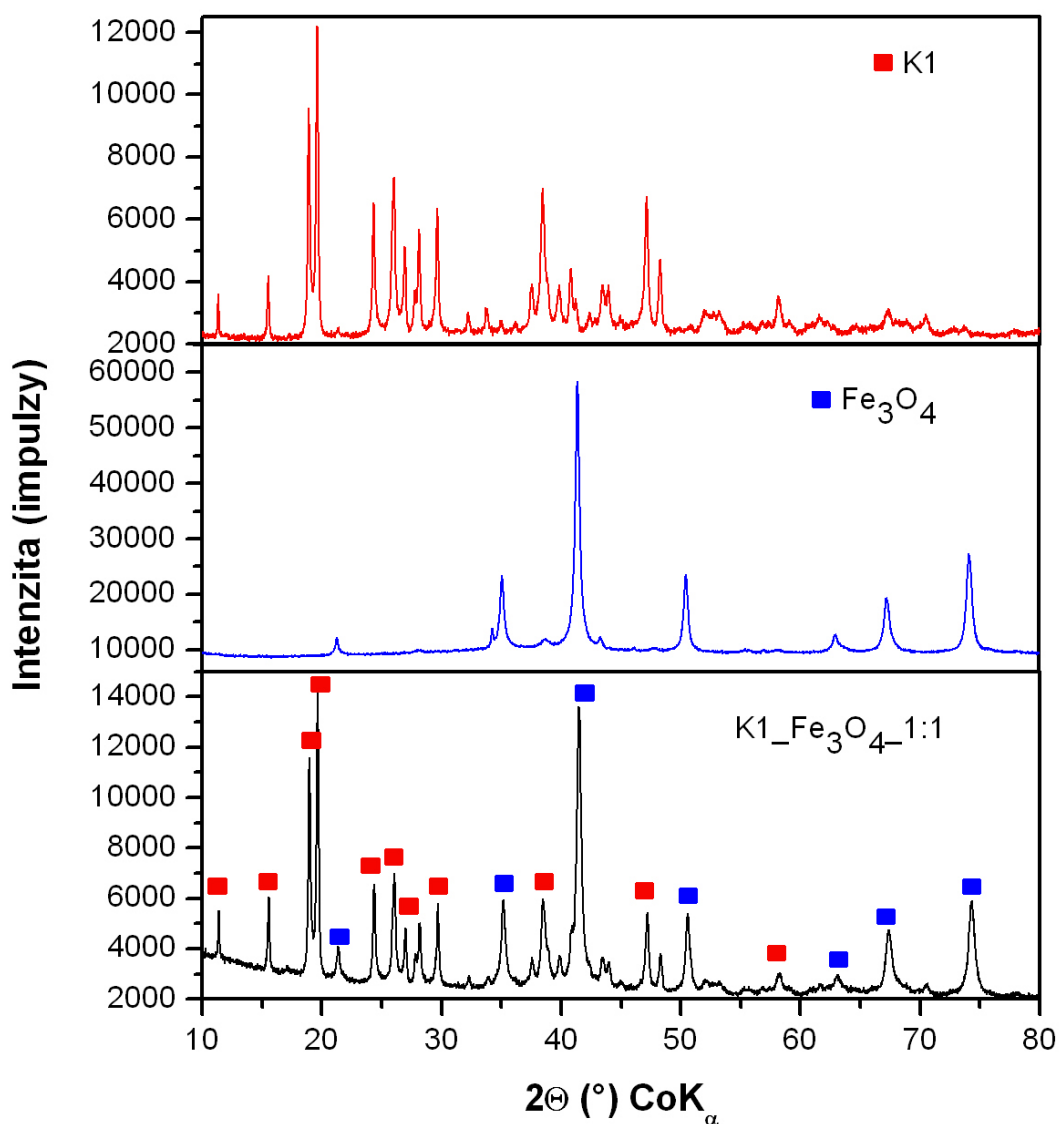
ZFC a FC měření vykazuje antiferomagnetické chování u obou měření při teplotě 100 a 1000 Oe. Nad teplotou přechodu (Neélova teplota) 28 K se chová jako čisté paramagnetikum. Analýzou FC křivek jsme vypočítali hodnotu Weissovy teploty ze závislosti inverzní susceptibility v závislosti na teplotě. Weissova teplota, která odráží míru síly antiferomagnetické interakce, pro dvojjaderný komplex K2 je $-51,3$ K.



