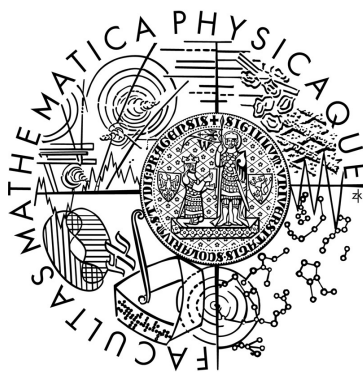


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Petr Dvořák

Studium spin-mřížkové a spin-spinové relaxace NMR jader ^1H ve vodě

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Jiří Englich, DrSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2011

Děkuji vedoucímu své bakalářské práce prof. RNDr. Jiřímu Englichovi, DrSc. za trpělivost a příkladné vedení při psaní této práce. Dále děkuji Mgr. Pavlu Srbovi a doc. RNDr. Janu Langovi, Ph.D. za pomoc s ovládáním spektrometru a teoretické konzultace.

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

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

V Praze dne 25.5.2011

Petr Dvořák

Název práce: Studium spin-mřížkové a spin-spinové relaxace NMR jader ^1H ve vodě.

Autor: Petr Dvořák

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Jiří English, DrSc., Katedra fyziky nízkých teplot

Abstrakt: Pomocí experimentálních metod NMR vysokého rozlišení byly měřeny závislosti spin-mřížkové a spin-spinové relaxační rychlosti jader ^1H na koncentraci H_2O v roztocích H_2O - D_2O . Před tímto měřením byl prostudován vliv radiačního dampingu, paramagnetických příměsí a teploty na měření relaxačních rychlostí a metody jeho potlačení. Dále byla naměřena závislost spin-mřížkové a spin-spinové relaxační rychlosti jader ^{17}O na koncentraci H_2O v roztocích H_2O - D_2O . Naměřené výsledky byly diskutovány a interpretovány s cílem ověřit správnost předchozích interpretací a s cílem posoudit vliv chemické výměny.

Klíčová slova: voda, těžká voda, spin-mřížková relaxace, spin-spinová relaxace

Title: The study of spin-lattice and spin-spin NMR relaxation of ^1H nuclei in water.

Author: Petr Dvořák

Department: Department of Low Temperature Physics

Supervisor: prof. RNDr. Jiří English DrSc., Department of Low Temperature Physics

Abstract: The dependences of spin-lattice and spin-spin relaxation rates of ^1H nuclei on the concentration of H_2O in H_2O - D_2O mixtures were measured using experimental methods of high resolution NMR. Before this measurement, we investigated the influence of radiation damping, paramagnetic impurities and temperature upon measurement of relaxation rates, as well as methods of its reduction. We also measured the dependences of spin-lattice and spin-spin relaxation rates of ^{17}O nuclei on the concentration of H_2O in H_2O - D_2O mixtures. We discuss the results, aiming to verify the accuracy of prior interpretations and to assess the influence of chemical exchange.

Keywords: water, heavy water, spin-lattice relaxation, spin-spin relaxation

Obsah

Úvod.....	1
1. Teorie.....	3
1.1. Jev magnetické rezonance – elementární kvantový popis.....	3
1.1.1. Jaderný spin a jaderný magnetický moment.....	3
1.1.2. Gyromagnetická částice v konstantním magnetickém poli.....	3
1.1.3. Vliv časově proměnného pole.....	4
1.2. Jev magnetické rezonance – klasický fenomenologický popis	6
1.2.1. Pohyb ve statickém magnetickém poli.....	6
1.2.2. Pohyb za přítomnosti kruhově polarizovaného pole.....	7
1.2.3. Blochovy rovnice.....	8
1.3. Interakce uvnitř spinového systému – projevy ve spektru.....	9
1.3.1. Chemické stínění a chemický posuv.....	9
1.3.2. Přímá dipól-dipólová interakce.....	10
1.3.3. Nepřímá spin-spinová interakce.....	11
1.3.4. Kvadrupólová interakce.....	11
1.3.5. Chemická výměna.....	11
1.4. Relaxace.....	12
1.4.1. Obecný relaxační mechanismus.....	12
1.4.2. Relaxace dipól-dipólovou interakcí.....	13
1.4.3. Relaxace vlivem anizotropie chemického stínění.....	16
1.4.4. Relaxace kvadrupólovou interakcí.....	16
1.4.5. Relaxace vlivem chemické výměny.....	17
1.4.6. Princip sčítání relaxačních příspěvků.....	17
1.4.7. Příspěvek dipól-dipólové interakce k spin-mřížkové a spin-spinové relaxaci jader ^1H v systémech H_2O - D_2O	18
2. Metodika měření relaxačních dob.....	22
2.1. Měření spin-mřížkové relaxační doby (T_1).....	22
2.1.1. Inversion recovery.....	22
2.2. Měření spin-spinové relaxační doby (T_2).....	23
2.2.1. Dvou-impulsové spinové echo.....	23
2.2.2. Měření T_2 v kapalinách – vliv difuze.....	24
2.2.3. Sekvence CPMG.....	25
2.3. Měření T_1 a T_2 za přítomnosti Radiačního dampingu.....	25
2.3.1. Radiační damping.....	25
2.3.2. Vliv Radiačního dampingu na měření T_1	29
2.3.3. Vliv Radiačního dampingu na měření T_2	31
3. Parametry spektrometrů a vzorků.....	33
3.1. Parametry spektrometrů.....	33
3.1.1. Spektrometr vysokého rozlišení.....	33
3.1.2. Spektrometr fyzikálního praktika.....	33
3.2. Parametry vzorků.....	35
3.2.1. Systémy H_2O - D_2O	35
3.2.2. Vzorky pro studium metodiky měření T_2 metodou spinového echa v nehomogenním magnetickém poli.....	37
4. Výsledky měření, diskuse a interpretace.....	38
4.1. Studium jevů a vlivů ovlivňujících měření relaxačních dob na spektrometru	

vysokého rozlišení.....	38
4.1.1. Radiační damping.....	38
4.1.2. Vliv paramagnetických příměsí, rozpuštěných plynů, metody odplynění.....	41
4.1.3. Závislost spin-mřížkové relaxační doby na teplotě.....	44
4.2. Závislost relaxačních dob jader ^1H na objemové koncentraci H_2O	47
4.2.1. Závislost spin-mřížkové relaxační doby na objemové koncentraci H_2O	47
4.2.1.1. Výsledky měření.....	47
4.2.1.2. Diskuse chyb měření.....	48
4.2.1.3. Srovnání s předchozími výsledky, diskuse a interpretace.....	50
4.2.2. Závislost spin-spinové relaxační doby na objemové koncentraci H_2O	55
4.2.2.1. Výsledky měření.....	55
4.2.2.2. Diskuse chyb měření.....	57
4.2.2.3. Srovnání výsledků, diskuse a interpretace.....	57
4.3. Závislost relaxačních dob jader ^{17}O na objemové koncentraci H_2O	60
4.3.1. Výsledky měření.....	60
4.3.2. Diskuse a interpretace.....	62
4.4. Studium vlivu difuze na měření T_2 dvou- impulsovým spinovým echem.....	63
4.4.1. Výsledky měření.....	63
4.4.2. Diskuse.....	64
4.4.3. Rozbor závislosti chyby měření T_2 metodou dvou-impulsového spinového echa v nehomogenním magnetickém poli na A , T_2 a c	66
4.4.4. Odhad chyby měření T_2 pro případ měření na spektrometru fyzikálního praktika.....	69
Závěr.....	72
Seznam použité literatury.....	73
Seznam tabulek.....	75
Seznam použitých zkratk.....	76
Přílohy.....	77
I. Parametry měření.....	77
I.I. Parametry měření ke kapitole 4.1.1.....	77
I.II. Parametry měření ke kapitole 4.1.2.....	77
I.III. Parametry měření ke kapitole 4.1.3.....	78
I.IV. Parametry měření ke kapitole 4.2.....	79
I.V. Parametry měření ke kapitole 4.3.....	80
I.VI. Parametry měření ke kapitole 4.4.1.....	80
II. Grafy.....	81
II.I. Grafy ke kapitole 4.1.....	81
II.II. Grafy ke kapitole 4.2.....	98
II.III. Grafy ke kapitole 4.3.....	112
II.IV. Grafy ke kapitole 4.4.....	117

Úvod

Motivace a cíle

Voda je jednou z nejrozšířenějších a pro život nejpodstatnějších sloučenin na světě. Ačkoliv má velmi jednoduchou strukturu, vykazuje mnoho zajímavých vlastností, mezi něž patří mnoho anomálií – například anomálie hustoty, izotermické kompresibility, atd. [5]. Příčiny těchto vlastností lze hledat v dynamických procesech probíhajících ve vodě, zejména v tvorbě vodíkových můstků. Metoda spektroskopie jaderné magnetické rezonance (NMR) vysokého rozlišení, a studium relaxací jako její součásti, je jedním z nástrojů, které jsou schopny přinést informace o dynamickém chování molekul.

Jednou z prvních prací, která se zabývá relaxací jader ^1H v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ je článek publikovaný W. A. Andersonem a J. T. Arnoldem v roce 1956 [11], ve kterém byla naměřena závislost spin-mřížkové relaxační rychlosti na koncentraci H_2O . Jejich interpretace je však příliš jednoduchá a navíc v [11] neměřili závislost spin-spinové relaxační rychlosti na koncentraci H_2O . Proto mezi hlavní cíle této práce patří:

- Připravit vzorky roztoků $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ různých koncentrací H_2O .
- Naměřit závislost spin-mřížkové relaxační rychlosti jader ^1H na koncentraci H_2O na 500 MHz spektrometru NMR vysokého rozlišení.
- Naměřenou závislost interpretovat s cílem posouzení jednohustoty interpretace v [11].
- Naměřit závislost spin-spinové relaxační rychlosti jader ^1H na koncentraci H_2O na 500 MHz spektrometru NMR vysokého rozlišení.
- Naměřenou závislost interpretovat s cílem posouzení vlivu chemické výměny.

Měření relaxačních rychlostí ve vodě je ale provázáno několika nepříznivými vlivy. Proto mezi další cíle této práce patří:

- Před samotným měřením závislostí relaxací na koncentraci H_2O prostudovat vliv radiačního dampingu na měření relaxací v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ a metody jeho potlačení.
- Prostudovat vliv paramagnetických příměsí a metody jeho odstranění.
- Prostudovat vliv teploty na měření relaxací v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$.

Dále vedlejšími cíli této práce jsou:

- Naměřit závislost spin-mřížkové a spin-spinové relaxační rychlosti jader ^{17}O na koncentraci H_2O a pokusit se ji interpretovat
- Naměřit závislost spin-mřížkové a spin-spinové relaxační rychlosti jader ^1H na koncentraci H_2O na 18 MHz spektrometru NMR fyzikálního praktika MFF UK.

Členění práce

Práce je rozdělena do čtyř kapitol. V první kapitole je stručně popsána teorie jevu magnetické rezonance a teorie relaxací. Druhá kapitola je věnována metodice měření relaxačních dob. Ve třetí kapitole jsou uvedeny parametry spektrometrů a vzorků použitých při měření v této práci. A v poslední kapitole jsou uvedeny a interpretovány naměřené výsledky.

1. Teorie

1.1. Jev magnetické rezonance – elementární kvantový popis

1.1.1. Jaderný spin a jaderný magnetický moment

Stav jádra lze charakterizovat pomocí jeho hmotnosti, elektrického náboje, počtu protonů Z , počtu neutronů N , počtu nukleonů $A = Z + N$ a mnoha dalších parametrů. Pro popis jevu magnetické rezonance je důležitý jaderný spin a jaderný magnetický moment.

Jaderným spinem rozumíme vlastní moment hybnosti jádra $\vec{I}$. Vlastní hodnoty jaderného spinu $|\vec{I}|$ jsou určeny hodnotou kvantového čísla jaderného spinu I , které může nabývat hodnot $0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$. Platí

$$|\vec{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}. \quad (1.1)$$

Dále pro z-ovou složku jaderného spinu máme

$$I_{z,m} = \hbar m_I, \quad (1.2)$$

kde m_I je magnetické kvantové číslo, které může nabývat $2I+1$ hodnot: $I, I-1, \dots, -I+1, -I$.

Jádra s nenulovým jaderným spinem mají také nenulový magnetický dipól-dipólový moment. Magnetický moment není kolineární s jaderným spinem, proto se zde zavádí tak zvaný jaderný gyromagnetický poměr γ , který vyjadřuje skutečný poměr magnetického momentu a spinu jádra. Velikost magnetického momentu a jeho z-ová složka jsou pak dány vztahy

$$|\vec{\mu}| = |\gamma| \hbar |\vec{I}|, \quad (1.3)$$

$$\mu_{z,m} = \gamma \hbar m_I. \quad (1.4)$$

Gyromagnetický poměr je charakteristická konstanta pro dané jádro a může nabývat kladných i záporných hodnot [6].

1.1.2. Gyromagnetická částice v konstantním magnetickém poli

Vložíme-li gyromagnetickou částici, charakterizovanou spinem $\vec{I}$ a magnetickým momentem $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$, do konstantního vnějšího magnetického pole $\vec{B}_0$, dojde k interakci mezi magnetickým momentem částice a magnetickým polem. Hamiltonián této interakce má tvar

$$H_0 = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 . \quad (1.5)$$

Zvolíme-li souřadnou soustavu speciálně tak, aby platilo $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$, pak se vztah (1.5) zjednoduší na

$$H_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar I_z B_0 . \quad (1.6)$$

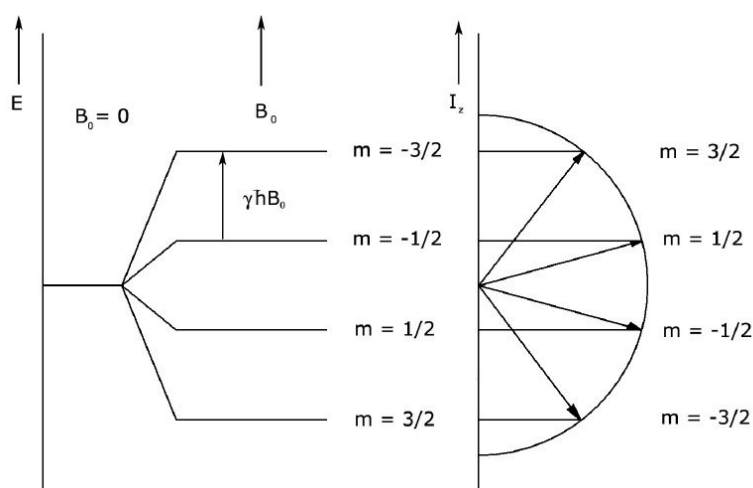
Pro vlastní hodnoty energie pak máme

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m , \quad (1.7)$$

kde m je magnetické kvantové číslo.

Soustava těchto $2I + 1$ vlastních, ekvidistantních hodnot energií tvoří tzv. Zeemanův multiplet. Energetická vzdálenost dvou sousedních hladin je rovna [6]

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 . \quad (1.8)$$



Obr.1.1: Zeemanův multiplet pro $I=3/2$.

1.1.3. Vliv časově proměnného pole

Nyní uvažme situaci, kdy na gyromagnetickou částici, kromě statického magnetického pole $\vec{B}_0$ orientovaného ve směru osy z , působí ještě časově proměnné pole konstantní amplitudy B_1 , jehož vektor magnetické indukce rotuje konstantní úhlovou rychlostí ω v rovině xy . Tedy částice je vystavena poli

$$\vec{B} = B_1(\vec{i} \cos \omega t + \vec{j} \sin \omega t) + \vec{k} B_0 , \quad (1.9)$$

kde $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ jsou jednotkové vektory podél souřadných os.

Hamiltonián interakce magnetického momentu částice s polem je pak dán součtem

dvou členů

$$H = H_0 + H_1(t) , \quad (1.10)$$

kde první člen je dán vztahem (1.6) a druhý člen popisující vliv časově proměnného pole je roven

$$H_1(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_1 = -\gamma B_1 (I_x \cos \omega t + I_y \sin \omega t) . \quad (1.11)$$

Vztah (1.11) lze upravit pomocí „zvyšovacího“ $I^+ = I_x + i I_y$ a „snížovacího“ $I^- = I_x - i I_y$ operátoru

$$H_1(t) = -\frac{B_1}{2} \gamma \hbar (e^{i\omega t} I^+ + e^{-i\omega t} I^-) . \quad (1.12)$$

Operátor I^+ , respektive I^- při působení na vlastní funkci operátoru I_z zvyšuje, respektive snižuje hodnotu magnetického kvantového čísla m o jedničku.

Za předpokladu $B_1 \ll B_0$ lze vliv časově závislého hamiltoniánu $H_1(t)$ považovat za časově závislou poruchu. Z poruchového počtu potom plyne, že malá časově závislá porucha může indukovat přechody mezi jednotlivými vlastními stavy neporušeného hamiltoniánu (tedy mezi jednotlivými hladinami Zeemanova multipletu). Pravděpodobnost přechodu mezi stavem s kvantovým číslem m' a m je úměrná maticovému elementu poruchy

$$P_{m',m} \approx |\langle m' | H_1 | m \rangle|^2 . \quad (1.13)$$

Jelikož v (1.12) vystupují operátory I^+ a I^- , jsou povoleny jen přechody s $m' = m \pm 1$, přičemž díky symetrii maticových elementů $\langle m' | H_1 | m \rangle$ jsou přechody na vyšší i na nižší hladinu stejně pravděpodobné.

Přechod indukovaný časově proměnným polem je spojen s absorpcí či emisí kvanta energie daného vztahem (1.8). Označíme-li $\Delta E = \hbar \omega_0$, dostaneme z (1.8) podmínku pro tzv. Larmorovu frekvenci (nebo též frekvenci Larmorovy precese)

$$\omega_0 = |\gamma| B_0 . \quad (1.14)$$

Tato podmínka udává, jakou úhlovou frekvenci musí časově proměnné pole $\vec{B}_1$ mít, aby mohlo indukovat přechody mezi hladinami Zeemanova multipletu.

Jev, kdy časově proměnné pole $\vec{B}_1$ indukuje přechody mezi hladinami Zeemanova multipletu nazýváme jadernou magnetickou rezonancí [6].

1.2. Jev magnetické rezonance – klasický fenomenologický popis

V předchozích kapitolách jsme z hlediska kvantové mechaniky popsali chování gyromagnetické částice v magnetickém poli a vyložili podstatu jevu magnetické rezonance. V této kapitole se naopak budeme zabývat popisem chování částice, nesoucí magnetický moment $\vec{\mu}$ a mechanický moment hybnosti $\vec{J}$, pro něž platí $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$, v magnetickém poli klasickými metodami, neboť tento postup je velmi názorný.

Východiskem následujících úvah bude pohybová rovnice pro střední hodnotu magnetického momentu jádra vloženého do magnetického pole, již lze odvodit na základě kvantově mechanických úvah [6]

$$\frac{d\langle\vec{\mu}\rangle}{dt} = \gamma[\langle\vec{\mu}\rangle \times \vec{B}]. \quad (1.15)$$

Budeme-li kvantově mechanické stření hodnoty magnetického momentu a momentu hybnosti považovat za klasické vektorové veličiny, které označíme $\vec{\mu}$ a $\vec{J}$, můžeme rovnici (1.15) dát klasický smysl a přepsat ji do tvaru

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma[\vec{\mu} \times \vec{B}]. \quad (1.16)$$

Z tvaru této rovnice je vidět gyroskopické chování částice. V dalším textu budeme hledat řešení rovnice (1.16) pro několik speciálních případů průběhů magnetického pole. [6]

1.2.1. Pohyb ve statickém magnetickém poli

Předpokládejme, že na částici působí časově konstantní magnetické pole $\vec{B}_0$ orientované ve směru osy z laboratorní soustavy souřadné $S \equiv (x, y, z)$, tedy $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$. Řešení rovnice (1.16) pro tento případ nejsnadněji nalezneme přechodem do soustavy $S' = (x', y', z')$ rotující kolem osy z konstantní úhlovou rychlostí $\vec{\omega}$. Označíme-li $\delta\vec{\mu}/\delta t$ časovou derivaci $\vec{\mu}(t)$ vztahenou k soustavě S' , pak platí

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} + \vec{\omega} \times \vec{\mu}. \quad (1.17)$$

Dosazením (1.17) do (1.16) dostaneme

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{B}_{ef}), \quad (1.18)$$

kde $\vec{B}_{ef}$ je efektivní magnetické pole

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} . \quad (1.19)$$

Vidíme, že v rotující soustavě souřadné na částici kromě statického pole $\vec{B}_0$ působí ještě zdánlivé pole $\vec{\omega}/\gamma$, ale jinak má rovnice (1.18) formálně stejný tvar jako rovnice (1.16). Částice se tedy chová tak, jako kdyby na ni působilo pole dané vztahem (1.19).

Zajímavá situace nastane, zvolíme-li pro úhlovou frekvenci otáčení soustavy S' hodnotu

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0 . \quad (1.20)$$

Potom platí $\vec{B}_{ef} = 0$, rovnice (1.18) má triviální tvar a magnetický moment je vůči soustavě S' nehybný. Předpokládáme-li, že magnetický moment svírá s osou z' nějaký úhel ϑ daný počátečními podmínkami, pak můžeme snadno popsat jeho pohyb vůči laboratorní soustavě S . Magnetický moment bude opisovat kuželovou plochu s vrcholovým úhlem 2ϑ , tedy bude konat precesní pohyb, který nazýváme Larmorovou precesí, s Larmorovou frekvencí $\vec{\omega}_0$. Z (1.20) plyne pro velikost Larmorovy frekvence vztah

$$\omega_0 = |\gamma| B_0 , \quad (1.21)$$

což je již známý vztah, který jsme získali při kvantovém popisu [6].

1.2.2. Pohyb za přítomnosti kruhově polarizovaného pole

Nyní předpokládejme, že kromě statického pole $\vec{B}_0$ orientovaného ve směru osy z , působí na částici proměnné pole $\vec{B}_1$ kruhově polarizované v rovině x - y . Tedy jde o stejnou situaci jako v kapitole 1.1.3.

Pro řešení pohybové rovnice magnetického momentu zavedeme souřadnou soustavu $S' = (x', y', z')$ rotující kolem osy z úhlovou rychlostí $\vec{\omega}$ tak, aby platilo $\vec{B}_1 \parallel x'$. Potom efektivní pole působící na částici má tvar

$$\vec{B}_{ef} = B_1 \vec{i}' + \left(B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma} \right) \vec{k} \quad (1.22)$$

a je časově konstantní.

Zavedením této soustavy souřadné jsme tedy problém převedli na předchozí případ a aplikací stejného postupu dostaneme podobný výsledek. Magnetický moment vykonává precesi tentokrát v rotující soustavě souřadné kolem efektivního pole $\vec{B}_{ef}$ s Larmorovou frekvencí v rotující soustavě $\vec{\omega}_0'$

$$\vec{\omega}_0' = -\gamma \vec{B}_{ef} . \quad (1.23)$$

Z hlediska pozorovatele v laboratorní soustavě S koná magnetický moment dosti složitý pohyb, neboť k popsané precesi přibude rotace kolem osy z s úhlovou rychlostí $\vec{\omega}$. Ve výsledku tedy jde o precesi doplněnou nutací.