Obr. 46: ZFC a FC měření v magnetickém poli 100 Oe a 1000 Oe pro dvojjaderný komplex $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$.

3.5 Charakterizace směsi magnetitu a jednojaderného komplexu $Fe_2(ox)_3 \cdot 4H_2O$

Směs magnetitu a jednojaderného komplexu $Fe_2(ox)_3 \cdot 4H_2O$ byla připravena dle kapitoly 2.5. Na obr. 53 můžeme vidět, že tato směs obsahuje obě dvě fáze. Jsou zde obsaženy jak difrakční linie magnetitu, tak difrakční linie jednojaderného komplexu K1. Žádné jiné fáze zde nejsou obsaženy.



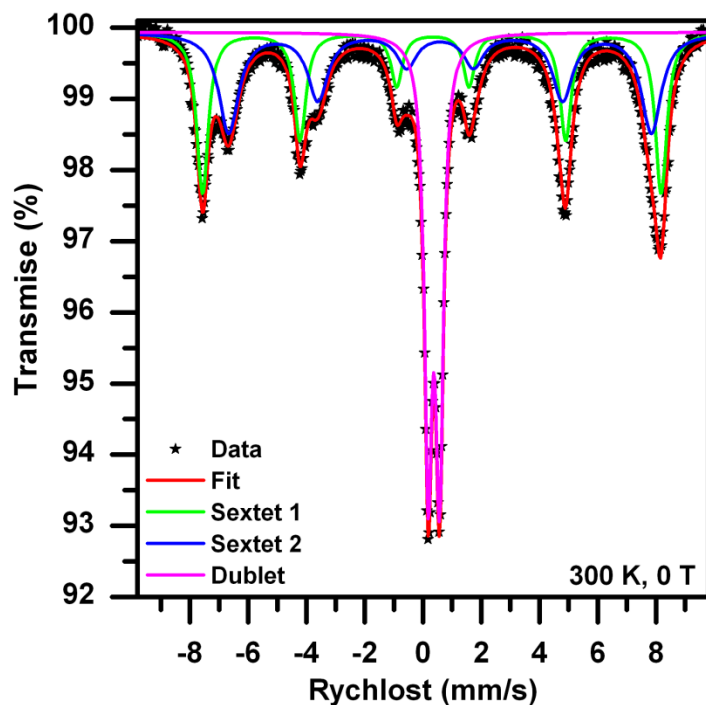
Obr. 53: XRD záznam směsi $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a magnetitu v poměru látkových množství 1:1.

Na obr. 54 ze skenovacího elektronového mikroskopu, můžeme vidět nanočástice magnetitu (menší) a částice jednojaderného komplexu K1 ve vzájemné interakci. Nanočástice magnetitu ulpívají na komplexu K1.



Obr. 54: SEM snímek demonstrující směs $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (tyčinky) a magnetitu v poměru látkových množství 1:1.