Odpovídá-li frekvence kruhově polarizovaného pole Larmorově frekvenci ve statickém poli $\vec{B}_0$, tedy je-li splněna podmínka (1.20), redukuje se efektivní pole na

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_1. \quad (1.24)$$

Tento stav odpovídá stavu magnetické rezonance. Byl-li magnetický moment na počátku paralelní s osou z , bude nyní rotovat v rovině y', z' .

V praxi je důležitý případ, kdy pole $\vec{B}_1$ o rezonanční úhlové frekvenci působí po určitý časový interval τ (tzv. radiofrekvenční pulz). Směřoval-li původně vektor magnetického momentu ve směru osy z , pak po aplikaci pole $\vec{B}_1$ po dobu τ bude s osou z svírat úhel

$$\varphi = \gamma B_1 \tau. \quad (1.25)$$

Tohoto se využívá při aplikaci pulsních metod NMR, kdy se doba působení radiofrekvenčního pole často volí tak, aby úhel φ byl roven $\pi/2$ nebo π [6].

1.2.3. Blochovy rovnice

Způsob, kterým jsme doposud popisovali jev magnetické rezonance sice dává základní představy o podstatě jevu, ale při studiu jevu magnetické rezonance v látkách prakticky nelze použít, neboť nikdy nelze zcela zanedbat vzájemné interakce mezi jádry a interakce s ostatními stupni volnosti, jež souhrnně nazýváme mřížkou.

Při popisu magnetické rezonance v látkách je nutné studovat chování výsledného magnetického momentu jader připadajícího na jednotkový objem, tedy chování vektoru magnetizace $\vec{M}$ tvořeného pouze souborem magnetických momentů sledovaných jader. Chování vektoru magnetizace částic vložených do magnetického pole typu (1.9), s uvážením interakcí mezi spiny (spin-spinová interakce) a interakcí s mřížkou (spin-mřížková interakce), popisují fenomenologické pohybové rovnice, které nazýváme Blochovy rovnice.

Tyto rovnice vycházejí z pohybové rovnice typu (1.15), ale obsahují další členy popisující spin-spinovou a spin-mřížkovou interakci. Spin-spinová interakce uvnitř soustavy jaderných spinů zajišťuje jejich kolektivní chování, kdežto spin-mřížková interakce zajišťuje výměnu energie mezi spiny a mřížkou. Tedy spinový systém má tendenci přecházet do stavu tepelné rovnováhy s mřížkou. V případě, kdy je zapnuto jen stacionární magnetické pole $\vec{B}_0$, tedy $\vec{B}_1 = 0$, bude rovnovážná hodnota magnetizace $\vec{M}_0$ zřejmě orientovaná ve směru pole $\vec{B}_0$, tedy bude platit $\vec{M}_0 = (0, 0, M_0)$.

Blochovy rovnice předpokládají relaxační charakter ustavování rovnováhy mezi spinovým systémem a mřížkou. Pro podélnou složku magnetizace M_z se zavádí podélná relaxační doba (spin-spinová) T_1 a pro příčné složky M_x , M_y příčná relaxační doba

(spin-mřížková) T_2 . Časové změny jednotlivých složek magnetizace dané těmito relaxačními procesy jsou potom dány rovnicemi tvaru

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2}, \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1}.\end{aligned}\tag{1.26}$$

Blochovy rovnice potom mají tvar

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2}, \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}.\end{aligned}\tag{1.27}$$

1.3. Interakce uvnitř spinového systému – projevy ve spektru

1.3.1. Chemické stínění a chemický posuv

Po vložení souboru atomů do vnějšího magnetického pole $\vec{B}_0$ dojde k interakci vnějšího pole s elektronovým obalem atomu, která vede k polarizaci elektronů v okolí sledovaného jádra. Důsledkem tohoto je, že velikost magnetického pole, které na jádro působí, je mírně odlišné od velikosti statického pole. Larmorova frekvence jader je potom daná vztahem

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0(1 - \bar{\sigma}),\tag{1.28}$$

kde $\bar{\sigma}$ je bezrozměrný tenzor chemického stínění, který je konstantní v souřadném systému molekuly.

Jelikož orientace molekul vůči statickému poli jsou různé, tak bychom ve spektru měli pozorovat rozšířené čáry. V kapalinách se ale díky rychlému tepelnému pohybu molekul příspěvky různých směrů středují. Ve spektru se tedy projeví pouze izotropní část tenzoru chemického stínění, kterou lze vyjádřit jedinou skalární konstantou

$$\sigma_{izo} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) . \quad (1.29)$$

Tento jev nám tedy umožňuje odlišit od sebe atomy s různým chemickým okolím.

Velikost chemického stínění lze udávat v jednotkách frekvence, ale takto udaná hodnota závisí na velikosti statického pole $\vec{B}_0$. Proto se pro účely srovnávání spekter z různých spektrometrů s různými velikostmi statického pole zavádí tzv. chemický posuv, který se uvádí v jednotkách ppm (parts per million) a je definován vztahem

$$\delta_{izo} [ppm] = \frac{\omega_0 - \omega_{st}}{\omega_{st}} \cdot 10^6 = \frac{\sigma_{st} - \sigma_{izo}}{1 - \sigma_{st}} \cdot 10^6 \approx (\sigma_{st} - \sigma_{izo}) \cdot 10^6 , \quad (1.30)$$

kde ω_0 je Larmorova frekvence jader, ω_{st} je Larmorova frekvence jader zvoleného standardu, σ_{st} a σ_{izo} jsou izotropní části tenzorů chemického stínění zvoleného standardu a měřených jader – vztah platí pro kapaliny, v pevné fázi bychom museli brát v úvahu tenzorový charakter chemického stínění. Jako standard se pro měření vodíkových a uhlíkových spekter nejčastěji používá signál molekuly TMS (tetramethylsilan, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) [6].

1.3.2. Přímá dipól-dipólová interakce

Další interakcí, ke které ve sledovaném systému jader a elektronů dochází, je přímá dipól-dipólová interakce, tedy interakce mezi jadernými magnetickými dipóly. Princip interakce je následující: každý jaderný spin se chová jako magnetický dipól a generuje ve svém okolí magnetické pole, na které ostatní jádra reagují, přičemž tato interakce je vzájemná. Tato interakce je často označována jako interakce „přes prostor“, neboť pole vyvolané dipólem působí na ostatní dipóly přímo. Dipól-dipólová interakce může být intermolekulární i intramolekulární.

Hamiltonián interakce pro jedno vybrané jádro má tvar

$$\hat{H}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} , \quad (1.31)$$

kde indexem i je označeno sledované jádro, index j probíhá přes všechny ostatní jádra v systému, μ_0 je permeabilita vakua, $\vec{\mu}_i = \gamma_i \vec{I}_i$, $\vec{\mu}_j = \gamma_j \vec{I}_j$ jsou magnetické momenty jednotlivých jader a $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, kde $\vec{r}_i$ a $\vec{r}_j$ jsou polohové vektory jader i a j .

Vidíme, že velikost dipól-dipólové interakce mezi dvěma jádry je závislá na jejich vzdálenosti a na orientaci jejich spojnice vůči směru statického magnetického pole.

Projev dipól-dipólové interakce ve spektru NMR v pevné fázi spočívá v rozšíření spektrální čáry. V případě kapalin se ale tato interakce díky rychlým molekulárním pohybům střeďuje k nule a ve spektrech se neprojevuje. Může ale být dominantním relaxačním mechanismem [6].

1.3.3. Nepřímá spin-spinová interakce

Nepřímou spin-spinovou interakcí, kterou též nazýváme J-interakcí, rozumíme interakci jaderných spinů prostřednictvím vazebných elektronů. Princip je následující: magnetické momenty jader polarizují vazebné elektrony a tato polarizace je dále přenášena na další jádra, což ovlivní lokální pole v okolí sledovaného jádra.

Projevem ve spektru NMR je charakteristické rozštěpení rezonanční čáry, které odpovídá počtu možných hodnot celkového magnetického momentu sousedních interagujících skupin ekvivalentních jader, tj. jader se stejným chemickým okolím v molekule.

Velikost této interakce nezávisí na velikosti statického magnetického pole a na rozdílu od přímé dipól-dipólové interakce se v kapalinách nestřeďuje k nule a její projev ve spektru tedy zůstává zachován [6].

1.3.4. Kvadrupólová interakce

Jádra se spinem $I > 1/2$ mají nenulový kvadrupólový moment. V případě pevných látek se ve spektru NMR objeví další charakteristické štěpení rezonančních čar kvadrupólovou interakcí. Velikost tohoto štěpení je závislá na velikosti kvadrupólového momentu jádra, na tvaru gradientu elektrického pole v místě jádra a na vzájemné orientaci hlavních os tenzoru gradientu lokálního elektrického pole a směru vnějšího magnetického pole.

Hamiltonián kvadrupólové interakce má tvar

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} V_{zz} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)], \quad (1.32)$$

kde eQ je kvadrupólový moment jádra, $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ je parametr asymetrie, V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} jsou složky gradientu elektrického pole v místě jádra a $\hat{I}_+$, $\hat{I}_-$ jsou „zvyšovací“ a „snižovací“ operátory momentu hybnosti ($\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$, $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$).

V případě kapalin se vliv kvadrupólové na tvar spektra díky rychlým molekulárním pohybům vystřeďuje k nule. Podobně jako u přímé dipól-dipólové interakce může však být významným relaxačním mechanismem [9].

1.3.5. Chemická výměna

Pod pojmem chemické výměny rozumíme všechny procesy, při nichž se sledované jádro dostává do místa s jiným chemickým stíněním. Jde například o chemické reakce, výměny atomů, změny konformace molekul, atd. Má-li nějaká molekula například dvě možné konformace, které se magneticky a chemicky liší, potom ve spektru NMR uvidíme dvě čáry za předpokladu, že frekvence přechodů mezi jednotlivými konformacemi je nízká oproti vzdálenosti čar ve spektru. V tomto případě mluvíme o pomalé chemické výměně. S rostoucí rychlostí chemické výměny se tyto dvě čáry rozšiřují, až splynou v jednu čáru, která je z počátku velmi široká, ale s dalším růstem rychlosti chemické výměny se zužuje.

Podobná situace nastává i v případě, kdy se místo změn mezi konformacemi molekul jedná o výměnu sledovaných atomů mezi dvěma magneticky různými pozicemi, přičemž tato výměna může probíhat buď intermolekulárně či intramolekulárně.

Chemická výměna ovlivňuje nejenom tvar spektrální čáry, ale projevuje se i v relaxačních mechanismech [6].

Ve vzorku čisté vody se chemická výměna nijak neprojeví. Ve směsích lehké a těžké vody si molekuly mohou při srážkách vyměňovat vodíky za deuteria (izotopová výměna), tedy projev chemické výměny je zde možný. Tyto výměny ovšem probíhají rychle a ve spektru NMR jsou obtížně pozorovatelné [20].

1.4. Relaxace

Pod pojmem relaxace spinového systému rozumíme proces, kdy se excitovaný spinový stav navrácí do rovnováhy a vektor magnetizace postupně nabývá své rovnovážné hodnoty. Rychlost takovýchto procesů charakterizujeme relaxačními dobami, případně relaxačními rychlostmi, čímž se rozumí převrácená hodnota relaxačních dob.

Z fenomenologického hlediska (jak už bylo řečeno v kapitole 1.2.3) rozeznáváme dva typy relaxačních procesů – spin-mřížková (podélná) a spin-spinová (příčná) relaxace, jež jsou v Blochových rovnicích popsány relaxačními dobami T_1 a T_2 . Spin-mřížková relaxace popisuje vývoj podélné složky magnetizace M_z a spin-spinová relaxace popisuje vývoj příčných složek magnetizace M_x a M_y . Spin-mřížková relaxace zahrnuje procesy výměny energie mezi spiny a ostatními stupni volnosti (mřížkou), kdežto spin-spinová relaxace souvisí s interakcí mezi spiny navzájem, přičemž se jedná o adiabatický proces a nedochází tedy ke změně energie spinového systému.

V této kapitole budeme diskutovat mechanismy způsobující relaxaci spinového systému. Zejména se budeme zabývat dipól-dipólovou interakcí, dále relaxací vlivem anizotropie chemického stínění a relaxací kvadrupólovou interakcí.

1.4.1. Obecný relaxační mechanismus

Obecně lze relaxační mechanismus vysvětlit jako důsledek fluktuací magnetického pole v místě sledovaného jádra. Tyto fluktuace jsou způsobeny pohyby molekul, ostatními jádry jako důsledek dipól-dipólové interakce a mnoha dalšími interakcemi.

Pro konkrétnější představu se podívejme například na x-ovou složku magnetického pole B_x . Pro jednoduchost předpokládejme, že fluktuace magnetického pole jsou zcela náhodné. Potom x-ová složka B_x magnetického pole má nulovou časovou střední hodnotu $\langle B_x(t) \rangle = 0$, přičemž totéž platí nestředujeme-li přes čas ale přes všechny spiny v souboru (tedy přes prostor). Dále platí, že střední kvadratická odchylka náhodně fluktuujícího pole je nenulová $\langle B_x^2(t) \rangle \neq 0$ a je stejná pro všechna ekvivalentní jádra v celém systému spinů.

Pro popis náhodně fluktuující funkce se zavádí tzv. korelační funkce, která v našem případě, kdy náhodně fluktuující funkcí je x-ová složka magnetického pole, je rovna

$$K(\tau) = \langle B_x(t) B_x(t+\tau) \rangle, \quad (1.33)$$

kde se středuje pře čas t .

Jelikož funkce $B_x(t)$ fluktuuje náhodně, musí korelační funkce splňovat jednak $K(\tau) \rightarrow 0$ pro $\tau \rightarrow \infty$ a dále musí v $\tau=0$ nabývat svého maxima. Těmto vlastnostem vyhovuje například exponenciální funkce, zavedená při popisu Brownova pohybu v kapalinách

$$K(\tau) = \langle B_x^2(t) \rangle e^{-\frac{|\tau|}{\tau_c}}, \quad (1.34)$$

kde τ_c je korelační čas, který udává rychlost fluktuace.

Pro popis relaxačních mechanismů je důležitá spektrální hustota korelační funkce definovaná vztahem

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (1.35)$$

Pro výše uvedený případ náhodně fluktuujícího pole pak přímou integrací dostaneme

$$J(\omega) = \langle B_x^2(t) \rangle \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}. \quad (1.36)$$

1.4.2. Relaxace dipól-dipólovou interakcí

Mechanismus relaxace dipól-dipólovou interakcí byl poprvé podrobně popsán v článku [8], jehož autory jsou: N. Bloembergen, E. M. Purcell a R.V. Pound.

Při odvozování vztahů pro relaxační rychlosti dané dipól-dipólovou interakcí autoři vycházejí z následujícího hamiltoniánu popisující systém spinů vloženého do magnetického pole

$$\hat{H} = \sum_i \gamma_i \hbar \vec{I}_i \cdot \vec{B}_0 + \sum_i \gamma_i \hbar \vec{I}_i \cdot \sum_j \frac{\gamma_j \hbar \vec{I}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3\gamma_j \hbar \vec{r}_{ij} \cdot (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{I}_j)}{r_{ij}^5}. \quad (1.37)$$

První člen představuje Zeemanovu interakci se statickým polem a druhý člen představuje dipól-dipólovou interakci. V sumaci přes j je ukryto lokální magnetické pole, vznikající dipól-dipólovou interakcí mezi jádry v systému, které cítí každé sledované jádro. Člen popisující dipól-dipólovou interakci v tomto hamiltoniánu lze přechodem do sférických souřadnic a vhodnými úpravami přepsat do tvaru

$$\hat{H}_{DD} = \sum_i \sum_j \frac{\gamma_i^2 \hbar^2}{r_{ij}^3} (A + B + C + D + E + F), \quad (1.38)$$

kde

$$A = I_{zi} I_{zj} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) , \quad (1.39a)$$

$$B = -\frac{1}{4} (I_i^- I_j^+ + I_i^+ I_j^-) (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) , \quad (1.39b)$$

$$C = -\frac{3}{2} (I_i^+ I_{zj} + I_j^+ I_{zi}) \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} e^{-i \varphi_{ij}} e^{i \gamma H_0 t} , \quad (1.39c)$$

$$D = -\frac{3}{2} (I_i^- I_{zj} + I_j^- I_{zi}) \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} e^{i \varphi_{ij}} e^{-i \gamma H_0 t} , \quad (1.39d)$$

$$E = -\frac{3}{4} I_i^+ I_j^+ \sin^2 \theta_{ij} e^{-2i \varphi_{ij}} e^{2i \gamma H_0 t} , \quad (1.39e)$$

$$F = -\frac{3}{4} I_i^- I_j^- \sin^2 \theta_{ij} e^{2i \varphi_{ij}} e^{-2i \gamma H_0 t} , \quad (1.39f)$$

kde $I^+ = I_x + i I_y$, $I^- = I_x - i I_y$ jsou zvyšovací a snižovací operátory.

Členy A a B představují poruchu nezávislou na čase, kdežto členy C až F představují periodickou poruchu malé amplitudy. Je-li celková energie systému popsána kvantovým číslem m , lze členy A až F rozdělit do tří skupin podle působení na vlnovou funkci celého systému. Členy A a B nemění hodnotu kvantového čísla m , členy C a D zvyšují, resp. snižují kvantové číslo m o jedničku ($\Delta m = 1$) a členy E a F zvyšují, resp. snižují kvantové číslo m o dvě ($\Delta m = 2$).

Pokud bychom měli zcela rigidní mřížku, pak by přechody dané členy C až F byly zakázané. Není-li ale mřížka zcela pevná, pak členy C až F mohou indukovat přechody mezi jednotlivými energetickými hladinami, čímž si systém vyměňuje energii s mřížkou a tedy relaxuje k rovnovážnému stavu.

Definujme dále Fourierovy obrazy jednotlivých souřadnicových částí v členech A až F násobených r_{ij}^{-3}

$$\left\langle \sum_j \left| (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}(t)) r_{ij}^{-3}(t) \right|^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J^{(0)}(\omega) d\omega , \quad (1.40a)$$

$$\left\langle \sum_j \left| \sin \theta_{ij}(t) \cos \theta_{ij}(t) e^{i \varphi_{ij}(t)} r_{ij}^{-3}(t) \right|^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J^{(1)}(\omega) d\omega , \quad (1.40b)$$

$$\left\langle \sum_j \left| \sin^2 \theta_{ij}(t) e^{2i \varphi_{ij}(t)} r_{ij}^{-3}(t) \right|^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J^{(2)}(\omega) d\omega , \quad (1.40c)$$

kde ω je úhlová frekvence.

Uvážíme-li nyní členy C až F vidíme, že pokud nastane případ kdy $J^{(1)}(-\omega_0)$ a $J^{(1)}(\omega_0)$, kde ω_0 je úhlová frekvence Larmorovy precese, jsou nenulové, pak se členy C a D stanou poruchami nezávislými na čase, čímž jsou umožněny přechody s $\Delta m=1$. Podobně jsou-li $J^{(2)}(-2\omega_0)$ a $J^{(2)}(2\omega_0)$ nenulové, pak se člen E a F stanou poruchami nezávislými na čase a jsou tak umožněny přechody s $\Delta m=2$.

Dále pomocí poruchové teorie lze vypočítat pravděpodobnost přechodu s $\Delta m=1$. Pro systém stejných jader dostaneme

$$W_{m_i \rightarrow m_i+1} = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 (I - m_i)(I + m_i + 1) I(I + 1) \left(J^{(1)}(\omega_0) + \frac{1}{2} J^{(2)}(2\omega_0) \right) \quad (1.41)$$

a pro systém různých jader

$$W_{m_i \rightarrow m_i+1} = \frac{3}{4} \gamma_i^2 \hbar^2 (I_i - m_i)(I_i + m_i + 1) \left(\sum_j \gamma_j^2 I_j(I_j + 1) \right) \left(J_j^{(1)}(\omega_{0i}) + \frac{1}{2} J_j^{(2)}(\omega_{0j} + \omega_{0i}) \right), \quad (1.42)$$

kde $\omega_{0j} = \gamma_j B_0$. [8]

A nyní konečně lze na základě rozboru pravděpodobností přechodů mezi hladinami s uvažováním, že populace v rovnovážném stavu jsou dány Boltzmanovým rozdělením, odvodit následující vztahy pro spin-mřížkovou a spin-spinovou relaxační rychlost danou dipól-dipólovou interakcí [6],[8]

$$R_1^{DD} = \frac{1}{T_1^{DD}} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I + 1) \left(J^{(1)}(\omega_0) + \frac{1}{2} J^{(2)}(2\omega_0) \right), \quad (1.43)$$

$$R_2^{DD} = \frac{1}{T_2^{DD}} = \gamma^4 \hbar^2 I(I + 1) \left(\frac{3}{8} J^{(0)}(0) + \frac{15}{4} J^{(1)}(\omega_0) + \frac{3}{8} J^{(2)}(2\omega_0) \right), \quad (1.44)$$

kde $J^{(0)}(\omega)$, $J^{(1)}(\omega)$, $J^{(2)}(\omega)$ jsou definovány vztahy (1.40a-c). Vztahy (1.43) a (1.44) platí pro systém stejných jader.

Zavedeme-li následující funkce (jde o funkce souřadnic vystupujících v členech (1.39a-f) násobených r_{ij}^{-3})

$$F_0 = (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) r_{ij}^{-3}, \quad (1.45a)$$

$$F_1 = \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} e^{i\varphi_{ij}} r_{ij}^{-3}, \quad (1.45b)$$

$$F_2 = \sin^2 \theta_{ij} e^{2i\varphi_{ij}} r_{ij}^{-3}. \quad (1.45c)$$

Pak pro spektrální hustoty $J^{(k)}(\omega)$, kde $k=0,1,2$, podle [8] máme

$$J^{(k)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K^{(k)}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau, \quad (1.46)$$

kde

$$K^{(k)}(\tau) = \langle F_k(t) F_k^*(t) \rangle e^{-\frac{|\tau|}{\tau_c}}. \quad (1.47)$$

Přímou integrací dostaneme tvar spektrální funkce

$$J^{(k)}(\omega) = \langle F_k(t) F_k^*(t) \rangle \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}. \quad (1.48)$$

Jsou-li procesy probíhající ve vzorku charakterizovány dostatečně krátkým korelačním časem, že platí $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$, pak podle [9] platí

$$R_1^{DD} = R_2^{DD}. \quad (1.50)$$

1.4.3. Relaxace vlivem anizotropie chemického stínění

Jak již bylo řečeno v kapitole 1.3.1, chemické stínění je anizotropní. Koná-li v takovémto případě molekula rotační pohyby, pak se v místě sledovaného jádra tvoří lokální fluktuující magnetické pole. Označíme-li amplitudu této interakce, která je závislá na složkách tenzoru chemického stínění, CSA_{eff} , pak pro relaxační rychlosti vlivem anizotropie chemického stínění máme [9]

$$R_1^{CSA} = \frac{1}{3} (\gamma B_0)^2 CSA_{eff}^2 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right), \quad (1.51)$$

$$R_2^{CSA} = \frac{1}{3} (\gamma B_0)^2 CSA_{eff}^2 \left[\frac{2\tau_c}{3} + \frac{1}{2} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right) \right]. \quad (1.52)$$

1.4.4. Relaxace kvadrupólovou interakcí

Podobně jako u dipól-dipólové interakce lze u jader s $I > 1/2$ očekávat, že fluktuace směru, případně velikosti gradientu elektrického pole v místě sledovaného jádra budou přispívat k mechanismu spin-mřížkové a spin-spinové relaxace. Jelikož hamiltonián kvadrupólové interakce je formálně podobný s hamiltoniánem dipól-dipólové interakce, lze očekávat, že vztahy popisující relaxaci kvadrupólovou interakcí budou podobné vztahům (1.43) a (1.44).

Předmětem této práce jsou mimo jiného i relaxace jader ^{17}O v systému $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$, které mají spin $I = 5/2$. Podle [10] je příspěvek kvadrupólové interakce k spin-mřížkové relaxaci jader ^{17}O ve vodě dán vztahem

$$R_1 = \frac{3\pi^2}{10} \left(\frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \right) \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right)^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \tau_c, \quad (1.53)$$

kde I je spin, $e^2 q Q$ je kvadrupólový moment, η je parametr asymetrie a τ_c je reorientační korelační čas.

S příspěvkem k spin-spinové relaxaci je podle [10] situace složitější, neboť R_2 jader ^{17}O ve vodě je velmi citlivá na pH dané vody, s čímž souvisí dosažený stupeň čistoty vody.

1.4.5. Relaxace vlivem chemické výměny

Spin-mřížkovou relaxační rychlost chemická výměna neovlivňuje, ale ovlivňuje spin-spinovou relaxační rychlost [22]. Dochází-li ve vzorku k chemické výměně mezi dvěma stavy s různým chemickým posunem, pak pro spin-spinovou relaxační rychlost platí

$$R_2^* = R_2 + R_{ex}, \quad (1.54)$$

kde R_2 je příspěvek ostatních interakcí a R_{ex} je příspěvek chemické výměny, který je roven

$$R_{ex} = \frac{p_A p_B \Delta_{ex}^2 \omega_0^2}{k_{ex}} \left[1 - \frac{2}{t_{echo} k_{ex}} \tanh \left(\frac{k_{ex} t_{echo}}{2} \right) \right], \quad (1.55)$$

kde p_A a p_B jsou populace jednotlivých stavů, $\Delta_{ex} = \Omega_A - \Omega_B$ je rozdíl chemických posunů stavů A a B, ω_0 je frekvence Larmorovy precese, t_{echo} je echo čas (pevný časový rozestup π -pulsů v sekvenci CPMG – viz. kapitola 2.2.3.) a $k_{ex} = k_{A \rightarrow B} / p_B = k_{B \rightarrow A} / p_A$ je konstanta chemické výměny mající význam rychlosti chemické výměny.

1.4.6. Princip sčítání relaxačních příspěvků

V předchozích kapitolách jsme popsali některé nejběžnější relaxační mechanismy. Je zřejmé, že relaxace sledovaného systému může probíhat vlivem několika mechanismů současně. V takové případě se obvykle jednotlivé příspěvky k relaxační rychlosti sčítají. Tedy je-li R_α je příspěvek k relaxaci sledovaného systému daný relaxačním mechanismem α , pak celková relaxační rychlost je daná vztahem

$$R_{celk} = \sum_{\alpha} R_{\alpha}. \quad (1.56)$$

1.4.7. Příspěvek dipól-dipólové interakce k spin-mřížkové a spin-spinové relaxaci jader ^1H v systémech $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$

V [8] je proveden následující výpočet příspěvku dipól-dipólové interakce k spin-mřížkové relaxaci čisté vody.

Výpočet příspěvku dipól-dipólové interakce k relaxaci molekul vody rozdělíme na dvě části. V první části spočteme příspěvek k relaxaci pocházející od druhého protonu v molekule vody a v druhé části spočteme příspěvek od protonů v okolních molekulách.

Předpokládejme, že vektor spojující dva protony v molekule vody mění díky molekulárním pohybům náhodně svůj směr ale nemění svoji velikost (tedy molekulu vody aproximujeme tuhou koulí pohybující se ve viskózním prostředí). Potom ve funkcích (1.45a-c) jsou časově závislé pouze úhlové souřadnice, tedy máme

$$F_0 = (1 - 3 \cos^2 \theta) b^{-3}, \quad (1.57a)$$

$$F_1 = \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} b^{-3}, \quad (1.57b)$$

$$F_2 = \sin^2 \theta e^{2i\varphi} b^{-3}, \quad (1.57c)$$

kde b je vzdálenost mezi protony v molekule.

Dále lze středování přes čas v (1.48) nahradit středováním přes prostor. Takto dostaneme

$$\langle F_0(t) F_0^*(t) \rangle = \frac{4}{5 b^6}, \quad (1.58a)$$

$$\langle F_1(t) F_1^*(t) \rangle = \frac{2}{15 b^6}, \quad (1.58b)$$

$$\langle F_2(t) F_2^*(t) \rangle = \frac{8}{15 b^6}. \quad (1.58c)$$

Z (1.43) s použitím (1.48) a (1.58) pro intermolekulární příspěvek (index i) máme

$$R_1^i = \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{b^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2 \tau_c}{1 + 4 \omega_0^2 \tau_c^2} \right). \quad (1.59)$$

Použitím výše zmíněné aproximace molekuly vody koulí o poloměru a můžeme, na základě analogie k Debyově teorii dielektrické disperze v polárních kapalinách, dojít ke vztahu pro korelační čas [8]

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}, \quad (1.60)$$

kde η je viskozita vody, k je Boltzmanova konstanta a T je teplota.

Vezmeme-li $a \approx b \approx 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $T = 293 \text{ K}$, $\eta = 0,001 \text{ Pa s}$ dostaneme z (1.60) $\tau_c = 0,35 \cdot 10^{-11} \text{ s}$. Hodnoty Larmorových frekvencí ν_0 se u dnešních spektrometrů pohybují v řádu stovek MHz, z čehož plyne, že $4\pi^2\nu_0^2 = \omega_0^2\tau_c^2 \ll 1$ a vztah (1.59) se zjednoduší na

$$R_1^i = \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{b^6} 3\tau_c \quad (1.61)$$

Takto tedy dostaneme

$$R_1^i = 0,19 \text{ s}^{-1}. \quad (1.62)$$

Při výpočtu příspěvku okolních molekul budeme okolní molekuly považovat za nezávislé. Každé molekule, v závislosti na vzájemné orientaci jaderných spinů jejich vodíků, přiřadíme buď spin $I=1$ a magnetický moment $2\mu_p$, nebo nulový spin a magnetický moment. Přičemž je známo, že z celkového počtu molekul vody v přírodě jsou 3/4 ortho typu, tedy typu s $I=1$ a $2\mu_p$. Dále předpokládáme, že fluktuace lokálního pole v místě sledovaného jádra pocházející od ostatních molekul jsou dány především translačním pohybem, zatímco fluktuace způsobené rotacemi těchto molekul jsou zanedbatelné. K výpočtu potřebujeme najít $\langle F(t)F^*(t) \rangle$ a τ_c pro molekuly nacházející se v kulové vrstvě mezi r a $r+dr$, jejíž střed je spojený se sledovaným protonem i .

Za τ_c vezmeme takový čas, který potřebuje libovolná molekula vody j , nacházející se v nějakém místě této kulové vrstvy, aby urazila takovou vzdálenost r kterýmkoliv směrem, při které se lokální pole na protonu i pocházející od molekuly j výrazně změní. Relativní pohyb dvou molekul vody má difuzní charakter. Použitím výše zmíněného kritéria a uvážením difuze máme

$$\tau_c = \frac{r^2}{12D}, \quad (1.63)$$

kde D je difuzní konstanta.

Při hledání $\langle F(t)F^*(t) \rangle$ musíme sečíst příspěvky od všech okolních molekul. Úhlové části souřadnicových funkcí se vystředují stejně jako v předchozím případě. Zbývá tedy přidat integraci přes r od $r=2a$ do nekonečna a tedy příspěvek k relaxaci daný interakcí sledovaného jádra s okolními molekulami je [8]

$$R_1^e = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 N_0 \int_{2a}^{\infty} \frac{3}{r^6} \cdot \frac{r^2}{12D} \cdot 4\pi r^2 dr = \frac{3\pi}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2 N_0}{aD} = \frac{9\pi^2 \gamma^4 \hbar^2 \eta N_0}{5kT}, \quad (1.64)$$

kde N_0 je počet molekul vody v jednotce objemu a v poslední rovnosti byl použit Stokesův vztah $D = kT/6\pi\eta a$.

Dosažením číselných hodnot do (1.64) dostaneme

$$R_1^e = 0,10 \text{ s}^{-1}. \quad (1.65)$$

Příspěvek dipól-dipólové interakce k spin-mřížkové relaxaci jader ^1H v čisté vodě tedy je

$$R_1 = R_1^i + R_1^e = 0,19 + 0,10 = 0,29 \text{ s}^{-1}, \quad (1.66)$$

čemuž odpovídá

$$T_1 = 3,4 \text{ s}. \quad (1.67)$$

Při výpočtu interního i externího příspěvku k spin-mřížkové relaxační rychlosti čisté vody byla použita aproximace $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$. Podle (1.50) potom pro spin-spinovou relaxační rychlost máme

$$R_2 = R_1 = 0,29 \text{ s}^{-1} \quad (1.68)$$

a

$$T_2 = T_1 = 3,4 \text{ s}. \quad (1.69)$$

Dále v článku [11] je uveden následující vztah pro příspěvek dipól-dipólové interakce k spin-mřížkové relaxaci jader ^1H v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$

$$R_1(\alpha) = \eta R_1^w [\alpha + (1 - \alpha)R], \quad (1.70)$$

kde R_1^w je relaxační rychlost čisté vody, α je objemový zlomek H_2O v $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$, η je poměr viskozity namíchané koncentrace ku viskozitě čisté vody a

$$R = \frac{\mu_d^2}{\mu_p^2} \frac{I_d + 1}{I_p} \frac{I_d}{I_p + 1}, \quad (1.71)$$

kde I_p , I_d , μ_p , μ_d jsou spiny a magnetické momenty protonu a deuteronu.

Odvození vztahu (1.70) je snadné. Předpokládejme, že celková relaxační rychlost systému $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ je dána dipól-dipólovým příspěvkem od molekul H_2O ($R_1^{\text{H}_2\text{O}}$) a příspěvkem od molekul D_2O ($R_1^{\text{D}_2\text{O}}$), tedy

$$R_1(\alpha) = R_1^{\text{H}_2\text{O}} \alpha + R_1^{\text{D}_2\text{O}} (1 - \alpha). \quad (1.72)$$

Úpravou dostaneme

$$R_1(\alpha) = R_1^{H_2O} \left[\alpha + \frac{R_1^{D_2O}}{R_1^{H_2O}} (1 - \alpha) \right]. \quad (1.73)$$

Dále platí $R_1^{H_2O} = R_1^w \eta$ a podle (1.43) a (1.3) v přiblížení $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$ máme $R_1^{D_2O} / R_1^{H_2O} = R$.

Spin-spinovou relaxací v roztocích H₂O-D₂O se práce [11] nezabývá. Dále ani v [5,8] nelze nalézt konkrétní teorii pro spin-spinovou relaxaci jader ¹H v roztocích H₂O-D₂O. Jiná literatura obsahující vztah pro spin-spinovou relaxaci jader ¹H v roztocích H₂O-D₂O není autorovi této práce známa.

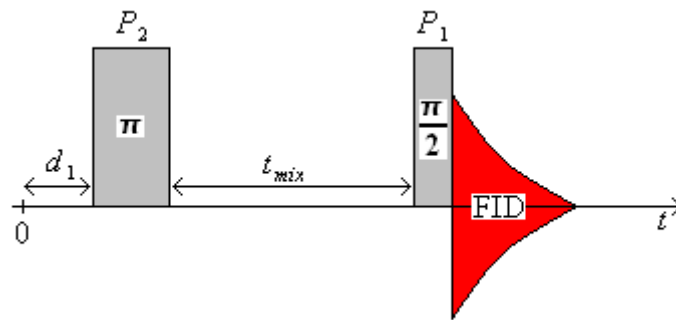
2. Metodika měření relaxačních dob

2.1. Měření spin-mřížkové relaxační doby (T_1)

2.1.1. Inversion recovery

K měření spin-mřížkové relaxační doby se nejčastěji používá pulsní sekvence Inversion recovery (IR) , v překladu „obnova po inverzi“. Její popis lze nalézt například v [6].

Sekvence je složena ze dvou pulsů - π a $\pi/2$ (viz. obr.2.1). První puls π otočí magnetizaci okolo osy x' o úhel π . Po ukončení tohoto pulsu je tedy magnetizace orientována ve směru osy $-z'$ a její velikost je rovna rovnovážné hodnotě, tedy platí $M_z = -M_0$. Dále v důsledku spin-mřížkové relaxace bude složka magnetizace M_z relaxovat přes nulovou hodnotu k hodnotě M_0 . Aplikací druhého, tentokrát $\pi/2$ pulsu, v čase t_{mix} (tzv. „mixing time“) otočíme magnetizaci kolem osy x' do směru osy $-y'$ a po skončení tohoto pulsu pozorujeme signál volné precese (FID). Amplituda signálu FID je úměrná složce magnetizace M_z v čase t_{mix} .



Obr.2.1: Schéma pulsní sekvence Inversion recovery.
Pozn.: d_1 – opakovací doba sekvence, t_{mix} – proměnný časový rozestup pulsů („mixing time“), P_1 – délka $\pi/2$ -pulsu, P_2 – délka π -pulsu.

Integrací Blochovy rovnice

$$\frac{dM_z}{dt_{mix}} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.1)$$

s počáteční podmínkou $M_z(0) = -M_0$ dostaneme

$$M_z(t_{mix}) = M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{t_{mix}}{T_1}} \right). \quad (2.2)$$

Změříme-li amplitudu signálu FID pro různé hodnoty odstupů pulsů t_{mix} , můžeme naměřená data nafitovat závislostí (2.2) a určit tak hodnotu spin-mřížkové relaxační doby. Vztah (2.2) v uvedené podobě platí pouze v případě, kdy pulsy v sekvenci jsou přesně nastaveny (skládají magnetizaci přesně o 90° resp. 180°). Nejsou-li tyto podmínky splněny je třeba naměřená data fitovat závislostí

$$M_z(t_{mix}) = A - B e^{-\frac{t_{mix}}{T_1}} \quad (2.3)$$

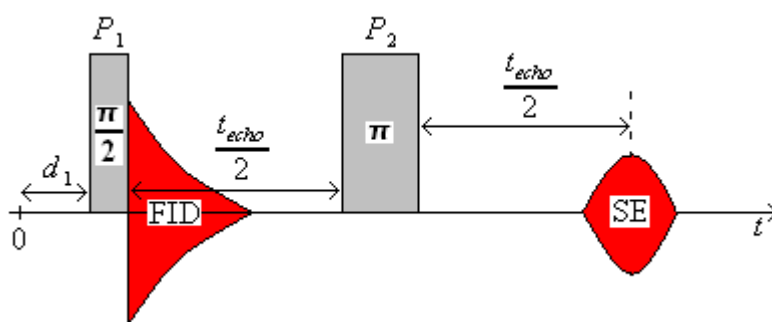
Dále je třeba dbát na to, aby opakovací doba sekvence IR (d_1) byla dostatečně dlouhá. Ke zpětnému ustanovení rovnovážného stavu se užívá $d_1 \geq 5 T_1$.

2.2. Měření spin-spinové relaxační doby (T_2)

2.2.1. Dvou-impulsové spinové echo

Základní možností měření spin-spinové relaxační doby je použití sekvence dvou-impulsového spinového echa (SE), jejíž popis lze najít opět například v [6].

V sekvenci jsou za sebe řazeny dva pulsy - $\pi/2$ a π (viz. obr.2.2), mezi nimiž je nastaven časový odstup $t_{echo}/2$, kde t_{echo} je tzv. „echo čas“. Po aplikaci prvního pulsu se objeví signál volné precese, který bude utlumován jednak v důsledku relaxačních procesů a jednak díky nehomogenitám statického magnetického pole. Bezprostředně po vymizení signálu FID však systém spinů není v rovnovážném stavu. Příčné složky magnetizace v jednotlivých místech vzorku nejsou nulové, ale díky nehomogenitám pole precedují s různými fázemi, tudíž se vzájemně vyruší. Aplikací π v čase $t_{echo}/2$ dojde k překlopení roviny $x'-y'$ rotujícího souřadného systému kolem osy x' o úhel π , což způsobí, že v čase $t_{echo}/2$ od aplikace druhého pulsu dojde k opětovnému zřazování příčných složek magnetizace a objeví se signál spinového echa (SE).



Obr.2.2: Schéma pulsní sekvence spinového echa.

Pozn.: d_1 – opakovací doba sekvence, t_{echo} – proměnný echo čas, P_1 – délka $\pi/2$ -pulsu, P_2 – délka π -pulsu.

Amplituda signálu spinového echa je úměrná příčné složce magnetizace, jejíž velikost závisí na časovém odstupě pulsů t_{echo} . Z Blochových rovnic pro příčnou

složku magnetizace ($M_{xy} = \sqrt{M_x^2 + M_y^2}$) dostaneme

$$M_{xy}(t_{echo}) = M_0 e^{-\frac{t_{echo}}{T_2}}. \quad (2.4)$$

Proměřením závislosti amplitudy spinového echa na echo čase a následným fitem naměřených dat závislostí (2.4) můžeme určit spin-spinovou relaxační dobu.

2.2.2. Měření T_2 v kapalinách – vliv difuze

Měření T_2 metodou dvou-impulsového spinového echa je v kapalinách ovlivněno nehomogenitami statického magnetického pole, neboť v takovémto případě začne měření ovlivňovat difuze. Vliv difuze lze principiálně odstranit použitím sekvenace CPMG (viz. kapitola 2.2.3.). Máme-li ale spektrometr, který neumožňuje použití této sekvenace, pak je třeba postupovat jinak.

Nehomogenity statického magnetického pole se projeví v průběhu závislosti amplitudy signálu spinového echa na echo čase (t_{echo}). Excitované jádro pak preceduje s frekvencí danou lokální hodnotou magnetického pole, po nějaké době se difuzí dostane do jiného místa v prostoru, kde preceduje s jinou frekvencí, pak se opět přemístí do jiného místa s další hodnotou Larmorovy frekvence, atd. Závislost amplitudy signálu spinového echa na časovém odstupu pulsů je z tohoto důvodu odlišná od závislosti v homogenním magnetickém poli, neboť vliv difuze způsobí rychlejší pokles amplitudy spinového echa. Při měření spin-spinové relaxační doby tedy nemůžeme použít vztah (2.4), ale musíme ho upravit tak, aby obsahoval vliv difuze.

Řešení tohoto problému lze nalézt například v [1]. Předpokládejme, že máme pole, jehož nehomogenita je daná konstantním gradientem v libovolném směru. Pro jednoduchost dalšího výkladu předpokládejme nehomogenity pole tvaru

$$B(x, y, z) = B_0 + x \frac{\partial B}{\partial x}, \quad (2.5)$$

kde $\partial B / \partial x$ je konstantní. Potom podle [1] pro závislost velikosti příčné složky magnetizace na časovém odstupu pulsů (echo čase - t_{echo}) máme

$$M_{xy}(t_{echo}) = M_0 e^{-\frac{t_{echo}}{T_2} - \frac{2D}{3} \left(\gamma \frac{\partial B}{\partial x} \right)^2 \left(\frac{t_{echo}}{2} \right)^3} = M_0 e^{-\frac{t_{echo}}{T_2} - \frac{2D}{3} \left(2\pi \frac{\partial \nu}{\partial x} \right)^2 \left(\frac{t_{echo}}{2} \right)^3} = M_0 e^{-\frac{t_{echo}}{T_2} - c \left(\frac{t_{echo}}{2} \right)^3}, \quad (2.6)$$

kde D je difuzní konstanta, $\nu = \frac{\gamma B}{2\pi}$ je frekvence Larmorovy precese a dále jsme zavedli označení

$$c = \frac{2D}{3} \left(2\pi \frac{\partial \nu}{\partial x} \right)^2. \quad (2.7)$$

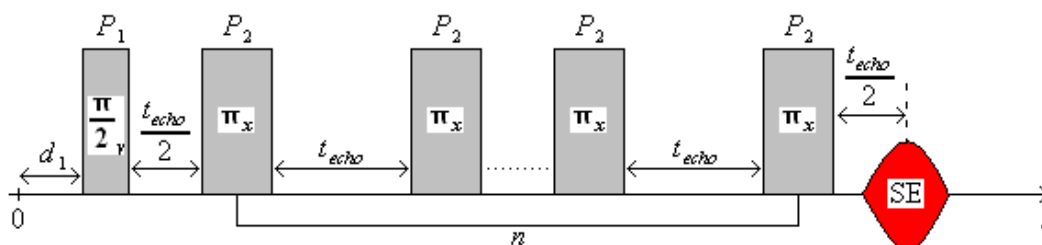
Ze vztahu (2.6) lze formulovat podmínky, při nichž není měření ovlivněno difuzí - konstanta c musí být tak malá, aby člen $c(t_{echo}/2)^3$ v exponentu (2.6) byl zanedbatelný oproti členu t_{echo}/T_2 , a tedy je třeba mít dostatečně homogenní pole nebo malou difuzi.

Nemáme-li dostatečně homogenní pole můžeme spin-spinovou relaxační dobu určit proměřením závislosti (2.6). Lze však očekávat, že vliv difuze bude pro různé hodnoty T_2 a c různý, což ovlivňuje nejistotu měření T_2 . Studii tohoto problému je dále věnována kapitola v experimentální části této práce, kdy na spektrometru fyzikálního praktika byly měřeny relaxační doby vzorků různých koncentrací CuSO_4 . Na základě těchto výsledků byl vypracován teoretický rozbor, kde je odvozen obecný vztah pro relativní chybu měření T_2 v závislosti na součinu $T_2 c^{1/3}$ a vykreslen pro konkrétní případ měření na spektrometru fyzikálního praktika – viz. kapitola 4.4.

2.2.3. Sekvence CPMG

Vliv difuze lze potlačit použitím speciální pulsní sekvence CPMG [7]. Její název vznikl podle jmen autorů sekvence: Carr, Purcell, Meiboom, Gill. Sekvence je složena z jednoho $\pi/2$ pulsu aplikovaného ve směru osy y a z mnoha π pulsů aplikovaných ve směru osy x . Echo čas v této sekvenci zůstává konstantní, přičemž musí být splněno $t_{echo} \ll T_2$. Tedy měříme závislost amplitudy spinového echa na počtu aplikovaných π pulsů n , přičemž signál spinového echa pozorujeme po uplynutí jednoho půl echo času za posledním π pulsem.

Schéma sekvence je na následujícím obrázku.



Obr.2.3: Schéma pulsní sekvence CPMG.

Pozn.: d_1 – opakovací doba sekvence, t_{echo} – konstantní echo čas, n – počet π -pulsů, P_1 – délka $\pi/2$ -pulsu, P_2 – délka π -pulsu.