Z mössbauerovských spekter (obr. 55) jsme si ověřili, že tato směs neobsahuje žádné jiné látky. Toto spektrum bylo naměřené při teplotě 300 K a bylo fitováno dvěma sextety náležícími magnetitu a jedním dubletem charakteristickým pro jednojaderný komplex K1. Hyperjemné parametry odvozené z mössbauerovských spekter jsou uvedeny v tabulce 11. Z mössbauerovské spektroskopie jsme určili procentuální zastoupení složek ve směsi, ve které je ze 70



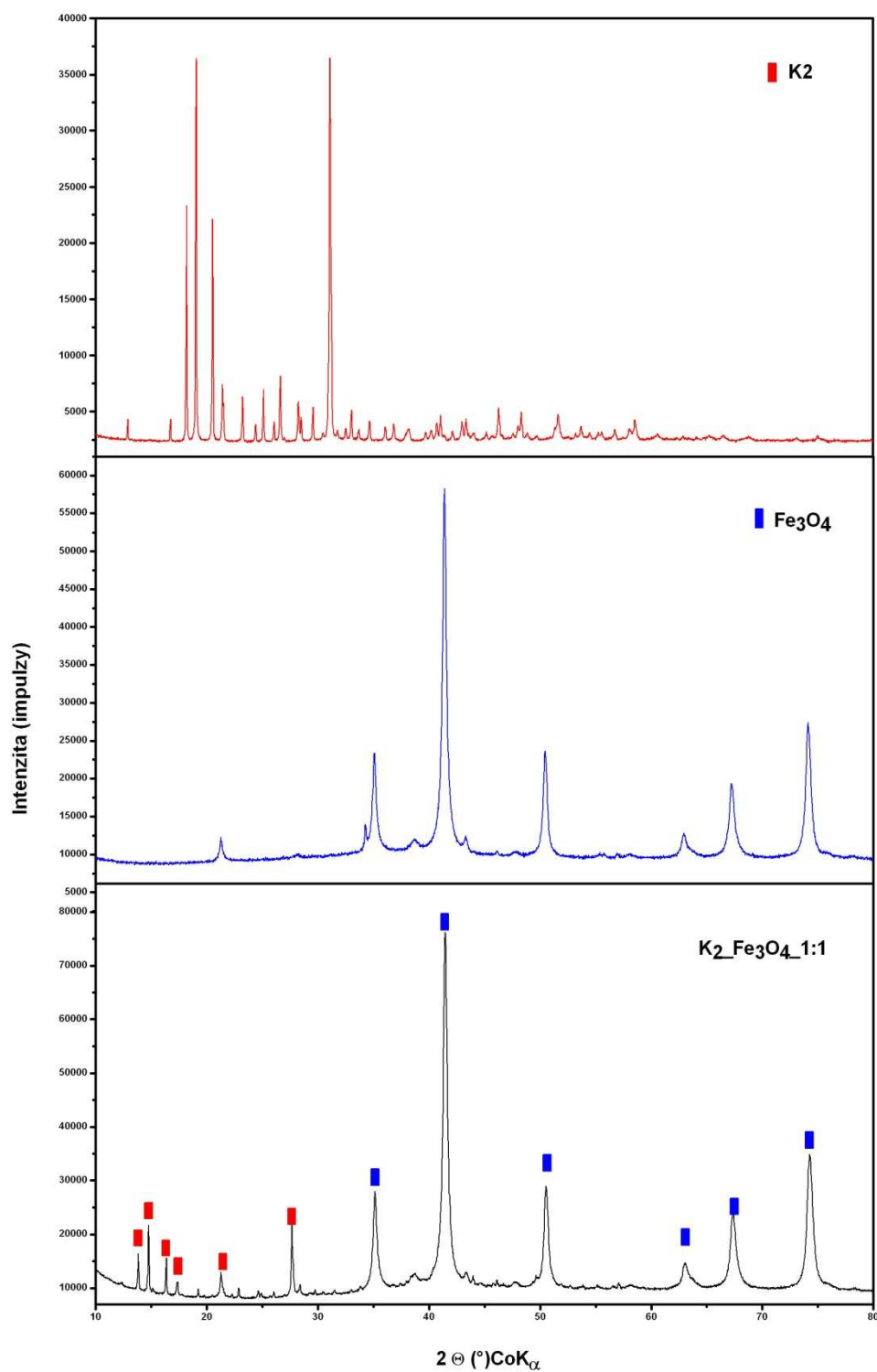
Obr. 55: Mössbauerovské spektrum směsi jednojadrného komplexu $\text{Fe}_2(\text{ox})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a magnetitu v poměru látkových množství 1:1, měřené při $T = 300 \text{ K}$ při nulovém magnetickém poli fitováno dvěma sextety a jedním dubletem.