2.3. Měření T_1 a T_2 za přítomnosti Radiačního dampingu

2.3.1. Radiační damping

Radiační damping je jev, který se vyskytuje při měření silných NMR signálů a ovlivňuje měření relaxačních dob. Jeho podstata je následující [18]:

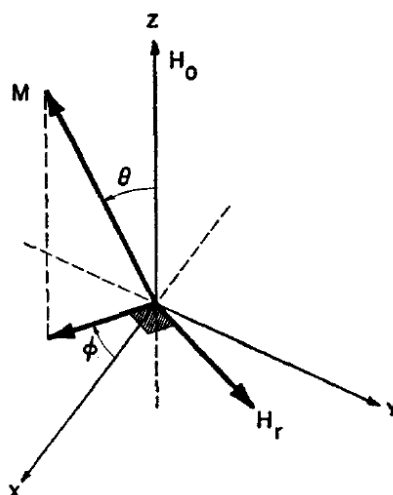
Mějme vzorek umístěný v konstantním magnetickém poli o intenzitě H_0 orientované

ve směru osy z . Dále necht' na vzorek působí kontinuální oscilující pole $2H_1 \cos \omega t$ ve směru osy x . Potom magnetizace vzorku $\vec{M}$ koná precesi kolem osy z pod úhlem θ (viz. obr.2.4) a její složky jsou

$$M_x = M \sin \theta \cos \phi, \quad (2.8a)$$

$$M_y = -M \sin \theta \sin \phi, \quad (2.8b)$$

$$M_z = M \cos \theta. \quad (2.8c)$$



Obr.2.4: Situace za přítomnosti radičního dampingu.

Složka magnetizace v rovině $x-y$ je rovna $M \sin \theta$. Díky rotaci této složky kolem osy z se v radiofrekvenční cívce indukují proudy, které jsou zdrojem dalšího radičně-dampingového pole H_r , které působí na soubor spinů ve vzorku. Toto pole je kolmé na projekci magnetizace do roviny $x-y$ a jeho velikost je daná vztahem

$$H_r = k M \sin \theta, \quad (2.9)$$

kde

$$k = 2\pi Q f, \quad (2.10)$$

kde Q je faktor kvality charakterizující radiofrekvenční cívku a f je faktor plnění charakterizující plnění cívky vzorkem.

Rozložíme-li radiofrekvenční pole do dvou proti sobě rotujících složek v rovině $x-y$ o velikosti H_1 a vezmeme-li pouze složku rotující souhlasně se směrem rotace magnetizace, pak složky celkového pole působícího na vzorek jsou

$$H_x = H_1 \cos \omega t + H_r \sin \phi, \quad (2.11a)$$

$$H_y = -H_1 \sin \omega t + H_r \cos \phi, \quad (2.11b)$$

$$H_z = H_0. \quad (2.11c)$$

Započteme-li vliv relaxačních mechanismů, pak Blochovy rovnice s radiačním dampingem mají tvar

$$\frac{d}{dt} M_{x,y} = \gamma (\vec{M} \times \vec{H})_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2}, \quad (2.12a)$$

$$\frac{d}{dt} M_z = \gamma (\vec{M} \times \vec{H})_z - \frac{M_z - M_0}{T_2}, \quad (2.12b)$$

kde γ je gyromagnetický poměr, M_0 je z-ová složka magnetizace ve stavu termodynamické rovnováhy, T_1 je spin-mřížková a T_2 spin-spinová relaxační doba. Zavedením označení

$$u \equiv M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t = M \sin \theta \cos(\omega t - \phi), \quad (2.13a)$$

$$v \equiv -M_x \sin \omega t - M_y \cos \omega t = -M \sin \theta \sin(\omega t - \phi), \quad (2.13b)$$

lze rovnice (2.12) upravit do tvaru

$$\frac{du}{d\tau} + \beta u + \delta v = -r u M_z, \quad (2.14a)$$

$$\frac{dv}{d\tau} + \beta v + \delta u + M_z = -r v M_z, \quad (2.14b)$$

$$\frac{dM_z}{d\tau} + \alpha M_z - v = \alpha M_0 + r(u^2 + v^2), \quad (2.14c)$$

kde

$$\tau \equiv \gamma H_1 t, \quad \alpha \equiv \frac{1}{\gamma H_1 T_1}, \quad \beta \equiv \frac{1}{\gamma H_1 T_2}, \quad \delta \equiv \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma H_1}, \quad \omega_0 \equiv \gamma H_0, \quad r \equiv \frac{k}{H_1}.$$

V pulsních technikách NMR bezprostředně po odeznění radiofrekvenčního pole platí $H_1 = 0$ a rovnice (2.14) se zjednoduší na

$$\frac{dH_r}{dt} + \frac{H_r}{T_2} + \gamma k H_r M_z = 0, \quad (2.15a)$$

$$\frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z - M_0}{T_1} - \gamma \frac{H_r^2}{k} = 0, \quad (2.15b)$$

kde byla použita rovnost $(u^2 + v^2)^{1/2} = M \sin \theta = H_r / k$.

Z tvaru soustavy rovnic (2.15) je zřejmé, že radiační damping u vzorků se silným NMR signálem ovlivňuje měření relaxačních dob. Soustava (2.15) je ovšem natolik složitá, že nemá obecné analytické řešení. Řešení lze nalézt pouze za určitých zjednodušených předpokladů. Například „vypneme-li“ spin-mřížkovou relaxaci, tedy položíme-li $1/T_1 = 0$, pak podle [18] má řešení tvar

$$M_z(t) = \frac{1}{\gamma k \tau} \tanh\left(\frac{t-t_m}{\tau}\right) - \frac{1}{\gamma k T_2}, \quad (2.16a)$$

$$H_r(t) = \frac{1}{\gamma \tau} \operatorname{sech} \frac{t-t_m}{\tau}, \quad (2.16b)$$

kde t_m je dáno vztahem

$$\exp\left(\frac{2t_m}{\tau}\right) = \frac{1 - \left(\frac{\tau}{T_2} + \frac{\tau}{\tau_\infty} \cos \theta(0)\right)}{1 + \left(\frac{\tau}{T_2} + \frac{\tau}{\tau_\infty} \cos \theta(0)\right)}, \quad (2.17)$$

a pro relaxační dobu radiačním dampingem τ platí

$$\tau(T_2 = \infty) \equiv \tau_\infty = \frac{1}{\gamma k M(0)} \quad (2.18)$$

a

$$\frac{\tau_\infty}{\tau} = \left[\left(\frac{\tau_\infty}{T_2} \right)^2 + 2 \frac{\tau_\infty}{T_2} \cos \theta(0) + 1 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.19)$$

Dále v [19] lze nalézt řešení s předpokladem

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_\infty}. \quad (2.20)$$

Řešení pro z-ovou složku magnetizace s tímto předpokladem má tvar

$$M_z = M(0) \left(1 - \frac{\tau_\infty}{T_1} e^{\frac{t-t_0}{T_1}} \tanh \left[e^{\frac{t-t_0}{T_1}} + C \right] \right), \quad (2.21)$$

kde

$$C = -2 \frac{T_1}{\tau_\infty} \sin \left(\frac{\theta(0)}{2} \right) + \log \frac{1 + \sin \left(\frac{\theta(0)}{2} \right)}{\cos \left(\frac{\theta(0)}{2} \right)}, \quad (2.22)$$

a

$$e^{\frac{t_0}{T_1}} = 2 \frac{T_1}{\tau_\infty} \sin \frac{\theta(0)}{2}. \quad (2.23)$$

Předpoklad $1/T_1 = 0$ v reálných měřeních nelze splnit nikdy. Předpoklad (2.20) také obecně neplatí, protože kdybychom měli vzorek, který (2.20) splňuje, tak z toho plyne, že kdyby se nám tento vzorek podařilo změřit nějakým ideálním experimentem, který by zcela eliminoval vliv dampingu, pak bychom naměřili $T_1 = T_2$, což obecně

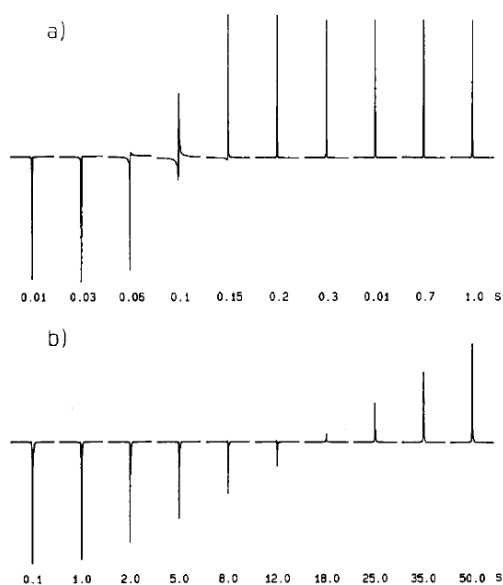
neplatí. Navíc je vztah (2.21) natolik složitý a obsahuje mnoho parametrů, takže by se velmi obtížně fitoval do naměřených dat.

Proto vztahy (2.16) a (2.21) nelze použít pro řešení problému vlivu radiačního dampingu na měření relaxačních dob. Proto se v následujících dvou kapitolách budeme zabývat vlivem radiačního dampingu na měření relaxačních dob a metodami zmírnění tohoto vlivu.

2.3.2. Vliv Radiačního dampingu na měření T_1

Vliv radiačního dampingu na měření spin-mřížkové relaxační doby je patrný z obrázku 2.5. Na obrázku jsou dvě závislosti intenzity signálu inversion-recovery na časovém odstupu pulsů stejného vzorku 80% benzenu v acetonu- d_6 umístěného v 5 mm kyvetě měřené na 500 MHz spektrometru. Spektrum a) bylo měřeno 5 mm inverzní sondou, spektrum b) 10 mm sondou. Pod jednotlivými čarami jsou uvedeny hodnoty časového odstupu pulsů. [12]

Z obrázku vidíme, že v případě a) magnetizace zrelaxovala podstatně rychleji než v případě b). Toto je způsobeno právě radiačním dampingem, neboť dodatečné dampingové magnetické pole působí na magnetizaci tak, že ji dále stáčí směrem k rovnovážné poloze, čímž urychluje relaxaci.



Obr. 2.5: Demonstrace vlivu radiačního dampingu na měření T_1 - Závislosti intenzity signálu inversion recovery na časovém odstupu pulsů stejného vzorku 80% benzenu v acetonu- d_6 měřené a) 5mm inverzní sondou, b) 10mm sondou [12].

Pozn.: Čísla pod jednotlivými píky udávají časový rozestup pulsů.

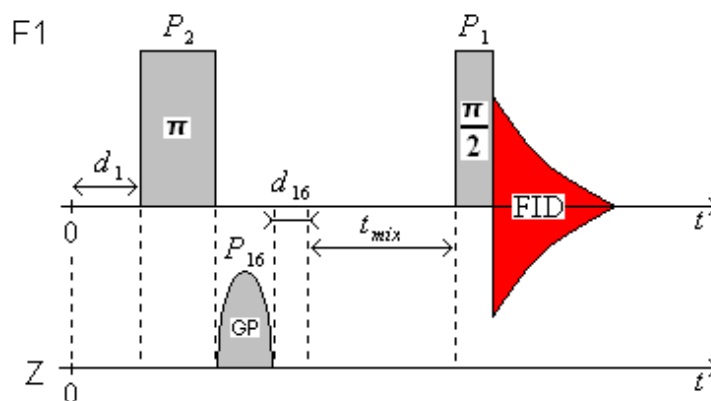
Důvodem, proč spinový systém v případě b) relaxuje déle je ten, že 10 mm sonda použitá pro měření v případě b) je méně citlivá než inverzní 5 mm sonda použitá v případě a). To znamená, že v případě b) byla použita sonda s nižším faktorem kvality Q

vystupujícím ve vztahu (2.10) než v případě a), tedy platí $Q_b < Q_a$. Dále v případě b) byl do 10mm sondy vložen 5mm vzorek a tedy sonda je v tomto případě méně vyplněna vzorkem než v případě a), kde byl 5mm vzorek vložen do 5mm sondy. To znamená, že v případě b) je také nižší faktor plnění f vystupující ve vztahu (2.10) než v případě a) a tedy platí $f_b < f_a$. Důsledkem tohoto je, že konstanta k vystupující ve vztahu pro velikost dampingového pole (2.9) je v případě b) menší než v případě a). Tedy dampingové pole je v případě b) menší než v případě a) a měření v případě b) je radiačním dampingem podstatně méně ovlivněno.

Z předchozího textu plyne několik možností, jak vliv radiačního dampingu zmírnit. Jednou z nich je pečlivé nastavení pulsní sekvence, neboť původcem dampingového pole je projekce magnetizace do roviny $x-y$. Pokud by se nám tedy podařilo prvním π pulsem magnetizaci sklopit přesně do směru $-z$, pak by projekce magnetizace do roviny $x-y$ byla nulová a dampingové pole by bylo také nulové. Nastavit pulsní sekvenci takto přesně se v konkrétním experimentu z různých důvodů často nepodaří.

Další možností zmírnění vlivu radiačního dampingu je použití sondy s nízkým faktorem kvality Q . Tohoto lze dosáhnout například zatlumením rezonančního obvodu sondy.

Poslední možností plynoucí z předchozího textu je vložení méně vzorku do sondy (například umístěním vzorku do kapilárního či kuličkového insertu). Tím klesne faktor plnění f a vliv dampingu se sníží.



Obr. 2.6: Sekvence inversion recovery s gradientním pulsem.

Pozn.: d_1 – opakovací doba sekvence, d_{16} – čekací doba po gradientním pulsu, t_{mix} – proměnný časový rozestup pulsů („mixing time“), P_{16} – délka gradientního pulsu (gradient ve směru osy z), P_1 – délka $\pi/2$ -pulsu, P_2 – délka π -pulsu.

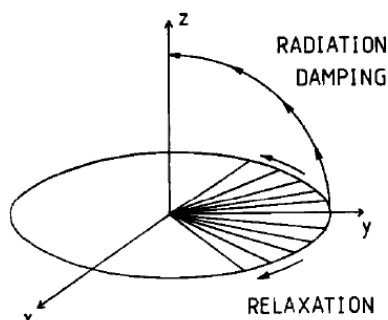
Dále lze vliv radiačního dampingu zmírnit použitím speciální pulsní sekvence. V této práci byla použita sekvence z obrázku 2.6. Oproti standardní sekvenci inversion recovery se tato sekvence liší tím, že za π pulsem je aplikován gradientní puls, který ve vzorku vytvoří dodatečný gradient magnetického pole ve směru osy z . Tento gradient způsobí rychlé rozfázování příčné složky magnetizace, čímž se projekce magnetizace do roviny $x-y$ rozprostře do kruhu v této rovině. Tímto se projekce

magnetizace do roviny $x-y$ středuje a vliv radiačního dampingu se omezí [13].

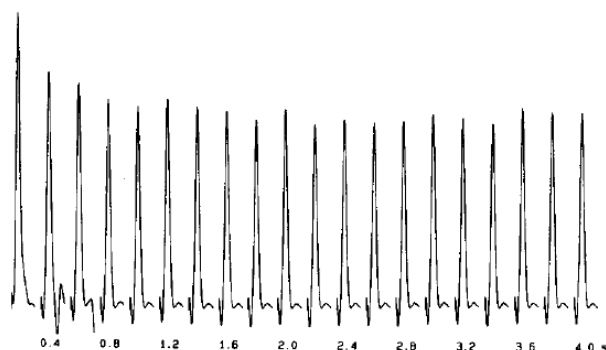
2.3.3. Vliv Radiačního dampingu na měření T_2

Vlivu radiačního dampingu na měření spin-spinové relaxační doby se věnuje práce [14]. Nejprve zde budeme diskutovat vliv radiačního dampingu na měření jednoduchou sekvencí dvou-impulsového spinového echa.

Po prvním $\pi/2$ pulsu je magnetizace sklopena do roviny $x-y$. Vlivem nehomogenit magnetického pole dochází k rozfázování složek magnetizace v rovině $x-y$. Ovšem než dojde k úplnému rozfázování, působí na magnetizaci dodatečné dampingové pole, které magnetizaci sklápí do rovnovážné polohy (viz. obr. 2.7). Po aplikaci π pulsu můžeme v čase t_{echo} pozorovat signál spinového echa. Je-li ale radiační damping silný, může potlačit spin-spinový relaxační proces a echo, které pozorujeme není skutečné spinové echo, ale něco jako zkrácená obálka hyperbolické výseče („truncated hyperbolic secant envelope“ [14]). Je-li t_{echo} delší než $5\tau_\infty$ (kde τ_∞ je charakteristický čas pro radiační damping – viz kapitola 2.5.1.), pak spinový systém dosáhne rovnovážného stavu před aplikací π . V důsledku tohoto závislost intenzity signálu spinového echa na echo čase neklesá k nule, ale pro velká t_{echo} je konstantní (jak je vidět z obrázku 2.8), neboť u při takto vysokých echo časech pozorujeme zmiňovaný signál daný zkrácenou obálkou hyperbolické výseče signálu FID excitovaného π pulsem (vznikne v důsledku nepřesného nastavení π pulsu).



Obr. 2.7: Diagram ukazující vliv radiačního dampingu na spinový systém [14].



Obr. 2.8: Závislost intenzity signálu dvou-impulsového spinového echa na echo čase pro vzorek 80% benzenu v acetonu- d_6 měřená inverzní sondou [14].

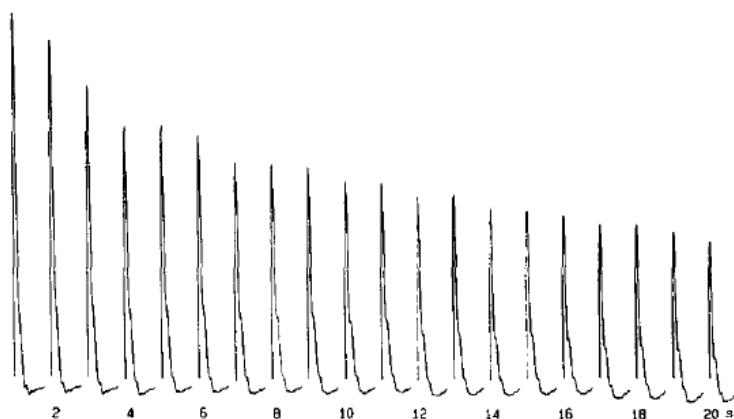
Pozn.: Čísla pod jednotlivými píky udávají t_{echo} . Vidíme, že pro t_{echo} větší než 0,8 s intenzita signálu neklesá.

Vliv radiačního dampingu na měření spin-spinové relaxační doby lze, stejně jako v případě měření spin-mřížkové relaxační doby, zmírnit měřením sondou s nízkým faktorem Q , či umístěním menšího množství vzorku do sondy.

Dále podle [14] lze vliv radiačního dampingu na měření T_2 odstranit použitím sekvence CPMG, v níž je třeba nastavit konstantní echo čas t_{echo} menší než charakteristický čas radiačního dampingu τ_∞ . Odstranění vlivu dampingu touto metodou

funguje následovně:

Po prvním $\pi/2$ máme magnetizaci sklopenou do roviny $x-y$. Během doby $t_{echo}/2$ se magnetizace vlivem dampingu sklopí někam mezi rovinu $x-y$ a osu z . Aplikací π pulsu na konci intervalu $t_{echo}/2$ magnetizaci otočíme okolo osy y o úhel π . Po aplikaci tohoto pulsu se spinový systém opět vyvíjí po dobu $t_{echo}/2$. Během této doby se magnetizace vlivem radiačního dampingu sklopí zpět do roviny $x-y$, přičemž její amplituda v rovině $x-y$ je zkrácena spin-spinovou relaxací. Po skončení čekací doby $t_{echo}/2$ se aplikuje další π puls a vše se opakuje. Takto tedy dojde k eliminaci vlivu radiačního dampingu a závislost intenzity signálu spinového echa klesá exponenciálně s počtem ech jak dokládá obrázek 2.9.



Obr. 2.9: Závislost intenzity signálu CPMG na počtu π pulsů pro vzorek 80% benzenu v acetonu- d_6 měřená inverzní sondou [14].

Pozn.: Jednotlivé píky byly naměřeny po 100n ($n=1,2,\dots,20$) π -pulsech, t_{echo} bylo nastaveno na 5ms.

3. Parametry spektrometrů a vzorků

3.1. Parametry spektrometrů

3.1.1. Spektrometr vysokého rozlišení

Prvním spektrometrem NMR použitým při měření v této práci je komerční spektrometr vysokého rozlišení Bruker Avance 500.

Spektrometr umožňuje měření na mnoha jádrech – například ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , Dále umožňuje použití více-pulsních sekvencí, sekvencí ozařujících více jader současně, nastavení teploty měřeného vzorku, ... K těmto účelům je vybaven sondami TBI a TBO. Sonda TBI je tzv. inverzní sonda, což znamená, že její radiofrekvenční cívka určená pro měření na vodíkových jádrech je umístěna nejbližší k vzorku a cívka určená pro měření na ostatních jádrech je umístěna až za ní. U TBO sondy je tomu naopak, tedy cívka pro měření na vodíkových jádrech je umístěna dále od vzorku až za cívku pro měření na ostatních jádrech. Sonda TBI je tedy citlivější na vodíkový signál než sonda TBO. Z důvodu snížení vlivu radiačního dampingu na měření vodíkových relaxací byla v při měřeních používána sonda TBO.

Zdrojem statického magnetického pole je supravodivý solenoid, který vytváří pole o indukci

$$B_0 = 11,744 \text{ T} . \quad (3.1)$$

Této hodnotě pole přísluší rezonanční frekvence jader ^1H

$$\nu_{0_{\text{H}}} = 500,13 \text{ MHz} \quad (3.2)$$

a rezonanční frekvence jader ^{17}O

$$\nu_{0_{^{17}\text{O}}} = 67,785 \text{ MHz} . \quad (3.3)$$

3.1.2. Spektrometr fyzikálního praktika

Druhým spektrometrem NMR použitým při měření v této práci je spektrometr fyzikálního praktika MFF UK. Nejedná se o komerční spektrometr, ale o školní spektrometr ve fyzikálním praktiku IV sestavený pracovníky MFF UK.

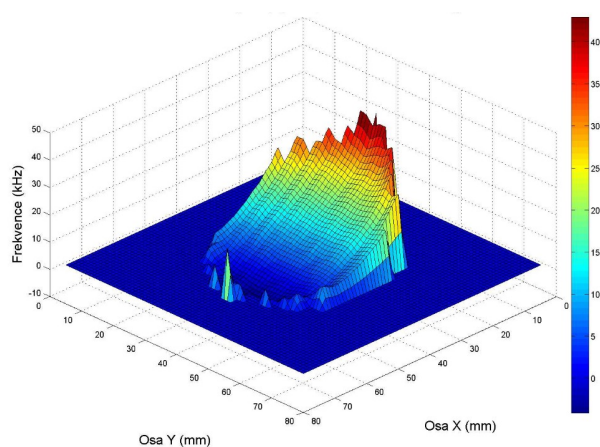
Statické magnetické pole je, z důvodu jednoduchosti a názornosti výuky praktika, vytvářeno permanentním magnetem kruhového průřezu o průměru 76 mm. Velikost magnetického pole v geometrickém středu magnetu se pohybuje okolo hodnoty

$$B_0 = 0,4306 \text{ T} , \quad (3.4)$$

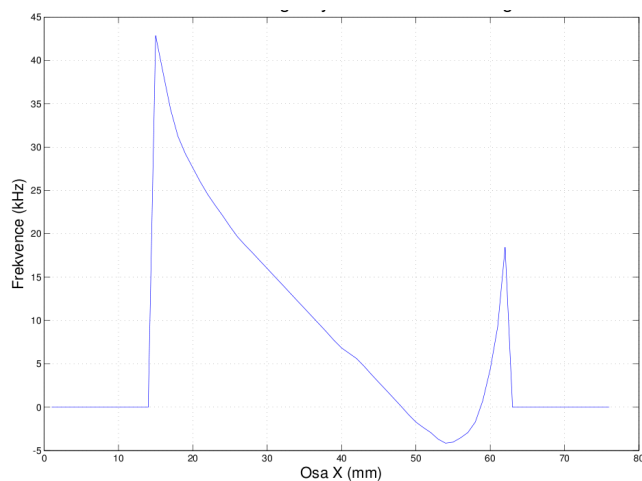
čemuž přísluší rezonanční frekvence jader ^1H :

$$\nu_0 = 18,332 \text{ MHz} . \quad (3.5)$$

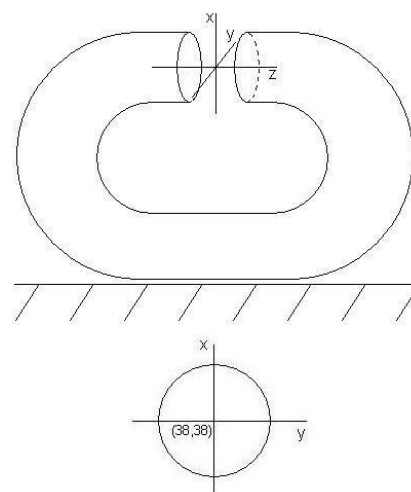
Podstatnou vlastností statického pole permanentního magnetu spektrometru je jeho nehomogenita, tudíž hodnoty velikosti pole a rezonanční frekvence jsou závislé na umístění vzorku. Homogenita pole tohoto magnetu byla studována v práci [2], jejíž výsledkem jsou následující dva obrázky průběhu pole (resp. rezonanční frekvence) magnetu v závislosti na poloze vzorku (X a Y jsou souřadnice v mezeře magnetu – viz. Obr. 3.3. Střed magnetu má souřadnice $X = 38 \text{ mm}$, $Y = 38 \text{ mm}$):



Obr.3.1: Znázornění homogenity pole [2].



Obr.3.2: Průběh pole ve vertikální ose souměrnosti magnetu (řez rovinou $Y=38$ obrázku 3.1) [2].



Obr.3.3: Schématický náčrt magnetu spektrometru.

Z obr. 3.1 a 3.2 vidíme, že statické pole permanentního magnetu je nehomogenní ve směru osy X, neboť změna rezonanční frekvence o 10 kHz odpovídá změně pole o cca 0,00023 T. Ve směru osy Y je nehomogenita pole řádově menší (viz. obr. 3.1, [2]).

Nehomogenity mohou výrazně ovlivnit měření spin-spinové relaxační doby v kapalinách, jejíž měření spinovým echem je na nehomogenity pole velmi citlivé, neboť se projeví vliv difuze popsáný v kapitole 2.2.2.

Jednou z možností, jak se s vlivem difuze při měření T_2 vyrovnat je použití sekvence CPMG, která je k tomuto účelu navržena, ale pulsní generátor tohoto spektrometru neumožňuje aplikaci více jak čtyř pulsů za sebou, tudíž sekvence CPMG zde nejde použít. Z obr.3.2 ale vidíme, že průběh pole okolo souřadnice $X=35\text{ mm}$ má lineární průběh, čímž je splněn předpoklad (2.5). Umístíme-li tedy vzorek do tohoto místa můžeme za předpokladu, že vliv difuze není dominantním relaxačním mechanismem (viz. kapitola 4.4.) měřit relaxační dobu T_2 metodou spinového echa v nehomogenním magnetickém poli (viz. kapitola 2.2.2.). Hodnota derivace rezonanční frekvence v tomto místě je [2]:

$$\frac{d\nu}{dx}=(-0,94\pm0,02)\cdot10^4\text{ s}^{-1}\text{ cm}^{-1}. \quad (3.6)$$

Měření spin-mřížkové relaxační doby není nehomogenitou pole ovlivněno.

Další specifikou tohoto spektrometru je to, že se signál měří v absolutní hodnotě a proto při měření T_1 metodou inversion recovery musíme do naměřených dat fitovat vztah (2.3) v absolutní hodnotě.

3.2. Parametry vzorků

3.2.1. Systémy $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$

Pro měření závislosti spin-mřížkové a spin-spinové relaxační doby jader ^1H a ^{17}O na koncentraci H_2O v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ byly namíchány vzorky následujících objemových koncentrací H_2O : 100%, 90%, 80%, 66,7%, 50%, 20%, 10% a 0,2%.

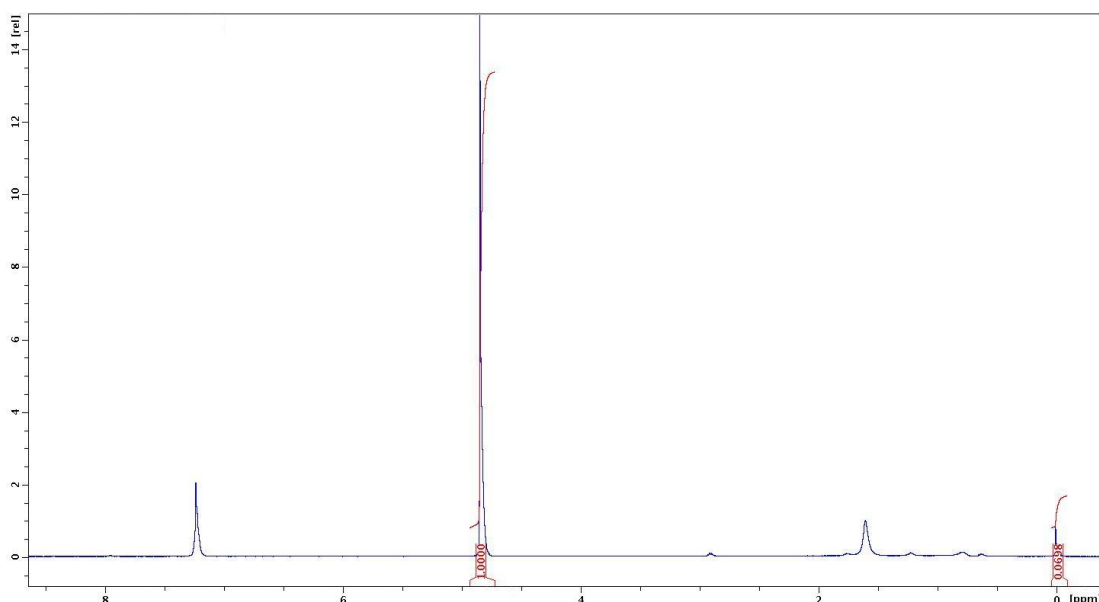
Vzorky byly míchány z čerstvé deionizované H_2O a z dále neupravované těžké vody o výrobcem udávané koncentraci 99,9% D_2O . Pro kontrolu obsahu H_2O v této těžké vodě bylo naměřeno ^1H spektrum (obr. 3.4) vzorku této těžké vody se standardem DSS o koncentraci 3,1 mg / 10 ml – vzorek byl umístěn do kapilárního insertu a vně tohoto insertu byl umístěn chloroform (aby byla kyveta homogenně vyplněna – kvůli nastavení homogenity pole). Spektrum bylo měřeno s následujícími parametry: opakovací doba: 90 s, počet koherentních sumací: 32, délka π -pulsu: 14,2 μs , intenzita pulsu: 5 dB. Pro objemovou koncentraci H_2O v této těžké vodě platí vztah

$$C_{\text{H}_2\text{O}}=100\frac{9}{2}\frac{I_{\text{H}_2\text{O}}}{I_{\text{DSS}}}\frac{m_{\text{DSS}}}{M_{\text{DSS}}}\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{Q_{\text{H}_2\text{O}}}\frac{1}{V}, \quad (3.7)$$

kde I_{H_2O} je integrální intenzita signálu H_2O , I_{DSS} je integrální intenzita referenčního signálu standardu DSS, m_{DSS} je hmotnost standardu DSS rozpuštěného ve vzorku o objemu V , M_{DSS} a M_{H_2O} jsou molární hmotnosti standardu DSS a vody, a ρ_{H_2O} je hustota vody. Faktor $9/2$ ve vztahu (3.7) vystupuje proto, že referenční signál standardu je tvořen třemi skupinami CH_3 , tedy celkem devíti vodíky a signál vody je tvořen dvěma vodíky. Faktor 100 ve vztahu (3.7) je proto, aby číselný výsledek vycházel v procentech. Dosazením číselných hodnot $I_{H_2O}=1$, $I_{DSS}=0,0698$, $m_{DSS}=3,1\text{ mg}$, $M_{DSS}=196,34\text{ g mol}^{-1}$, $\rho_{H_2O}=1\text{ g cm}^{-3}$, $M_{H_2O}=18,015\text{ g mol}^{-1}$ a $V=10\text{ ml}$ do (3.7) dostaneme koncentraci H_2O v těžké vodě

$$C_{H_2O}=0,2\% . \quad (3.8)$$

Jelikož těžká voda použitá při míchání vzorků nebyla deionizována ani destilována, může kromě této zbytkové vody obsahovat i jiné nečistoty – například nečistoty vy-louhované ze skla lahve, či nečistoty, které se do této těžké vody mohly dostat manipulací, ...



Obr. 3.4: 1H spektrum vzorku těžké vody se standardem DSS umístěným v kapilárním insertu, vně insertu byl umístěn chloroform.

Pozn.: pík na cca 7,2 ppm – chloroform, pík na cca 4,8 ppm – voda, pík na 0 ppm – referenční pík standardu, píky mezi 3 ppm a 0 ppm – píky ostatních vodíkových skupin standardu. Integrální intenzita signálu vody: $I_{H_2O}=1$, integrální intenzita referenčního signálu standardu DSS: $I_{DSS}=0,0698$.

Připravené vzorky 100% a 0,2% H_2O byly z důvodu louhování nečistot z běžného skla umístěny do křemenných kyvet (cca 1 ml) přímo z lahve s deionizovanou vodou resp. s těžkou vodou. Vzorky 90%, 80%, 66,7%, 50%, 20%, 10% H_2O byly míchány v plastových mikrozku-mavkách. Kromě 66,7% vzorku byly všechny vzorky míchány

o celkovém objemu 1 ml, kdy například u 90% vzorku bylo odměřeno 0,9 ml deionizované vody a 0,1 ml těžké vody, které byly důkladně promíchány. Míchání ostatních vzorků proběhlo analogickým postupem. Vzorku o koncentraci 66,7% H_2O bylo namícháno 1,2 ml, kdy bylo odměřeno 0,8 ml deionizované vody a 0,4 ml těžké vody. Po namíchání byly vzorky přeneseny do křemenných kyvet.

K odměřování potřebných objemů byla použita automatická pipeta o maximálním objemu 1000 μl s nejmenším dílkem 10 μl . S uvážením přesnosti pipety a toho, že použitá těžká voda není 100%, lze chybu namíchaných koncentrací (kromě 100% a 0,2% koncentrace H_2O) odhadnout 0,2 objemovými % (tedy jde o absolutní chybu).

3.2.2. Vzorky pro studium metodiky měření T_2 metodou spinového echa v nehomogenním magnetickém poli

Pro studium metodiky měření T_2 na spektrometru fyzikálního praktika metodou dvou-impulsového spinového echa v nehomogenním magnetickém poli byly připraveny vzorky vodných roztoků modré skalice (CuSO_4) následujících molárních koncentrací: 0,125M ; 0,0625M ; 0,03125M a 0,003125M.

Vzorek 0,0625M CuSO_4 byl připraven ředěním roztoku 0,125M CuSO_4 v poměru 1:1, kdy 1 ml destilované vody byl smíchán s 1 ml roztoku 0,125M CuSO_4 . Příprava ostatních vzorků probíhala podobným způsobem.

Objemy při ředění vzorků byly odměřovány injekční stříkačkou o celkovém objemu 5 ml. Jeden dílek na stupnici stříkačky představuje 0,1 ml. Při ředění docházelo k nasátí nepatrného množství vzduchu, proto přesnost namíchaných koncentrací byla odhadnuta na 5%.

4. Výsledky měření, diskuse a interpretace

V této kapitole jsou uvedeny a diskutovány naměřené výsledky. Kapitola je rozdělena do čtyř podkapitol. Hlavním cílem této práce je naměřit závislosti relaxačních dob jader ^1H na koncentraci H_2O v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ na spektrometru vysokého rozlišení. Měření relaxačních dob jader ^1H je ovlivněno mnoha vlivy (například radiačním dampingem, paramagnetickými příměsi, ...). Proto je zde uvedena první podkapitola, ve které jsou tyto vlivy diskutovány. Druhá a třetí kapitola se věnuje relaxacím jader ^1H a ^{17}O v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$. Dalším cílem této práce je naměřit závislosti relaxačních dob jader ^1H na koncentraci H_2O v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ na spektrometru fyzikálního praktika. Během měření se ale ukázalo, že měření spin-spinové relaxační doby je na tomto spektrometru příliš zatíženo difuzí a tedy na tomto spektrometru nelze spin-spinovou relaxační dobu roztoků $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ s dobrou přesností měřit – toto je ukázáno v poslední podkapitole.

4.1. Studium jevů a vlivů ovlivňujících měření relaxačních dob na spektrometru vysokého rozlišení

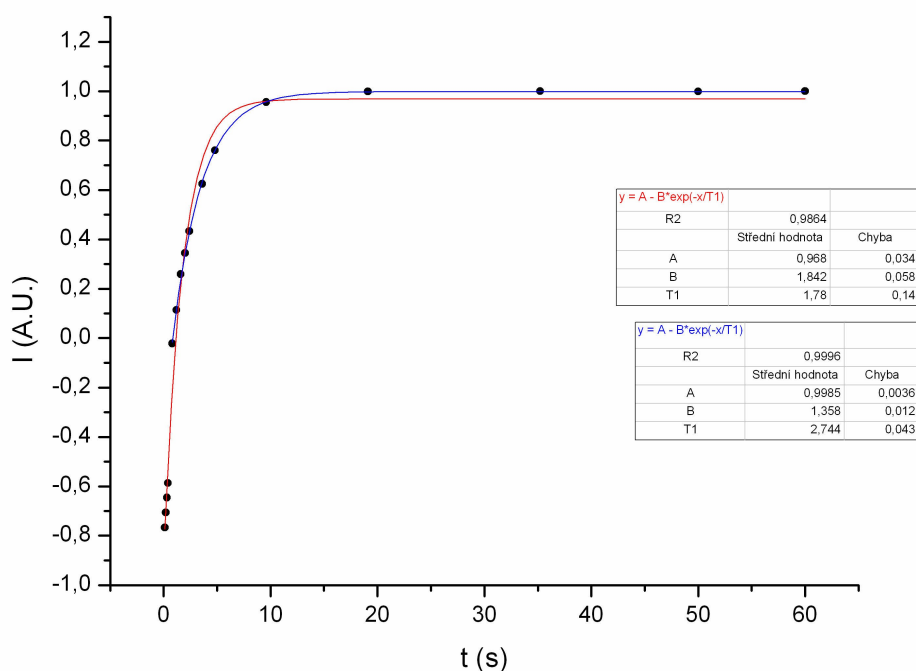
4.1.1. Radiační damping

V kapitole 2.5.2 jsme popsali princip, kterým radiační damping ovlivňuje měření spin-mřížkové relaxační doby. Dále jsme v této kapitole uvedli některé metody zmírnění vlivu radiačního dampingu na měření relaxačních dob. Zde nyní uvedeme a budeme diskutovat naměřené výsledky dokládající vliv radiačního dampingu na měření spin-mřížkové relaxační doby v systémech $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ a míru odstranění tohoto vlivu metodou měření pulsní sekvencí inversion recovery s gradientním pulsem a metodou měření menšího množství vzorku v kombinaci s použitím pulsní sekvencí inversion recovery s gradientním pulsem.

V grafu 4.1 je uvedena závislost integrální intensity signálu inversion recovery na časovém odstupu pulsů vzorku čisté deionizované vody umístěného v 5 mm křemenné kyvetě. Závislost byla měřena pulsní sekvencí inversion recovery s gradientním pulsem na jeden scan s teplotou nastavenou na 293,2 K (parametry gradientního pulsu byly převzaty z [2] – vliv nastavení těchto parametrů tedy v této práci studován nebyl). Parametry nastavení experimentu jsou uvedeny v příloze.

V grafu 4.1 jsou provedeny 2 fity experimentálních dat závislostí (2.3). První z nich (červený) byl proveden s využitím všech naměřených bodů a druhý (modrý) byl proveden bez prvních čtyř naměřených bodů.

Z grafu 4.1 vidíme, že v případě modrého fitu zbytková suma čtverců odchylek R^2 se blíží k 1 mnohem více než v případě červeného fitu. Oba fity také dávají podstatně odlišné výsledky (uvedené chyby jsou chyby fitů):



Graf 4.1: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek čisté deionizované vody.

Pozn.: červený fit – fit s využitím všech naměřených bodů, modrý fit – fit bez prvních čtyř bodů.

$$\text{červený fit: } T_1 = (1,78 \pm 0,14) \text{ s} \quad (4.1)$$

$$\text{modrý fit: } T_1 = (2,744 \pm 0,043) \text{ s} \quad (4.2)$$

Důvodem proč červený fit v naměřených bodech nesedí je ovlivnění prvních bodů radiačním dampingem.

Možnosti vypořádání se s tímto problémem jsou dvě. První z nich je při fitování vynechat první takto ovlivněné body, neboť u bodů s delším časovým rozestupem pulsů v sekvenci už došlo k dostatečnému rozfázování příčných složek magnetizace a vymizení dampingového pole a tyto body tedy už dampingem nejsou ovlivněny. Problémem této metody je určení bodů, které je třeba vyřadit a které už ne, protože neznáme čas za který dojde k úplnému rozfázování příčných složek magnetizace. Jako kritérium nalezení správného počtu vyřazených bodů lze použít hodnotu zbytkové sumy čtverců odchylek (R^2), která by se měla blížit k 1. Z tabulky 4.1 vidíme, že po odebrání prvních 4 bodů se zbytková suma čtverců nasytí, přičemž nafitované hodnoty T_1 se od sebe liší ne více než o 3 %.

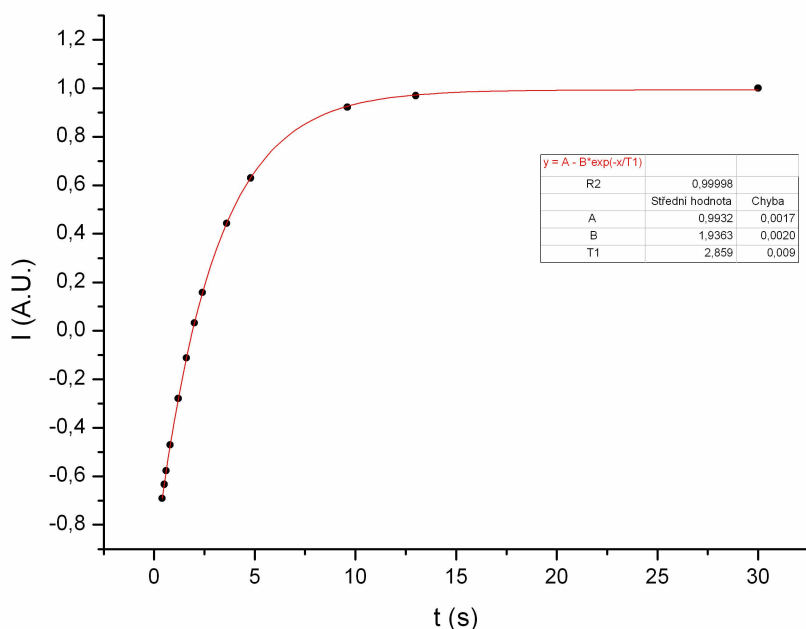
Druhou možností řešení tohoto problému je fitovat do všech naměřených bodů dvě exponenciály, neboť podle [13] je závislost s uvažováním prvních bodů dvou-exponenciální. Ovšem fitování dvou exponenciál je složité a přináší s sebou velké chyby fitovaných parametrů. Proto se v této práci omezíme na první způsob řešení.

počet odebraných bodů	T_1 (s)	σ_{T_1} (s)	R^2
0	1,78	0,14	0,9864
1	1,77	0,15	0,9832
2	1,81	0,18	0,9783
3	1,95	0,22	0,9724
4	2,744	0,043	0,9996
5	2,780	0,053	0,9995
6	2,872	0,036	0,9998
7	2,817	0,021	0,9999

Tabulka 4.1: Závislost nařítovaných hodnot T_1 a zbytkové sumy čtverců odchylek (R^2) na počtu odebraných bodů.

Pozn.: Uvedené chyby T_1 jsou chyby fitu.
Příslušné grafy závislostí jsou v příloze.

Další možností potlačení vlivu radiačního dampingu je měření menšího množství vzorku. V grafu 4.2 je znázorněna závislost integrální intenzity signálu inversion recovery na časovém odstupu pulsů pro vzorek deionizované vody v kuličkovém insertu. Vzorek zde byl vpraven do malé skleněné kuličky o vnějším průměru cca 4 mm. Tato kulička pak byla vložena do kyvety s D_2O – při měření je dobré mít (v případě měření na více scanů je to nutné) v sondě deuteriový signál, který se používá k udržení stability pole (tzv. locku). Závislost byla měřena pulsní sekvencí inversion recovery s gradientním pulsem při teplotě 293,2 K (parametry gradientního pulsu byly opět převzaty z [2]). Parametry nastavení experimentu jsou uvedeny v příloze.



Graf 4.2: Závislost integrální intenzity signálu 1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek čisté deionizované vody v kuličkovém insertu.

Z grafu 4.2 je vidět, že v tomto případě radiační damping měření neovlivňuje, neboť umístěním menšího množství vzorku do sondy jsme dosáhli snížení faktoru plnění f v rovnici (2.9), čímž jsme snížili intenzitu dampingového pole, která dále byla snížena rozfázováním příčných složek magnetizace gradientním pulsem. Problémem tohoto měření ale je nastavení homogenity pole, která je ovlivněna vloženým insertem a její nastavení je obtížné. Dalším problémem tohoto měření je, že kuličkový insert není křemenný a tudíž takovýto vzorek je použitelný jen krátkodobě, neboť se do něj mohou vylouhovat nečistoty ze skla.

Naměřená hodnota T_1 vody v kuličkovém insertu je:

$$T_1 = (2,859 \pm 0,009) \text{ s} . \quad (4.3)$$

Hodnota (4.3) je ve srovnání s (4.2) o trochu větší, což může ukazovat na to, že i modrý fit v grafu 4.1 je ovlivněn radiačním dampingem. Také to ale může být dáno rozdílností teploty vzorku, neboť relaxace závisí na teplotě (viz. kapitola 4.1.3) a vzorek je ve spektrometru chlazen proudem vzduchu či dusíku, takže mezi vzorkem a teplotním čidlem může vznikat gradient teploty, což může způsobit nejistotu při opakovaném nastavení teploty. Dále to může být způsobeno příspěvkem od zbytkové vody z okolní D_2O , atd.