Tabulka 11: Hyperjemné parametry odvozené z mössbauerovských spekter změřených při teplotě 300 K, kde δ je izomerní posun, ΔE_Q je kvadrupólové štěpení, B_{hf} je hyperjemné magnetické pole, Γ je šířka spektrální čáry a RA je relativní spektrální plocha jednotlivých složek.

Vzorek	T	δ	ΔE_Q	B_{hf}	Γ	RA	Přiřazení	
	(K)	(mm/s)	(mm/s)	(T)	(mm/s)	(%)		
Fe_3O_4 +K1	300	Sextet 1	± 0.01	± 0.01	± 0.3	± 0.01	± 1	Fe^{3+} - tetraedr.
		Sextet 2	0.32	-0.02	48.8	0.48	34	Fe^{2+} - Fe^{3+} - oktaedr.
		Dublet	0.59	0.01	45.0	0.79	36	Fe^{3+} - K1
			0.37	0.39	-----	0.31	30	

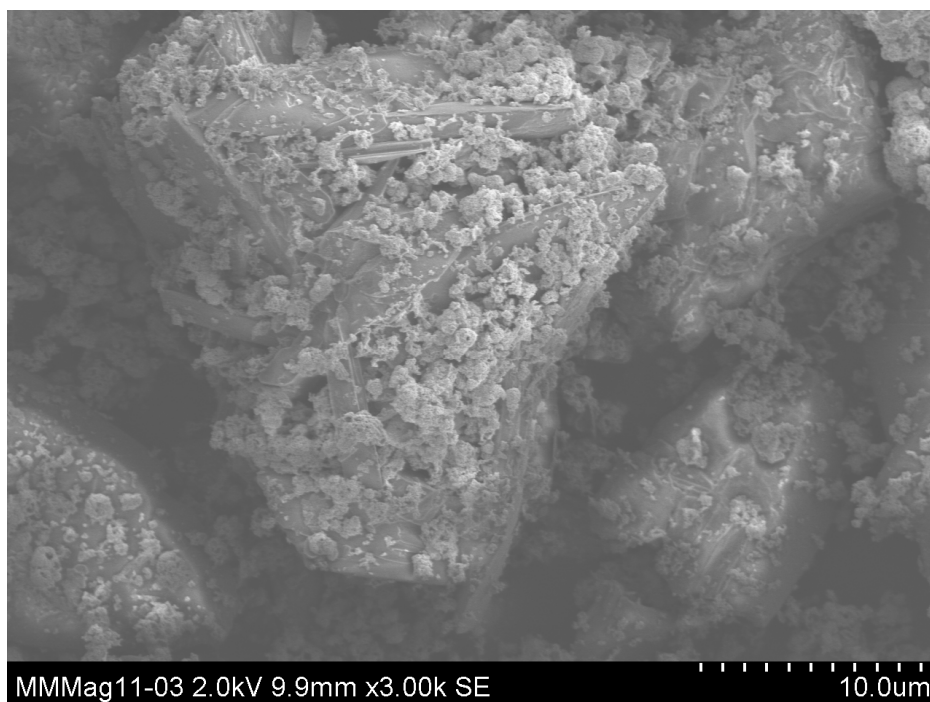
3.6 Charakterizace směsi magnetitu a dvojjaderného komplexu $[(acac)_2Fe(\mu-ox)Fe(acac)_2]$

Směs magnetitu a dvojjaderné komplexní sloučeniny $[(acac)_2Fe(\mu-ox)Fe(acac)_2]$ byla připravena podle kapitoly 2.6. Na obr. 58 můžeme vidět, že tato směs obsahuje obě dvě fáze. Jsou zde obsaženy jak difrakční linie magnetitu, tak difrakční linie dvojjaderného komplexu K2. Žádné jiné fáze zde nejsou obsaženy.