Z předchozího je jasné, že plné odstranění vlivu radiačního dampingu by vyžadovalo mnohem podrobnější měření a studie, kdy by se dal například testovat vliv nastavení parametrů gradientního pulsu, či měření metodou saturation recovery (která by podle [12] také měla snižovat vliv radiačního dampingu), měření v kapilárním insertu, případně měření s uměle znečitlivěnou sondou, atd. V této práci se omezíme pouze na měření sekvencí inversion recovery s gradientním pulsem s tím, že při fitování naměřených dat bude třeba odstranit některé naměřené body a musíme přitom počítat s tím, že takto zatížíme měření 3-5 %. Tato chyba ale s klesající koncentrací H_2O klesá, neboť s ní klesá intenzita signálu a radiační damping je problém signálů velkých intenzit. Ovšem vodíkový signál je natolik silný, že ovlivnění dampingem je patrné pro koncentrace 100 až 30 % H_2O a i u nižších – toto číslo je pouze odhad z průběhu měření koncentračních závislostí a stanovení přesné hranice, při jaké koncentraci ještě damping měření ovlivňuje a kdy už ne v této práci nebyla věnována dostatečná pozornost.

V kapitole 2.5.3 byl dále popsán vliv dampingu na měření spin-spinové relaxační doby a také zde byly popsány metody jeho odstranění. Při měření závislosti spin-spinové relaxační doby na koncentraci H_2O sekvencí CPMG se však žádné okolnosti ukazující na ovlivnění měření radiačním dampingem neobjevili. Proto tomuto problému není v této kapitole věnována další pozornost.

4.1.2. Vliv paramagnetických příměsí, rozpuštěných plynů, metody odplynění

Paramagnetické příměsi obecně relaxační doby zkracují. Pro míchání vzorků pro finální měření závislosti relaxačních dob na koncentraci H_2O v systémech H_2O - D_2O byla sice použita deionizovaná voda, ale použitá D_2O z technických důvodů deionizována nebyla a nebyla ani čištěna jiným způsobem. Proto má smysl studovat vliv

paramagnetických příměsí na měření relaxačních dob.

vzorek	T_1 (s)	σ_{T_1} (s)
čistá deionizovaná voda	2,744	0,043
NiCl_2 (25 mg / 100 ml)	1,428	0,039
NiCl_2 (25 mg / 100 ml) + Chelaton 2 (60 mg / 100 ml)	2,275	0,086

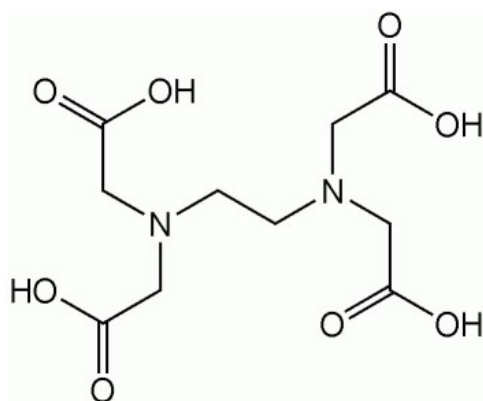
Tabulka 4.2: Hodnoty T_1 pro ilustraci vlivu paramagnetické příměsi.

Pozn.: Uvedené chyby T_1 jsou chyby fitů.

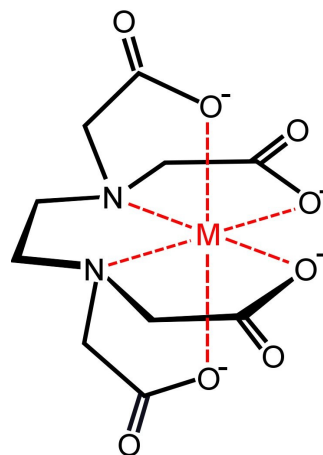
Pro ilustraci vlivu paramagnetické příměsi na relaxační doby byl změřen vzorek deionizované vody s NiCl_2 o koncentraci 25 mg / 100 ml. Po změření takto znečištěného vzorku byl do vzorku dále přidán Chelaton 2 (jiným názvem EDTA) o koncentraci 60 mg / 100 ml. Naměřené výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.2 (v níž je uvedena i hodnota pro čistou deionizovanou vodu z předchozí kapitoly – graf 4.1). Příslušné závislosti integrální intenzity na časovém odstupu pulsů jsou vykresleny v grafech 8 a 9 v příloze. Všechny vzorky byly měřeny sekvencí inversion recovery s gradientním pulsem při teplotě $T = 293,2\text{ K}$.

Z prvních dvou řádků tabulky 4.2 je vidět, že paramagnetické příměsi mohou spin-mřížkovou relaxační dobu výrazně zkrátit, neboť přidáním paramagnetické sloučeniny NiCl_2 relaxační doba klesla téměř na polovinu. Podobný projev lze očekávat i u spin-spinové relaxační doby. Proto případné znečištění vody může ovlivnit měření a pro přesná měření je třeba použít vzorky připravené z vyčištěných surovin.

Jednou z možností, jak zmírnit vliv paramagnetické příměsi je použít Chelaton 2. To je sloučenina, jejíž struktura je patrná z obrázku 4.1. Důležitou vlastností Chelatonu 2 je to, že působí jako tzv. chelační činidlo a tedy dokáže zachytit kovové ionty a odstínit jejich vliv (viz. obr. 4.2).



Obr. 4.1: Struktura Chelatonu 2.



Obr. 4.2: Princip zachycení iontu Chelatonem 2.

Z tabulky 4.2 je vidět, že po přidání ekvivalentního množství (k množství přidaného paramagnetického iontu) Chelatonu 2 do vzorku znečištěného pomocí NiCl_2 spin-mřížková relaxační doba vzrostla, ale je stále o cca 0,5 s kratší než u čisté vody. Tedy Chelaton 2 sice dokáže zmírnit vliv paramagnetických příměsí, ale nedokáže ho zcela odstranit. Při měření koncentračních závislostí relaxačních dob v systémech H_2O - D_2O musíme počítat s tím, že měření může být ovlivněno případnými nečistotami z nevyčištěné D_2O .

Podobně jako paramagnetické ionty ovlivňuje relaxaci i ve vodě rozpuštěný kyslík, neboť je také paramagnetický, a případně i jiné plyny. Proto je třeba věnovat pozornost metodám odplynění, kterých existuje mnoho. Zde se budeme věnovat dvěma nejčastěji používaným: metodě sonikace ultrazvukem a metodě freeze-pump-thaw.

Při metodě sonikace ultrazvukem se vzorek vystaví ultrazvukovým vlnám, které způsobí, že se rozpuštěný kyslík ze vzorku uvolní. Na pracovišti KFNT MFF UK v době měření dat pro tuto bakalářskou práci byla, jako zdroj ultrazvukových vln, k dispozici pouze běžně dostupná ultrazvuková čistička na brýle. V tabulce 4.3 je uvedena závislost spin-mřížkové relaxační doby vzorku běžně dostupné destilované vody na délce sonikace touto čističkou. Měření byla provedena metodou inversion recovery s gradientním pulsem s nastavenou teplotou $T=300\text{ K}$. Příslušné závislosti integrální intensity signálu inversion recovery na časovém odstupu pulsů jsou uvedeny v grafech 10 až 13 v příloze.

délka sonikace (s)	T_1 (s)	σ_{T_1} (s)
0	3,213	0,001
280	3,295	0,002
560	3,294	0,002
840	3,351	0,001

Tabulka 4.3: Závislost T_1 vzorku destilované vody na délce sonikace ultrazvukovou čističkou na brýle.

Pozn.: Uvedené chyby T_1 jsou chyby fitů.

Z tabulky 4.3 vidíme, že spin-mřížková relaxační doba vzorku destilované vody v závislosti na délce sonikace ultrazvukovou čističkou na brýle mírně roste, ale při přechodu z 280 na 560 vteřin se nezměnila. Vzhledem k vlivu radiačního dampingu, teplotní závislosti, atd. lze toto zdánlivé zlepšení vysvětlit chybou měření. Proto závěrem je, že ultrazvukovou čističku na brýle nelze k odplynění vzorků vody použít, neboť pro tento účel má nejspíš nedostatečný výkon.

Další často používanou metodou odplynění vzorků je metoda freeze-pump-thaw. Při ní se vzorek v kyvetě rychle zmrazí (např. tekutým dusíkem), poté se odčerpá atmosféra nad vzorkem, vzorek se nechá rozpustit a cyklus se opakuje. Toto rychlé zmrazení způsobí uvolnění rozpuštěných plynů. Pro studium této metody byla naměřena závislost spin-mřížkové relaxační doby vzorku deionizované vody na počtu cyklů freeze-pump-thaw. Měření byla provedena metodou inversion recovery s gradientním pulsem s nastavenou teplotou $T=293,2\text{ K}$. Příslušné závislosti integrální intensity signálu inversion recovery na časovém odstupu pulsů jsou uvedeny v grafech 14 až 16 v příloze. Naměřená závislost je uvedena v tabulce 4.4.

počet cyklů	T_1 (s)	σ_{T_1} (s)
0	2,873	0,004
1	2,908	0,002
3	2,870	0,011

Tabulka 4.4: Závislost T_1 vzorku deionizované vody na počtu cyklů freeze-pump-thaw. Pozn.: Uvedené chyby T_1 jsou chyby fitů.

Z tabulky 4.4 vidíme, že 3 takovéto cykly pro nějaké viditelné zlepšení nestačí a bylo by tedy třeba provést více těchto cyklů. Ovšem při pokusu o čtvrtý cyklus podle očekávání kyveta se vzorkem praskla. A to použití této metody komplikuje.

Z důvodů uvedených výše tedy vzorky pro finální měření koncentračních závislostí relaxačních dob nebyly nijak odplyněny a je třeba počítat se zatížením měření chybou pocházející od rozpuštěných plynů.

Odstranění problému s odplyněním by vyžadovalo další studii – např. by šlo zkusit mrazit vzorek pomaleji – např. suchým ledem namísto tekutým dusíkem, nebo použít tlakové kyvety, nebo použít speciální ultrazvukovou aparaturu sloužící k tomuto účelu, či vyzkoušet i jiné metody odplynění jako například destilaci v inertní atmosféře, atd.

Za zmínku zde stojí i to, že podle výsledků měření má destilovaná voda delší spin-mřížkovou relaxační dobu než deionizovaná voda. To by mohlo ukazovat na to, že použitá destilovaná voda je čistější než deionizovaná. Tento rozdíl je však patrně způsoben tím, že destilovaná voda byla měřena při vyšší teplotě než deionizovaná, neboť relaxační doba s rostoucí teplotou roste – viz následující kapitola. A také tím, že v deionizované vodě mohlo být více rozpuštěného kyslíku, atd. Při míchání vzorků H_2O - D_2O tedy byla použita deionizovaná voda u níž máme větší kontrolu nad obsahem paramagnetických iontů.

4.1.3. Závislost spin-mřížkové relaxační doby na teplotě

Relaxační doby také závisejí na teplotě, což plyne i z mechanismu dipól-dipólové relaxace (a i jiných mechanismů) v níž vystupuje korelační čas, který závisí na viskozitě prostředí, která se s teplotou mění. Jelikož je vzorek v spektrometru chlazen proudem vzduchu nebo případně dusíku, vzniká mezi vzorkem a teplotním čidlem gradient teploty, což může způsobit, že se teplota vzorku při jejím opakovaném nastavení bude lišit a výsledek měření může být takto zatížen chybou. Za účelem zjištění do jaké míry teplota může zatížit měření chybou byla naměřena závislost spin-mřížkové relaxační doby na teplotě dvou vzorků: 50 % H_2O a 0,2 % H_2O . Spin-mřížková relaxační doba byla měřena sekvencí inversion recovery s gradientním pulsem, přičemž po každé změně teploty byl vzorek 30 minut temperován. Naměřené závislosti T_1 a R_1 na teplotě jsou uvedeny v tabulkách 4.5 a 4.6 a grafu 4.3. Příslušné závislosti integrální intenzity signálu inversion recovery na časovém odstupu pulsů jsou (s krokem 4 K) vykresleny v grafech 17-34 v příloze.

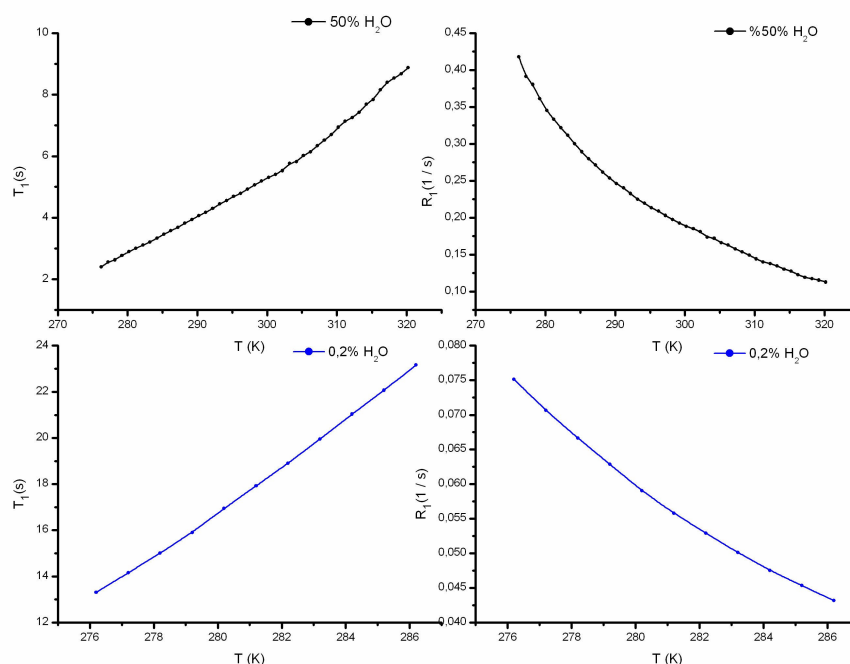
Z grafu 4.3 vidíme, že v oblasti kolem teploty $T=293\text{ K}$ spin-mřížková relaxační doba obou měřených vzorků roste s teplotou přibližně lineárně. U 50 % H_2O vzorku

vidíme, že v oblasti vyšších teplot (přibližně pro $T > 310\text{ K}$) roste T_1 rychleji než lineárně. Tyto hodnoty ale mohou být ovlivněny tím, že měřené body zcela nepokrývají závislost signálu inversion recovery na časovém odstupu pulsů – všechny teploty byly měřeny ve stejných bodech a v této oblasti začíná být použitý seznam časových odstupů pulsů krátký (jak je patrné z grafů 32-34 v příloze) a nelze tedy s jistotou říct, do jaké míry tyto body odpovídají skutečnosti. U 0,2 % H_2O vzorku takto vysoké teploty měřeny nebyly.

Důležité je, že v oblasti kolem teploty $T = 293\text{ K}$ u obou vzorků odpovídá změna teploty o 1 K změně relaxační doby a rychlosti přibližně o 3 % - jak je patrné z tabulek.

Podobné chování lze očekávat i u dalších koncentrací D_2O a také při měření spin-spinové relaxační doby. Proto pro přesná měření je třeba nechat vzorek před měřením dostatečně dlouho temperovat (alespoň 15 minut). I tak se ale může teplota vzorku při jejím opakovaném nastavení lišit díky teplotnímu gradientu mezi vzorkem a čidlem vznikajícímu od způsobu chlazení. Proto chyba pocházející od nastavení teploty může měření zatížit až 3 %.

Krom toho, že závislost relaxačních dob na teplotě komplikuje měření relaxačních dob, lze ji do budoucna využít – teplotu lze využít jako další parametr při studiu relaxací v systémech H_2O - D_2O .



Graf 4.3: Závislost T_1 a R_1 vzorků 50% H_2O a 0,2% H_2O na teplotě.

T (K)	T₁ (s)	σ_{T₁} (s)	R₁ (s⁻¹)	σ_{R₁} (s⁻¹)
284,2	13,306	0,018	0,07515	0,00010
286,2	14,158	0,018	0,07063	0,00009
288,2	15,008	0,018	0,06663	0,00008
290,2	15,903	0,013	0,06288	0,00005
292,2	16,944	0,021	0,05902	0,00007
294,2	17,927	0,022	0,05578	0,00007
296,2	18,897	0,027	0,05292	0,00007
298,2	19,956	0,027	0,05011	0,00007
300,2	21,031	0,020	0,04755	0,00004
302,2	22,067	0,032	0,04532	0,00007
304,2	23,159	0,025	0,04318	0,00005

Tabulka 4.5: Závislost T₁ a R₁ vzorku 0,2 % H₂O na teplotě.

Pozn.: Uvedené chyby T₁ a R₁ jsou chyby fitů.

T (K)	T₁ (s)	σ_{T₁} (s)	R₁ (s⁻¹)	σ_{R₁} (s⁻¹)	T (K)	T₁ (s)	σ_{T₁} (s)	R₁ (s⁻¹)	σ_{R₁} (s⁻¹)
276,2	2,394	0,026	0,4177	0,0046	299,2	5,188	0,039	0,1927	0,0014
277,2	2,556	0,004	0,3912	0,0006	300,2	5,311	0,060	0,1883	0,0021
278,2	2,629	0,006	0,3804	0,0008	301,2	5,409	0,057	0,1849	0,0019
279,2	2,770	0,003	0,3610	0,0004	302,2	5,528	0,058	0,1809	0,0019
280,2	2,894	0,002	0,3455	0,0003	303,2	5,762	0,069	0,1735	0,0021
281,2	2,999	0,001	0,3334	0,0001	304,2	5,817	0,066	0,1719	0,0020
282,2	3,108	0,002	0,3218	0,0003	305,2	6,027	0,061	0,1659	0,0017
283,2	3,208	0,002	0,3117	0,0002	306,2	6,139	0,092	0,1629	0,0024
284,2	3,332	0,004	0,3001	0,0003	307,2	6,340	0,086	0,1577	0,0021
285,2	3,456	0,003	0,2893	0,0003	308,2	6,518	0,076	0,1534	0,0018
286,2	3,576	0,002	0,2796	0,0002	309,2	6,697	0,066	0,1493	0,0015
287,2	3,683	0,004	0,2715	0,0003	310,2	6,938	0,062	0,1441	0,0013
288,2	3,821	0,004	0,2617	0,0003	311,2	7,137	0,054	0,1401	0,0011
289,2	3,939	0,004	0,2539	0,0002	312,2	7,255	0,060	0,1378	0,0011
290,2	4,064	0,008	0,2461	0,0005	313,2	7,420	0,084	0,1348	0,0015
291,2	4,165	0,005	0,2401	0,0003	314,2	7,682	0,077	0,1302	0,0013
292,2	4,298	0,015	0,2327	0,0008	315,2	7,837	0,061	0,1276	0,0010
293,2	4,445	0,011	0,2250	0,0005	316,2	8,154	0,046	0,1226	0,0007
294,2	4,556	0,008	0,2195	0,0004	317,2	8,401	0,033	0,1190	0,0005
295,2	4,691	0,016	0,2132	0,0007	318,2	8,532	0,031	0,1172	0,0004
296,2	4,791	0,024	0,2087	0,0011	319,2	8,672	0,077	0,1153	0,0010
297,2	4,926	0,035	0,2030	0,0014	320,2	8,877	0,079	0,1127	0,0010
298,2	5,059	0,043	0,1977	0,0017					

Tabulka 4.6: Závislost T₁ a R₁ vzorku 50 % H₂O na teplotě.

Pozn.: Uvedené chyby T₁ a R₁ jsou chyby fitů.

4.2. Závislost relaxačních dob jader ^1H na objemové koncentraci H_2O

4.2.1. Závislost spin-mřížkové relaxační doby na objemové koncentraci H_2O

4.2.1.1. Výsledky měření

Měření závislosti spin-mřížkové relaxační doby jader ^1H v roztocích H_2O - D_2O na objemové koncentraci H_2O proběhlo ve dvou etapách.

V první etapě byla změřena spin-mřížková relaxační doba vzorků následujících koncentrací H_2O : 100 %, 80 %, 50 %, 20 % a 0,2 %.

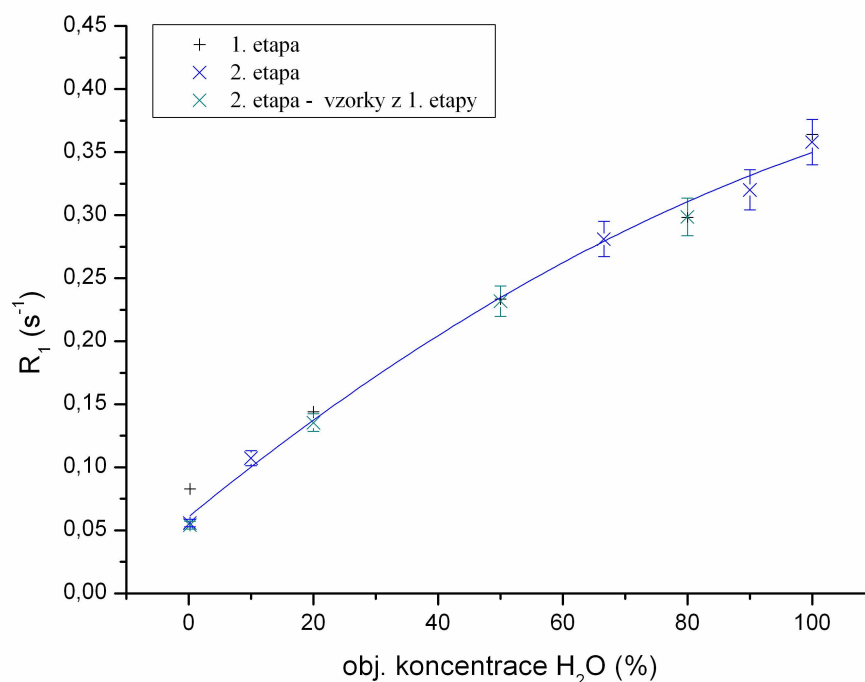
V druhé etapě měření byla znovu změřena spin-mřížková relaxační doba následujících vzorků z první etapy (jedná se tedy o staré vzorky – nebyly znovu namíchané): 80 %, 50 %, 20 % a 0,2 % H_2O . Dále byla změřena spin-mřížková relaxační doba následujících nově namíchaných vzorků: 100 %, 90 %, 66,7 %, 10 % a 0,2 % H_2O .

Naměřené výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.7 a znázorněny v grafu 4.4. Všechna měření byla provedena sondou TBO (viz. kapitola 3.1.1). Spin-mřížkové relaxační doby byly měřeny sekvencí inversion recovery s gradientním pulsem. Příslušné závislosti inversion recovery jsou znázorněny v grafech 35-48 v příloze. Teploty jednotlivých měřených vzorků jsou uvedeny v tabulce 4.7. Ostatní parametry měření jsou uvedeny v příloze.

obj. konc. H_2O (%)	1. etapa měření					2. etapa měření				
	T_1 (s)	σ_{T_1} (s)	R_1 (s^{-1})	σ_{R_1} (s^{-1})	teplota (K)	T_1 (s)	σ_{T_1} (s)	R_1 (s^{-1})	σ_{R_1} (s^{-1})	teplota (K)
100	2,744	0,043	0,3644	0,0058	293,2	-	-	-	-	-
100	-	-	-	-	-	2,795	0,020	0,3578	0,0026	293,2
90	-	-	-	-	-	3,129	0,010	0,3196	0,0010	293,2
80	3,358	0,016	0,2978	0,0014	293,2	3,350	0,003	0,2985	0,0003	293,2
66,7	-	-	-	-	-	3,565	0,039	0,2805	0,0031	293,2
50	4,286	0,001	0,2333	0,0001	293,2	4,316	0,005	0,2317	0,0002	293,2
20	6,951	0,011	0,1439	0,0002	293,2	7,388	0,016	0,1354	0,0003	293,2
10	-	-	-	-	-	9,329	0,007	0,1072	0,0001	293,2
0,2	12,084	0,020	0,0828	0,0001	293,2	18,486	0,005	0,0541	0,0000	293,2
0,2	-	-	-	-	-	17,927	0,022	0,0558	0,0001	294,2

Tabulka 4.7: Závislost ^1H T_1 , R_1 na objemové koncentraci H_2O .

Pozn.: Uvedené chyby T_1 a R_1 jsou chyby fitů.



Graf 4.4: Závislost $^1\text{H } R_1$ na objemové koncentraci H_2O .

Pozn.: Čára v grafu je pouze „vodítko pro oči“. Uvedené chyby jsou 5 % odhad – viz. diskuse chyb měření – kapitola 4.2.1.2 (pro přehlednost jsou znázorněny pouze na výsledcích z druhé etapy).

4.2.1.2. Diskuse chyb měření

Chyby relaxačních dob a rychlostí uvedené v tabulkách výše jsou chyby fitů, které se pohybují v intervalu od 0,01 do cca 2 %. Reálné chyby měření však jsou větší.

Měření spin mřížkové relaxační doby je zejména u vzorků s vysokou koncentrací H_2O (cca 100 – 30 %) zatíženo radiačním dampingem, jehož vliv sice byl zmírněn použitím sekvence inversion recovery s vloženým gradientním pulsem, i přesto podle výsledků kapitoly 4.1.1 může výsledek měření zatížit 3-5 %. Dále měření může být zatíženo závislostí relaxačních dob na teplotě. Neboť vzorek je ve spektrometru chlazen proudem vzduchu, nebo případně dusíku, a i při dostatečné době temperování nemusí být teplota vzorku stejná jako teplota v místě teplotního čidla. Jak bylo uvedeno v kapitole 4.1.3 změna teploty o 1 K odpovídá změně relaxační doby až o 3 %. Dále je měření zatíženo tím, že nemáme úplnou kontrolu nad čistotou vzorků, neboť při jejich míchání byla použita těžká voda, která nebyla nijak deionizována ani odplyněna, a deionizovaná neodplyněná H_2O .

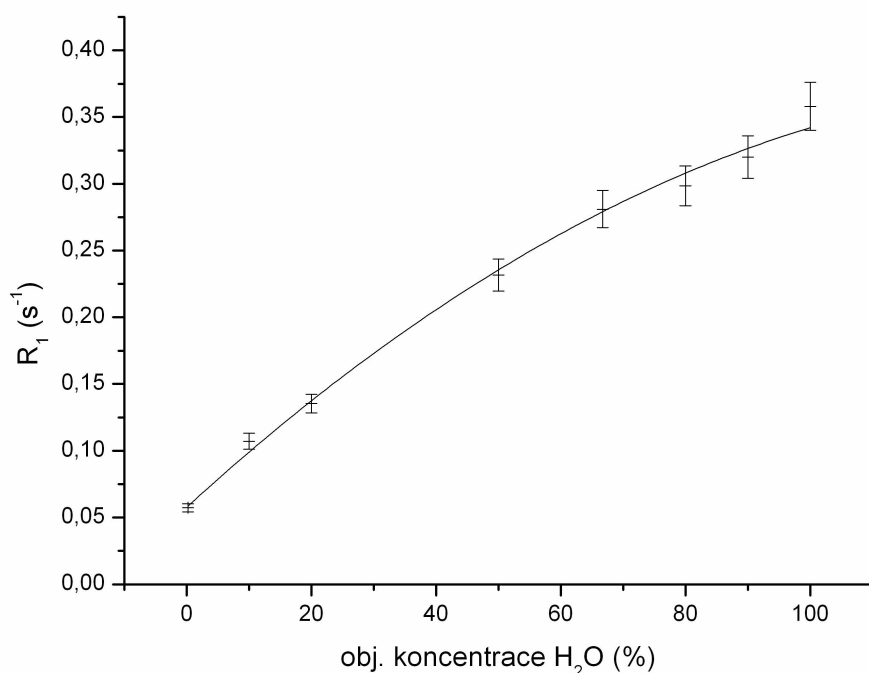
S uvážením všech těchto vlivů lze chybu měření spin-mřížkové a spin-spinové relaxační doby odhadnout 5-10 %.

Naměřené závislosti relaxačních dob na koncentraci H_2O jsou zatíženy několika chybami v nastavení experimentů. U jednoho z 0,2 % H_2O vzorků byla nastavena

teplota 293,2 K a u jiných 294,2 (viz tab. 4.7). Tato chyba v důsledku teplotní závislosti relaxační doby způsobuje systematický posun hodnot relaxačních dob a rychlostí vzorků měřených s odlišným nastavením teploty.

Dále může být přítomen systematický posun mezi vzorky měřenými v první a v druhé etapě s nastavenou teplotou na 293,2 K, neboť před těmito měřeními nebyly provedeny kalibrace termočlánku a mohlo tedy dojít k chybě v nastavení teploty.

Tento problém s rozdílností nastavených teplot lze vyřešit. V druhé etapě byla totiž změřena celá sada vzorků při stejném nastavení teploty na 293,2 K kromě vzorku 0,2 % H₂O, u kterého lze hodnotu relaxační doby a rychlosti při nastavené teplotě 293,2 K extrapolovat z naměřené teplotní závislosti (viz. kapitola 4.1.3) – vzorek 0,2 % H₂O změřený v druhé etapě při 293,2 K nelze použít, neboť se jedná o vzorek z první etapy o kterém se ukázalo, že je patrně znečištěn, což vysvětluje rozdíl mezi naměřenými hodnotami spin-mřížkové relaxační doby v 1. a 2. etapě (nečistoty se v přestávce mezi 1. a 2. etapou nejspíše vysrážely na stěnu kyvety). Takto vybrané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.8 a znázorněny v grafu 4.5 a v následujícím textu budeme pracovat s těmito hodnotami.



Graf 4.5: Závislost $^1\text{H } R_1$ na objemové koncentraci H₂O měřená 2. etapě měření. Pozn.: Čára v grafu je pouze „vodítka pro oči“. Uvedené chyby jsou 5 % odhad – viz. diskuse chyb měření – kapitola 4.2.1.2.

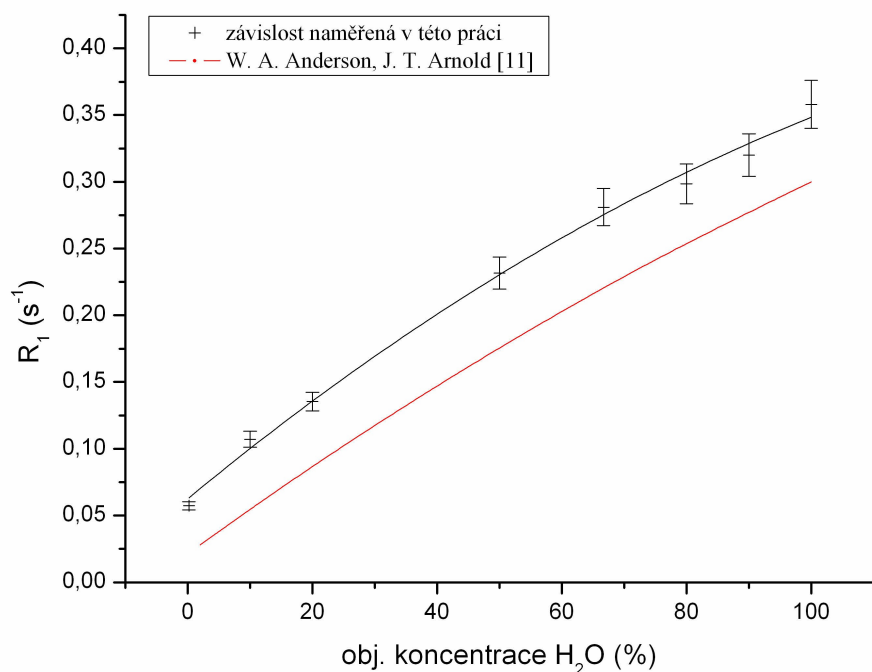
obj. konc. H ₂ O (%)	T ₁ (s)	σ _{T₁} (s)	R ₁ (s ⁻¹)	σ _{R₁} (s ⁻¹)	teplota (K)	pozn.
100	2,795	0,020	0,358	0,003	293,2	
90	3,129	0,010	0,320	0,001	293,2	
80	3,350	0,003	0,2985	0,0003	293,2	
66,7	3,565	0,039	0,281	0,003	293,2	
50	4,316	0,005	0,2317	0,0002	293,2	
20	7,388	0,016	0,1354	0,0003	293,2	
10	9,329	0,007	0,1072	0,0001	293,2	
0,2	17,44	0,05	0,0573	0,0002	293,2	extrapolovaná hodnota

Tabulka 4.8: Závislost ¹H T₁, R₁ na objemové koncentraci H₂O pro vzorky měřené v druhé etapě.

Pozn.: Uvedené chyby jsou chyby fitů.

4.2.1.3. Srovnání s předchozími výsledky, diskuse a interpretace

V následujícím grafu je provedeno srovnání výsledků naměřených v této bakalářské práci s měřením, které v roce 1956 provedli W. A. Anderson a J. T. Arnold v práci [11]. Vzorky zde měřené byly připraveny „destilací pod vakuem“. Teplota jejich měřených vzorků byla 21,5 °C.



Graf 4.6: Srovnání naměřené závislosti R₁ na objemové koncentraci H₂O s naměřenou závislostí v [11].

Pozn.: Čára v grafu je pouze „vodítko pro oči“. Uvedené chyby jsou 5 % odhad – viz. diskuse chyb měření – kapitola 4.2.1.2.

V [11] naměřenou závislost spin-mřížkové relaxační doby na koncentraci H_2O interpretují tak, že dominantním relaxačním procesem vodíkových jader je v roztocích H_2O-D_2O dipól-dipólová interakce mezi vodíkovými jádry a mezi jádry deuteria. Příspěvek dipól-dipólová interakce mezi jádry vodíku a deuteria k relaxaci vodíkových jader je podstatně menší než příspěvek interakce mezi vodíkovými jádry, neboť magnetický dipólový moment jádra deuteria je o řád menší než magnetický dipólový moment jádra vodíku a navíc v dipól-dipólové interakci vystupuje v kvadrátu. Takto lze vysvětlit růst spin-mřížkové relaxační rychlosti s rostoucí koncentrací H_2O , neboť ve vzorku roste počet vodíkových jader, které spolu dipól-dipólově interagují a roste tak příspěvek k relaxaci pocházející od okolních molekul vody.

S odvoláním na předpoklad v [8] o tom, že korelační čas je při konstantní teplotě úměrný viskozitě se v [11] uvádí, že spin-mřížková relaxační rychlost by se v roztocích H_2O-D_2O měla řídit rovnicí

$$R_1 = \eta R_1^w [\alpha + (1 - \alpha) R], \quad (4.4)$$

kde η je relativní viskozita (vůči viskozitě 100 % H_2O), R_1^w je spin-mřížková relaxační rychlost čisté lehké vody, α je objemový zlomek H_2O v H_2O-D_2O a

$$R = \frac{\mu_d^2}{\mu_p^2} \frac{I_d + 1}{I_p} \frac{I_d}{I_p + 1} = 0,063, \quad (4.5)$$

kde μ_d , μ_p , I_d , I_p jsou magnetické momenty a spiny protonu a deuteronu.

Experimentálně určená hodnota čísla R ze závislosti naměřené v [11] je

$$R = 0,056 \pm 0,010. \quad (4.6)$$

Tato hodnota je velmi blízká teoretické hodnotě (4.5). To autory [11] utvrdilo ve správnosti předpokladu o dominanci dipól-dipólové interakce v relaxačním procesu a správnosti rovnice (4.4).

V grafu 4.7 je uvedeno srovnání závislostí R_1 a R_1/η na objemové koncentraci H_2O naměřené v této bakalářské práci, přičemž hodnoty relativní viskozity byly stejně jako v [11] převzaty z [15].

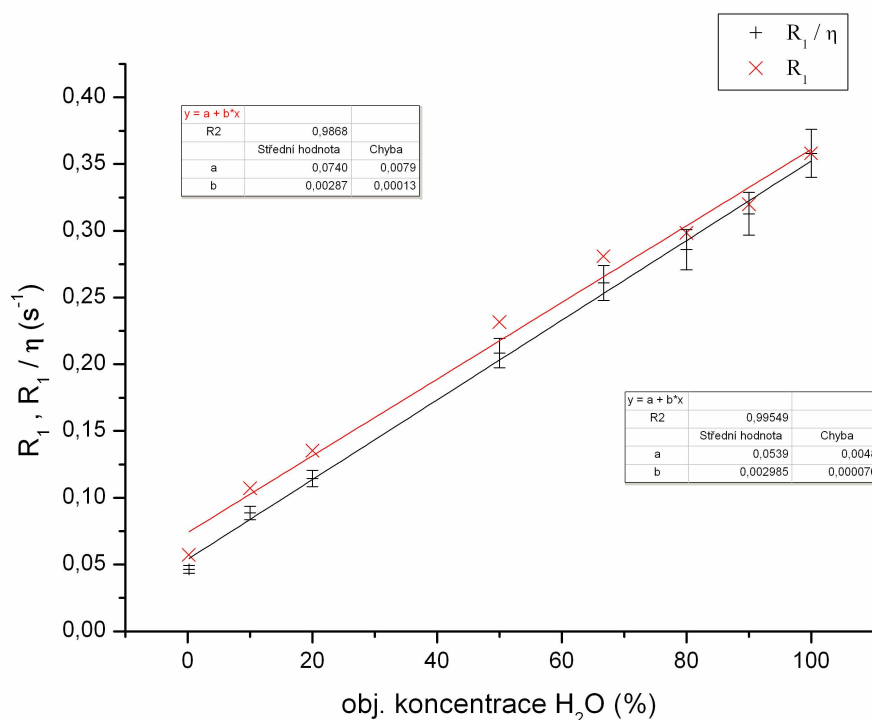
Podle [11] má být lineární až závislost R_1/η na objemové koncentraci H_2O a nikoliv závislost R_1 . Z grafu 4.7 to ale o našich datech nejde s určitostí říct, neboť obě závislosti jsou přibližně stejně lineární. Dále se naše měření od měření v [11] podstatně liší v experimentální hodnotě koeficientu R . Jelikož v grafu 4.7 je vynesena závislost na objemové koncentraci H_2O v procentech a v (4.4) vystupuje objemový zlomek H_2O v H_2O-D_2O je třeba rovnici (4.4) upravit substitucí $\alpha = C/100$, kde C je objemová koncentrace H_2O v procentech. Dostaneme tak

$$\frac{R_1}{\eta} = R_1^w \left[R + (1 - R) \frac{C}{100} \right]. \quad (4.7)$$

Pro koeficient R potom máme

$$R = \frac{a}{a + 100b} = 0,160 \pm 0,012, \quad (4.8)$$

kde a a b jsou koeficienty přímky fitované do závislosti R_1/η v grafu 4.7.



Graf 4.7: Srovnání závislostí R_1 a R_1/η na objemové koncentraci H_2O .

Pozn.: Čáry v grafu jsou lineární fity.

Uvedené chyby jsou 5 % odhad – viz. diskuse chyb měření – kapitola 4.2.1.2 (pro přehlednost jsou znázorněny pouze na závislosti R_1/η).

Hodnota (4.8) je i v rámci chyby více jak dvakrát větší než teoretická hodnota (4.5). Naše data jsou tedy v rozporu s interpretací v [11].

Tento rozpor našich dat s teorií v [11] může být způsoben nečistotou našich vzorků, neboť byly míchány z sice deionizované, ale nijak neodplynné vody a z D_2O , která nebyla deionizována ani odplyněna.

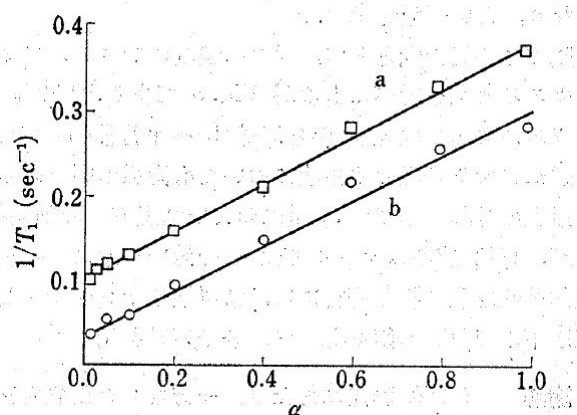
Z porovnání našich naměřených výsledků s výsledky naměřenými v [11] se na první pohled zdá, že v [11] byly použity vzorky s vyšší čistotou, neboť např. jejich spin-mřížková relaxační rychlost vzorku čisté vody je cca $0,3 s^{-1}$, kdežto naše naměřená hodnota je $0,358 s^{-1}$. Tedy relaxační doba v [11] je větší než naše, což svědčí o vyšší čistotě.

Vzorky v [11] byly ovšem předestilovány pod vakuem do křemenných kyvet, které poté byly zataveny tak, aby se do nich nedostal vzduch. A tedy vzorky v [11] byly

měřeny za tlaku nasycených par (2,3 kPa [23]), kdežto naše za atmosférického tlaku. Tímto problémem se zabývá práce [16], kde je měřena závislost spin-mřížkové relaxační rychlosti na objemové koncentraci H_2O v roztoku $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ při atmosférickém tlaku (760 mmHg) a ve vakuu (10^{-5} mmHg). Tato závislost je uvedena na obrázku 4.3.

Z obr. 4.3 je vidět, že obě závislosti jsou lineární a mají stejnou směrnici a tedy se relaxační doby změřené pod atmosférickým tlakem a pod vakuem liší pro všechny koncentrace H_2O o konstantu. V [16] byl nalezen empirický vztah:

$$R_1^{\text{atmos}} - R_1^{\text{vakuum}} = (0,07 \pm 0,01) \text{ s}^{-1}. \quad (4.9)$$



Obr.4.3: Závislost $^1\text{H } R_1$ na objemové koncentraci H_2O a na tlaku naměřená v [16].
ozn.: α – objemový zlomek H_2O v $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$, **a** – závislost měřená při atmosférickém tlaku (760 mmHg), **b** - závislost měřená při velmi nízkém tlaku (10^{-5} mmHg)

Měření závislosti v naší bakalářské práci bylo provedeno při atmosférickém tlaku. Odečteme-li od závislosti naměřené v této práci hodnotu (4.9), pak, uvažíme-li rozdíl mezi vakuem a tlakem nasycených par, se naše závislost dobře shoduje s naměřenou závislostí v [11].

Odlišnost hodnoty koeficientu R získané z našich měření (4.8) od hodnoty získané z měření v [11] (4.6) a od teoretické hodnoty (4.5) je tedy daná odlišností směrnice naší závislosti od směrnice závislosti naměřené v [11].

Toto vše naznačuje že teorie vyslovená v [11] nemusí být správně, což podporuje i to, že naše závislost spin-mřížkové relaxační rychlosti na objemové koncentraci H_2O i závislosti naměřené v [16] jsou téměř lineární (viz obr.4.3), zatímco podle [11] má být lineární až závislost R_1/η .

Dále lze nesprávnost či alespoň přílišnou jednoduchost interpretace vyslovené v [11] podpořit samotným odvozením vztahu (4.4) – viz. kapitola 1.4.6. Při odvození se vychází z jednoduchého předpokladu, že spin-mřížková relaxační rychlost jader ^1H

v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ je tvořena příspěvkem dipól-dipólové interakce s molekulami H_2O a příspěvkem dipól-dipólové interakce s molekulami D_2O . To je ovšem velké zjednodušení problému, neboť v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ probíhá izotopová výměna. Tudíž kromě molekul H_2O a D_2O se v roztocích vyskytují molekuly HOD , v nichž vodík relaxuje jinak než v molekule H_2O a dále tyto molekuly přispívají k relaxaci vodíkových jader v okolních molekulách H_2O a HOD .

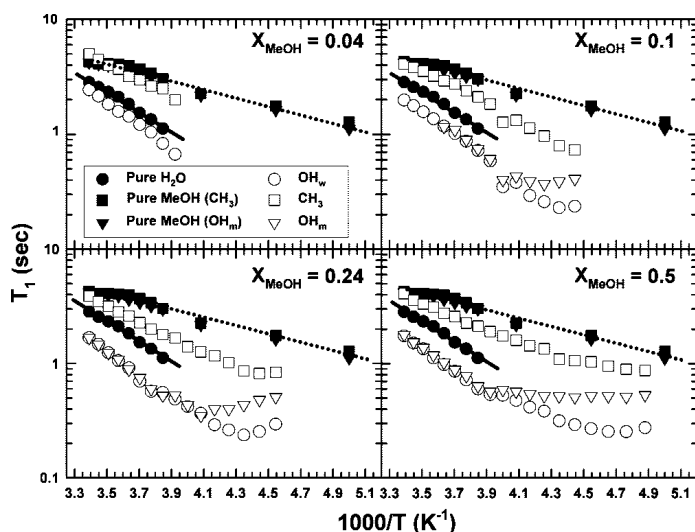
Dále můžeme srovnat naměřenou hodnotu spin-mřížkové relaxační rychlosti vzorku čisté vody s teoretickým výpočtem v práci [8] (viz. také kapitola 1.4.6). Podle této práce je relaxace čisté vody daná dipól-dipólovou interakcí a relaxační rychlost daného protonu je složena z příspěvku sousedního protonu v molekule (interní příspěvek) a z příspěvku od okolních molekul (externí příspěvek), přičemž platí

$$R_1 = R_1^i + R_1^e = (0,19 + 0,10) \text{ s}^{-1} = 0,29 \text{ s}^{-1}, \quad (4.10)$$

kde R_1^i je interní příspěvek, R_1^e je externí příspěvek a výpočet byl proveden při teplotě 293 K.

Námi naměřená hodnota $R_1 = 0,358 \text{ s}^{-1}$ se od hodnoty (4.10) liší o cca $0,07 \text{ s}^{-1}$, tedy o cca 20%. Chyba naší hodnoty byla odhadnuta na 5-10% (viz. kapitola 4.2.2). Proto tento rozdíl také může ukazovat na to, že použitý výpočet relaxační rychlosti v [8] je příliš zjednodušený, což podporuje i použitý předpoklad o molekule vody jako dokonale tuhé kouli pohybující se ve viskózním prostředí, což je pouze první přiblížení k skutečnosti. Odlišnost naší naměřené hodnoty od teoretické hodnoty (4.10) může být také dán závislostí na tlaku. Odečteme-li od naměřené hodnoty hodnotu $0,07 \text{ s}^{-1}$ (4.9) odpovídající změně z atmosférického tlaku na nulový tlak, pak dostaneme velmi dobrou shodu s (4.10). Ovšem při výpočtu hodnoty (4.10) se s tlakem nijak nepočítá a tato otázka je tedy značně diskutabilní.