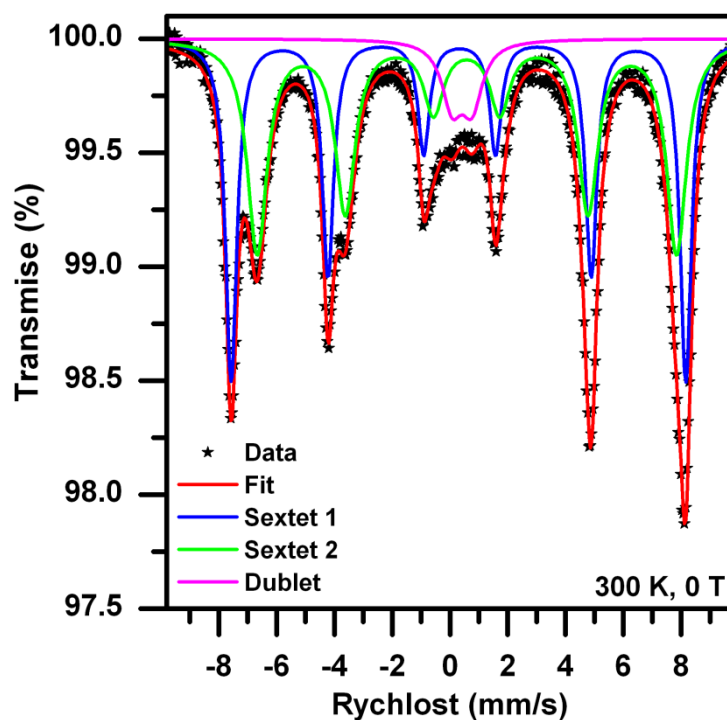
Obr. 58: XRD záznam směsi $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$ a magnetitu v poměru látkových množství 1:1.

Na snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu (obr. 59) můžeme vidět směs magnetitu a dvojjaderné komplexní sloučeniny $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$. Zde už je patrná vrstva nanočástic magnetitu pokrývající povrch pyramidálních částic komplexní sloučeniny.



Obr. 59: SEM snímek demonstrující směs nanočástic magnetitu s dvojjaderným komplexem $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$ v poměru látkových množství 1:1.

Z mössbauerovských spekter měřených při teplotě 300 K jsme si ověřili, že směsná disperze obsahuje pouze magnetit a dvojjaderný komplex K2. Spektrum bylo fitováno dvěma sextety náležícími magnetitu a jedním dubletem charakteristickým pro K2. Hyperjemné parametry jsou uvedeny v tabulce 13. Procentuální zastoupení komplexní sloučeniny K2 je 25 % na rozdíl od magnetitu, kterého je ve směsné disperzi 75 %.



Obr. 60: Mössbauerovské spektrum směsi dvojjaderného komplexu $[(acac)_2Fe(\mu-ox)Fe(acac)_2]$ a magnetitu v poměru látkových množství 1:1, měřené při $T = 300\text{ K}$ při nulovém magnetickém poli fitováno dvěma sextety a jedním dubletem.

Tabulka 13: Hyperjemné parametry odvozené z mössbauerovských spekter změřených při teplotě 300 K, kde δ je izomerní posun, ΔE_Q je kvadrupólové štěpení, B_{hf} je hyperjemné magnetické pole, Γ je šířka spektrální čáry a RA je relativní spektrální plocha jednotlivých složek.

T		δ	ΔE_Q	B_{hf}	Γ	RA		
Vzorek	Složka	± 0.01	± 0.01	± 0.3	± 0.01	± 1	Přiřazení	
	(K)	(mm/s)	(mm/s)	(T)	(mm/s)	(%)		
Fe₃O₄ +K2	300	Sextet 1	0.33	-0.03	48.8	0.50	36	Fe ³⁺ - tetraed.
		Sextet 2	0.59	0.03	44.9	0.69	39	Fe ²⁺ -Fe ³⁺ - okt.
		Dublet	0.38	0.77	-----	0.65	25	Fe ³⁺ - K2

4. ZÁVĚR

Předložená diplomová práce se zabývá přípravou a charakterizací komplexních sloučenin železa a popisem jejich interakce s magnetickými nanokrystaly. Jako modelové molekulární sloučeniny byly použity komplexní sloučeniny železa s oxalátovým můstkovým ligandem, konkrétně jednojaderný komplex $\text{Fe}_2(\text{ox})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dvojjaderný komplex $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$ a trojjaderný komplex $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{ox})_2\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jako vhodný magnetický nanokrystalický materiál byly využity nanočástice magnetitu připravené reakcí v pevné fázi.

Byla použita široká škála experimentálních technik (elementární analýza, SEM, TEM, XRD, SQUID-hysterezní smyčky, FC/ZFC, Mössbauerova spektroskopie) dovolující komplexní chemickou, fázovou, velikostní, morfologickou, strukturní a magnetickou charakterizaci komplexních sloučenin železa i jejich kompozitů s nanočásticemi. Klíčová informace o míře magnetické interakce komplexních sloučenin železa s nanokrystalickými částicemi byla získána z měření hysterezních smyček za různých teplot a ve velkých vnějších magnetických polích a také z FC/ZFC měření.

5. SUMMARY

Presented thesis deals with the preparation and characterization of iron complexes and the description of their interactions with magnetic nanocrystals. As a model of molecular complexes iron complexes with the oxalate bridged ligand were used, namely mononuclear complex of $\text{Fe}_2(\text{ox})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dinuclear complex of $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$ and trinuclear complex of $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{ox})_2\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As suitable magnetic nanocrystalline materials magnetic nanoparticles were used, prepared by the reaction in the solid phase.

A wide range of experimental techniques was used (elemental analysis, SEM, TEM, XRD, SQUID-hysteresis loop, FC / ZFC, Mössbauer spectroscopy), allowing complex chemical, phase, size, morphology, structural and magnetic characterizations of iron complexes and their composites with nanoparticles. The key information on the degree of magnetic interaction of iron complexes with nanoparticles was obtained from measurements of hysteresis loops at various temperatures in large external magnetic field and also from the FC / ZFC measurements.

Literatura:

1. A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* 26 (2005) 3995–4021
2. P. Majewski, B. Thierry, *Crit. Rev. Solid. State.* 32 (3-4) (2007) 203–215
3. C. C. Berry, A. S. G. Curtis, *J. Phys.D: Appl. Phys.* 36 (2003) R198–R206
4. A. C. Doriguetto, *Phys. Chem. Minerals* 30 (2003) 249–255
5. R. Zbořil, *Chem. Mater.* 14 (2002) 969–982
6. J. Tuček et al., *J. Nanosci. Nanotechno.*, 6 (2006) 926–947
7. Laurent et al., *Chem. Rev.* Vol. 108, No. 6 (2008)
8. J. Ensling, *Hyperfine Interact.* 111 (1998) 143–150
9. R. Y. Hong et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 303 (2006) 60–68
10. R. Y. Hong et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 34–47
11. T. Liu et al., *Nanostruct. Matter.* 11 (1999) 484
12. S. W. Tao, *Sensor Actual. B-Chem.* 61 (1999) 33
13. A. S. Teja, P.-Y. Koh, *Prog. Cryst. Growth. Ch.* 55 (2009) 22–45
14. T. K. Jain et al., *Mol. Pharmaceut.* Vol. 5, No. 2 (2008) 316–327
15. A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* 26 (2005) 1565–1573
16. P. Tartaj et al., *J. Magn. Magn. Mater* 290-291 (2005) 28–34
17. P. Tartaj et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) R182–R197
18. Q. A. Pankhurst et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) R167–R181
19. T. Neuberger et al., *J. Magn. Magn. Mater* (2005) pp. 1–14
20. M. Zhao, D. A. Beauregard, *Nat. Med.* 7 (2001) 1241–1244
21. CH. H. Cunningham et al., *Magnet. Reson. Med* 53 (2005) 999–1005
22. J. W. M. Bulte and D. L. Kraitchman, *NMR Biomed.* 17 (2004) 484–499
23. A. Ito et al., *J. Biosci. Bioeng.*, Vol. 100, No.1 (2005) 1–11
24. F. Schüth et al., *Angel. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1222–1244
25. J. S. Miller, A. J. Epstein, Molecule-based magnets: special issue, *MRS Bull.* 25 (November 2000)
26. Triki et al., *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3771–3776
27. D. C. Matis, *The Theory of Magnetism*, Vol I, Berlin, Springer-Verlag, 1981
28. J. S. Miller, A. J. Epstein, *Organic and Organometallic Molecular Magnetic Materials – Designer Magnets*, *Angewandte Chemie – International Edition in English* 33, 1994, 385–415

29. J. Záhajský, *Elektřina a magnetismus*, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2002
30. A. Kopal a kol., *Fyzika II*, Technická univerzita v Liberci, Liberec 2008
31. R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Berlin, Springer–Verlag, 1989
32. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993
33. J. A. Maurer, *Introduction to Molecular Magnetism and Crystal Engineering*, Electronic thesis, thesis.library.caltech.edu/4188/9/Chapter_6.doc.pdf
34. G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism*, San Diego, Academic Press, Inc., 1998
35. http://techmania.cz/edutorium/data/fil_1474.gif
36. R. J. Mayers, *Molecular Magnetism and Magnetic Resonance Spectroscopy*, Prentice – Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1973
37. A. Vlček, *Struktura a vlastnosti koordinačních sloučenin*, Academia, Praha, 1966
38. K. H. J. Buschow, F. R. Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, New York: Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2003
39. S. Krupička, *Fyzika feritů a příbuzných magnetických kysličníků*, Academia, Praha, 1969
40. D. Gatteschi, P. Carretta, A. Lascialfari, *Phys. B* 289-290 (2000) 94–105
41. E. Coronado, D. Gatteschi, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2513–2515
42. J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials, Volume II, Molecule-Based Materials*, Wiley – VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2001)
43. R. Clément et al., *Monatsch. Chem.* 134 (2003) 117–135
44. B. Zhang, Y. Zhang, M. Kurmoo, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 2513–2517
45. T. Fujino et al., *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 11–18
46. H.-P. Jia et al., *J. Mol. Struct.* 833 (2007) 49–52
47. A. Castiñeiras et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 1096–1103
48. L. Zhang et al., *Polyhedron* 19 (2000) 1105–1110
49. N.S. Ovanesyan et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) 1089–1090
50. K. Oyaizu et al., *Inorg. Chim. Acta* 321 (2001) 205–208
51. H.-Y. Shen et al., *Synth. React. Inorg. Met. – Org. Chem.* 32 (2002) 69
52. D. Armentano et al., *Inorg. Chem.* 41 (2002) 2007
53. S. Decurtins et al., *Inorg. Chim. Acta* 216 (1994) 65
54. E. Coronado et al., *Nature* 408 (2000) 447
55. E. Coronado et al., *Inorg. Chem.* 40 (2001) 113

56. M. Ruben, *Synthesis of Molecular Magnets*, in „Nanomagnets Embedded in Matrix“, Eds.: V Dupuis, 2006, in series „Magnets and Materials“, RCI Publisher, Bangalore/India
57. D. Gatteschi, *Sol. State Science* 10 (2008) 1701–1709
58. J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials, Volume I, Models and Experiments*, Wiley – VCH Verlag GmbH, Weinheim (2001)
59. J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials, Volume III, Nanosized Magnetic Materials*, Wiley – VCH Verlag GmbH, Weinheim (2001)
60. J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials, Volume IV, Molecule-Based Materials II*, 400 Wiley – VCH Verlag GmbH, Weinheim (2002)
61. J. V. Yakhmi, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 32, No. 3, June 2009, pp. 217–225
62. M. Tamura et al., *Chem. Phys. Lett.* 186 (1991)
63. P. Allemand et al., *Science* 253 (1991) 301
64. A. Mrzel et al., *Chem. Phys. Lett.* 298 (1998) 329
65. J. J. Novoa et al. (eds.) *Engineering of Crystalline Materials Properties*, Springer Science + Business Media B. V., 2008
66. J. S. Miller, A. J. Epstein, *Coordin. Chem. Rev.* 206–207 (2000) 651–660
67. M. L. Taliaferro, F. Palacio, J. S. Miller, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2677
68. G. T. Yee, J. S. Miller, *Magnetism – Molecules to Materials*, Eds., Wiley–VCH, Mannheim, 5, 223 (2005)
69. B. G. Morin et al., *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 5648
70. J. S. Miller, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 4392–4408
71. H. Okawa et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.* 67 (1994) 2139
72. A. Caneschi et al., *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 392
73. T. Mallah et al., *Science* 262 (1993) 1554
74. M. Verdauger et al., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 357 (1999) 2959–2976
75. D. Gatteschi, *J. Alloy. Compd.* 317–318 (2001) 8–12
76. G. Christou, *Polyhedron* 24 (2005) 2065–2075
77. D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) 1030–1036
78. J. S. Miller, A. J. Epstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 1319
79. K. I. Pokhodnya et al., *Adv. Mater.* 12 (2000) 410
80. S. - I. Ohkoschi et al., *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 5349
81. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, reactions, Occurrences and Uses*, second ed. Wiley- VCH, Weinheim, 2003

82. http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_7_5_oxidy/obrazek75_77.htm
83. T. Neuberger et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 293(1) (2005) 483–496
84. W. Chang et al., *Nanostruc. Mater.* 4(5) (1994) 507–520
85. A. Tavakoli et al., *Chem. Pap.* 61(3) (2007) 151–170
86. S. Martelli et al., *Appl. Surf. Sci.* 154-155 (2000) 353–359
87. A. G. Roca et al., *Nanotechnology* 17(11) (2006) 2783–2788
88. H. Hibst, E. Schwab, in: R. W. Cahn (Ed.) *Electronic and Magnetic Properties of Metal and Ceramics*, VCH, Weinheim, 1994
89. M. P. Sharrock, R. E. Bodnar, *J. Appl. Phys.* 57(8) (1985) 3919–3924
90. R. L. Bailey, *J. Magn. Magn. Mater.* 39 (1983) 178–182
91. S. W. Charles, J. Poppwell, *IEEE Trans. Magn.* 16(2) (1980) 172–177
92. www.biomagres.com/content/1/1/2
93. H. Tokoro et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1676–1678
94. L. Babes et al., *J. Colloid Interf. Sci.* 212(2) (1999) 474–482
95. Q. Liu et al., *Nanotechnology* 18(38) (2007)
96. A. C. Doriguetto et al., *Phys. Chem. Minerals* 30 (2003) 249–255
97. P. Heřmánková, M. Heřmánek, R. Zbořil, *Eur. J. Inorg. Chem.*, DOI: 10.1002/edic.200900835
98. Roman Boča, *Theor. Found. Mol. Magn.*, Elsevier Science S. A., 1999