Nakonec pro další srovnání můžeme uvést například výsledky naměřené v práci [17]. Zde je mimo jiné uvedena závislost T_1 vzorku čisté vody na teplotě (obr 4.4). Je vidět, že pro teplotu 293 K naměřili T_1 cca 3 s, což je v dobrém souhlasu s našimi výsledky.



Obr. 4.4: Výsledky T_1 naměřené v [17].

4.2.2. Závislost spin-spinové relaxační doby na objemové koncentraci H_2O

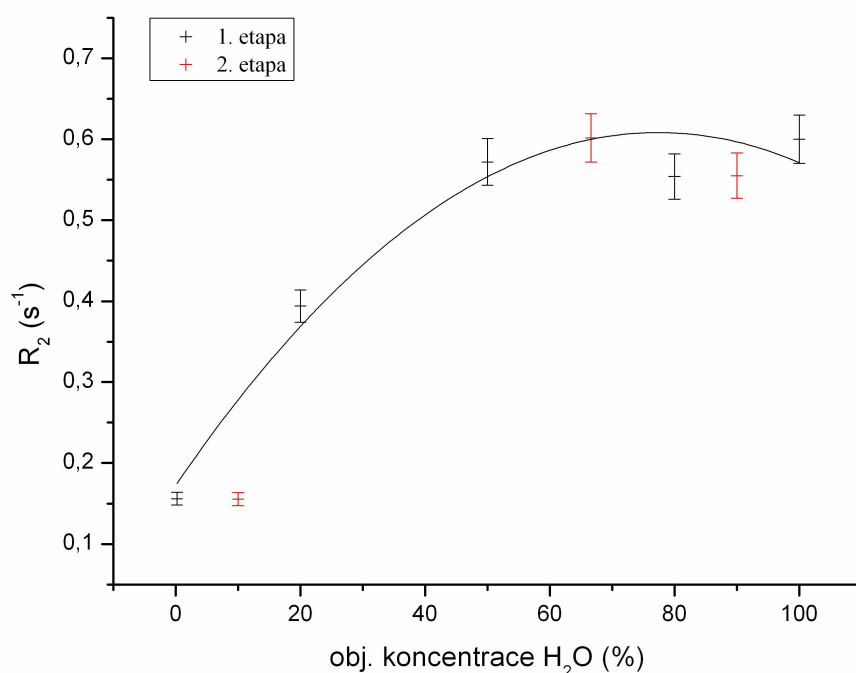
4.2.2.1. Výsledky měření

Měření závislosti spin-spinové relaxační doby na objemové koncentraci H_2O také proběhlo ve dvou etapách.

V první etapě byla změřena spin-spinová relaxační doba vzorků následujících koncentrací H_2O : 100 % v kuličkovém insertu, 100 %, 50 %, 20 % a 0,2 % H_2O .

V druhé etapě měření byla změřena spin-spinová relaxační doba následujících vzorků: 90 %, 66,6 % a 10 %.

Naměřené výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.9 a znázorněny v grafu 4.8. Všechna měření byla provedena sondou TBO (viz. kapitola 3.1.1). Spin-spinové relaxační doby byly měřeny sekvencí CPMG s echo časem $t_{\text{echo}}=0,01\text{ s}$. Příslušné závislosti inversion recovery a CPMG jsou vykresleny v grafech 49-56 v příloze. Teploty jednotlivých měřených vzorků jsou uvedeny v tabulce 4.9. Ostatní parametry měření jsou uvedeny v příloze.



Graf 4.8: Závislost ^1H R_2 na objemové koncentraci H_2O .

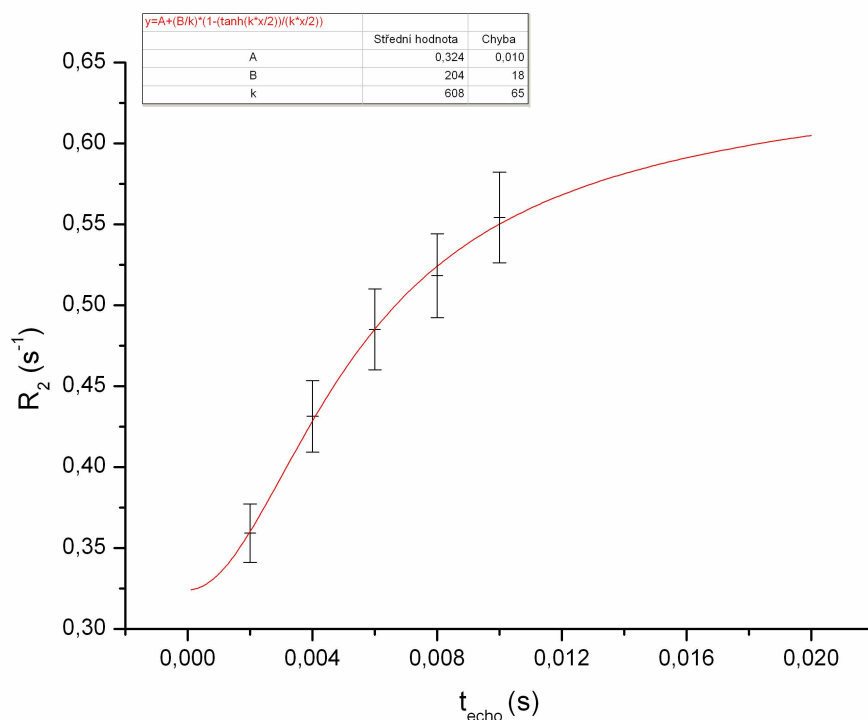
Pozn.: Čára v grafu je pouze „vodítko pro oči“. Uvedené chyby jsou 5 % odhad – viz. diskuse chyb měření – kapitola 4.2.2.2.

obj. konc. H ₂ O (%)	1. etapa měření					2. etapa měření				
	T ₂ (s)	σ _{T₂} (s)	R ₂ (s ⁻¹)	σ _{R₂} (s ⁻¹)	teplota (K)	T ₂ (s)	σ _{T₂} (s)	R ₂ (s ⁻¹)	σ _{R₂} (s ⁻¹)	teplota (K)
100	1,667	0,036	0,600	0,013	293,2	-	-	-	-	-
90	-	-	-	-	-	1,801	0,003	0,555	0,001	294,2
80	1,804	0,004	0,554	0,001	293,2	-	-	-	-	-
66,7	-	-	-	-	-	1,662	0,001	0,6017	0,0004	294,2
50	1,748	0,001	0,572	0,000	293,2	-	-	-	-	-
20	2,539	0,003	0,394	0,000	293,2	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	6,435	0,014	0,1554	0,0003	294,2
0,2	6,425	0,011	0,156	0,000	293,2	-	-	-	-	-

Tabulka 4.9: Závislost ¹H T₂, R₂ na objemové koncentraci H₂O.

Pozn.: Uvedené chyby T₂ a R₂ jsou chyby fitů.

Dále u 80 % H₂O byla naměřena závislost spin-spinové relaxační doby na echo čase. Naměřené výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.10 a grafu 4.9. Příslušné závislosti signálu CPMG jsou vykresleny v grafech 57-61 v příloze.



Graf 4.9: Závislost ¹H R₂ 80 % vzorku H₂O na echo čase.

Pozn.: Čára v grafu je fit závislostí (1.54). Uvedené chyby jsou 5 % odhad – viz. diskuse chyb měření – kapitola 4.2.2.2.

t_{echo} (s)	T_2 (s)	σ_{T_2} (s)	R_2 (s)	σ_{R_2} (s)
0,002	2,784	0,002	0,3592	0,0003
0,004	2,318	0,003	0,4314	0,0006
0,006	2,061	0,009	0,4851	0,0021
0,008	1,929	0,012	0,5183	0,0031
0,010	1,804	0,004	0,5543	0,0013

Tabulka 4.10: Závislost ^1H T_2 , R_2 vzorku 80 % H_2O na echo čase.

Pozn.: Uvedené chyby jsou chyby fitů.

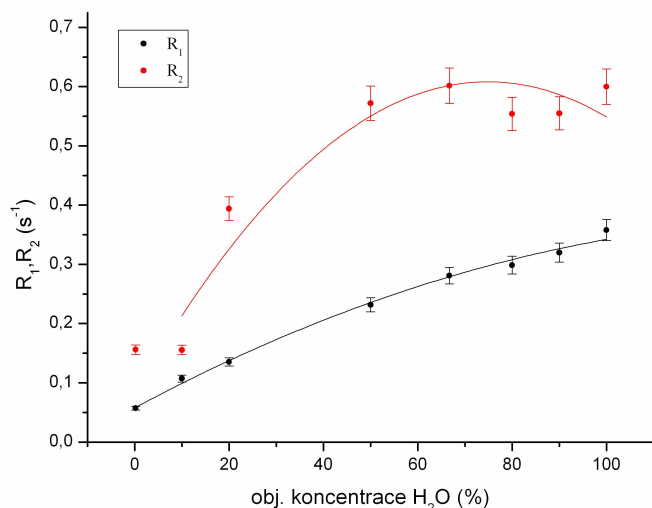
4.2.2.2. Diskuse chyb měření

Podobně jako v případě spin-mřížkové relaxační doby jsou skutečné chyby měření spin-spinových relaxačních dob větší než chyby fitů uvedené v tabulce 4.9.

Ačkoliv se v průběhu měření spin-spinových relaxačních dob radiační damping nijak neprojevil, zůstává zde vliv teploty a paramagnetických příměsí. Proto i zde lze skutečnou chybu odhadnout 5 %.

I při měření spin-spinových relaxačních dob došlo k chybám v nastavení teplot měření, neboť vzorky o 10 %, 66,7 % a 90 % koncentraci H_2O byly měřeny při teplotě 294,2 K a ostatní při teplotě 293,2 K. V tomto případě ale tyto tři hodnoty opravit extrapolací z teplotní závislosti nelze, protože závislost spin-spinové relaxační doby na teplotě nebyla na žádném vzorku měřena. Pro účely této práce to ale nevádí, neboť podle kapitoly 4.1.3 změně teploty o 1 K odpovídá změna spin-mřížkové relaxační doby o cca 3 %. Předpokládáme-li že v případě spin-spinové relaxační doby bude tato změna podobná pak je tato chyba pro potřeby této práce přijatelná.

4.2.2.3. Srovnání výsledků, diskuse a interpretace



Graf 4.10: Srovnání závislostí R_1 a R_2 na objemové koncentraci H_2O .

Pozn.: Čáry v grafu jsou pouze „vodítka pro oči“.

V grafu 4.10 je provedeno srovnání naměřené závislosti spin-mřížkové a spin-spinové relaxační rychlosti na objemové koncentraci H_2O . Vidíme, že hodnoty R_1 a R_2 se nerovnají. Což ukazuje na to, že spin-spinové relaxace jader ^1H nejsou dány pouze dipól-dipólovou interakcí, ale vystupuje v nich například chemická výměna, či i jiné relaxační procesy.

O vlivu chemické výměny svědčí i naměřená závislost spin-spinové relaxační rychlosti na echo čase vzorku 80 % H_2O – viz graf 4.9 a tabulka 4.10. Předpokládáme-li, že k výměně dochází mezi dvěma stavy s různým chemickým posunem, pak podle kapitoly 1.4.5 pro závislost spin-spinové relaxační rychlosti na echo čase platí

$$R_2^* = R_2 + R_{ex}, \quad (4.11)$$

kde R_2 je příspěvek ostatních interakcí a R_{ex} je příspěvek chemické výměny, který je roven

$$R_{ex} = \frac{p_A p_B \Delta_{ex}^2 \omega_0^2}{k_{ex}} \left[1 - \frac{2}{t_{echo} k_{ex}} \tanh \left(\frac{k_{ex} t_{echo}}{2} \right) \right], \quad (4.12)$$

kde p_A a p_B jsou populace jednotlivých stavů, $\Delta_{ex} = \Omega_A - \Omega_B$ je rozdíl chemických posunů stavů A a B, ω_0 je frekvence Larmorovy precese, t_{echo} je echo čas (pevný časový rozestup π -pulsů v sekvenci CPMG – viz. kapitola 2.2.3.) a $k_{ex} = k_{A \rightarrow B} / p_B = k_{B \rightarrow A} / p_A$ je konstanta chemické výměny.

V grafu 4.9 byl proveden fit závislostí (4.11) s výsledky

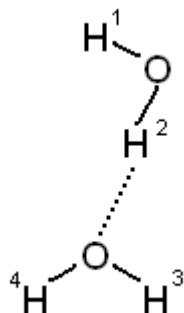
$$R_2 = (0,324 \pm 0,010) s^{-1} \quad (4.13)$$

$$p_A p_B \Delta_{ex}^2 \omega_0^2 = (204 \pm 18) rad^2 s^{-2}, \quad (4.14)$$

$$k_{ex} = (608 \pm 65) s^{-1}. \quad (4.15)$$

Hodnota R_2 je blízká hodnotě spin-mřížkové relaxaci 80 % vzorku H_2O $R_1 = 0,2985 s^{-1}$ (viz. tabulka 4.8). Zdá se tedy, že spin-spinová relaxační rychlost v systémech H_2O - D_2O je dána dipól-dipólovou interakcí a chemickou výměnou.

Jednou z možností interpretace těchto výsledků jsou vodíkové můstky. Uvažme zjednodušený model vodíkového můstku mezi dvěma molekulami vody podle obrázku 4.5. V tomto případě je vodík číslo 2 více stíněn než ostatní vodíky, neboť má ve svém okolí dva kyslíky. Tento model je v souladu s dvoustavovým modelem popsaným rovnicí (4.11). Stavem A je zde vodík číslo 2 a stavem B jsou ostatní vodíky. Chemickou výměnou mezi těmito stavy rozumíme zánik vodíkového můstku a vytvoření jiného můstku s jinou molekulou ve vzorku.



Obr. 4.5: Schéma vodíkového můstku.

Konstanta chemické výměny k_{ex} má význam rychlosti chemické výměny a tedy naměřený výsledek lze interpretovat tak, že doba života vodíkového můstku je

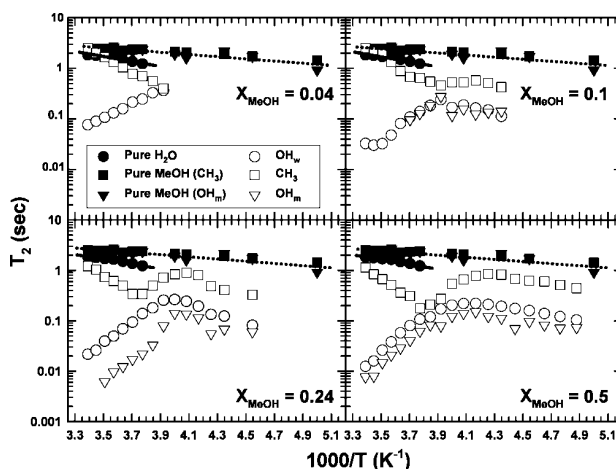
$$\tau_{ex} = \frac{1}{k_{ex}} = (1,6 \pm 0,2) \text{ ms} . \quad (4.16)$$

Ovšem toto je velmi zjednodušený model. Ve skutečnosti v roztoku $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ probíhá také izotopová výměna a tedy se v roztoku kromě molekul H_2O a D_2O vyskytují molekuly HOD . Vypočteme-li z (4.14) rozdíl chemických posunů za předpokladu, že populace obou stavů je stejná ($p_A = p_B = 1/2$) dostaneme

$$\Delta_{ex} = \sqrt{\frac{4 \cdot 204}{4\pi^2} \frac{10^6}{5 \cdot 10^8}} \approx 0,01 \text{ ppm} , \quad (4.17)$$

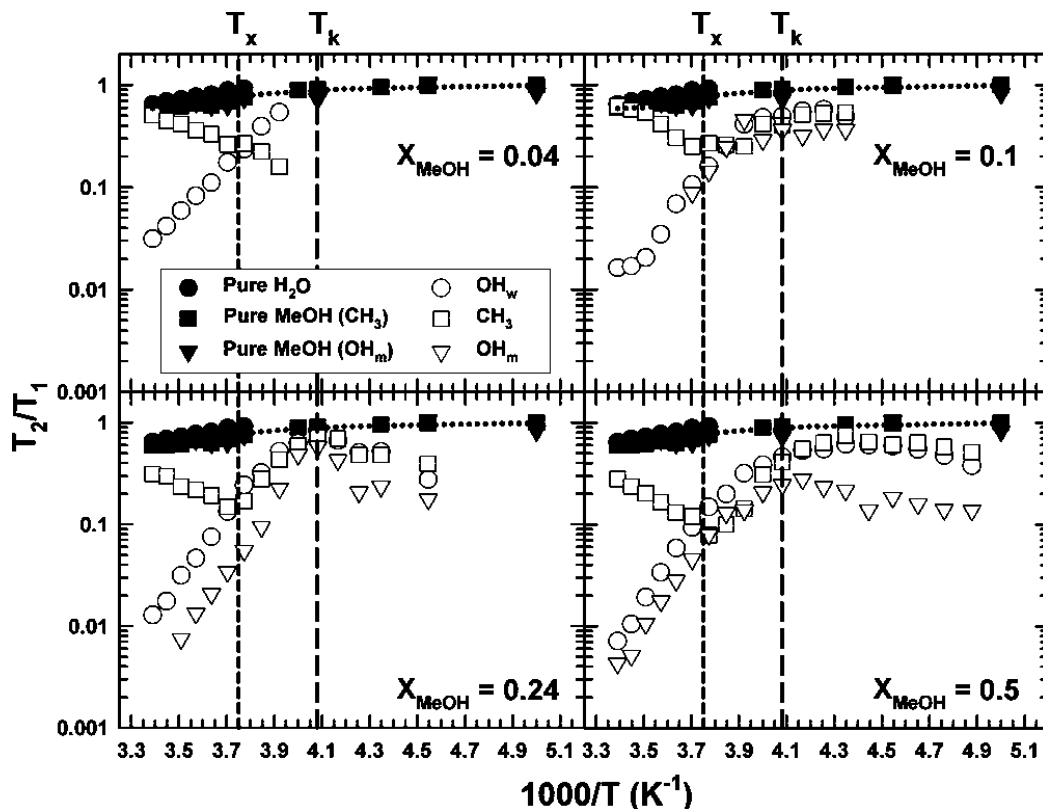
což podle [20] odpovídá právě izotopové výměně.

Pro srovnání můžeme uvést výsledky naměřené v [17] (obr. 4.6). Zde naměřená T_2 čisté vody při teplotě kolem 293 K vychází méně jak 2 s (z obr. 4.6 to nelze přesně odečíst), což je v souladu s naší naměřenou hodnotou $T_2 = 1,667 \text{ s}$.



Obr. 4.6: Výsledky T_2 naměřené v [17].

A na závěr kapitoly pro kontrolu našich měření zde můžeme uvést další výsledek naměřený v [17] – obr. 4.7. Jedná se o závislost poměru T_2/T_1 vzorku čisté vody (a dalších pro tuto práci nevýznamných vzorků) na teplotě. Při teplotě kolem 293 K tento poměr vychází cca 0,6-0,7. Z našich výsledků máme $T_2/T_1=0,596$, což je v souladu s výsledkem podle [17].



Obr. 4.7: Výsledky poměru T_2 / T_1 naměřené v [17].

4.3. Závislost relaxačních dob jader ^{17}O na objemové koncentraci H_2O

4.3.1. Výsledky měření

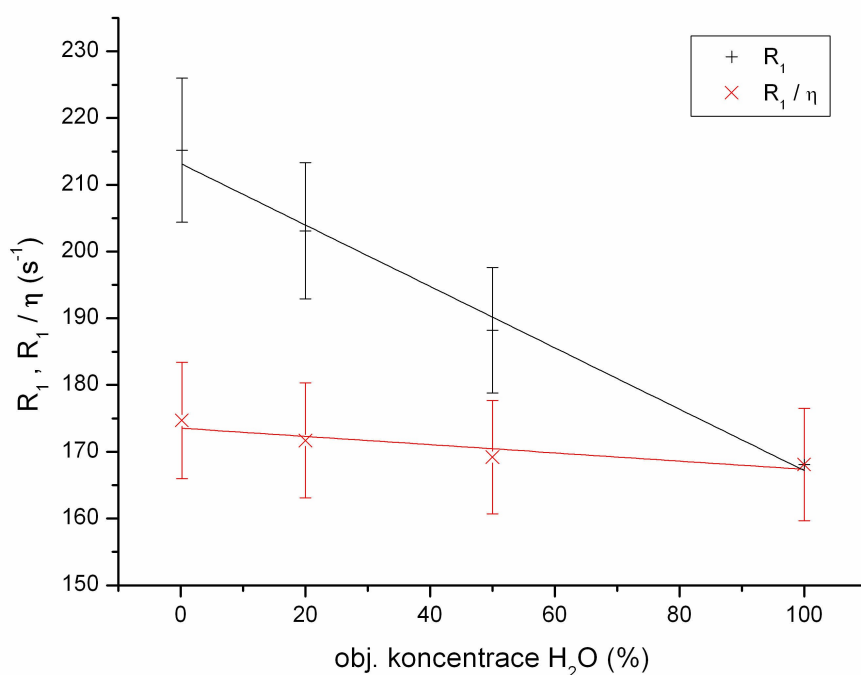
Spin-mřížková relaxační doba jader ^{17}O byla měřena na vzorcích o 100 %, 50 %, 20 % a 0,2 % koncentraci H_2O . Vzorky 100 % a 50 % H_2O byly měřeny pulsní sekvencí inversion recovery s gradientním pulsem (kvůli chybě při nastavování experimentu – viz diskuse – kapitola 4.3.2), zbylé dva vzorky byly měřeny standardní sekvencí inversion recovery – radiční damping v případě jader ^{17}O nezatěžuje měření, neboť signál ^{17}O je velmi slabý (přirozené zastoupení izotopu ^{17}O je malé).

Spin-spinová relaxační doba jader ^{17}O byla měřena na vzorcích o 80 %, 50 %, 20 % a 0,2 % koncentraci H_2O . Všechny vzorky byly měřeny sekvencí CPMG s echo časem $t_{\text{echo}}=0,0006 \text{ s}$.

Teplota u všech měření byla nastavena na $T=293,2 \text{ K}$. K měření byla použita sonda

TBO (viz. kapitola 3.1.1). Ostatní parametry měření jsou uvedeny v příloze.

Naměřené závislosti jsou uvedeny v tabulce 4.11 a vykresleny v grafech 4.11 a 4.12. Příslušné závislosti inversion recovery a CPMG jsou vykresleny v grafech 62-69 v příloze. V tabulce 4.11 a v grafech 4.12 a 4.13 jsou dále uvedeny závislosti R_1/η a R_2/η , kde η je relativní viskozita měřených vzorků, jejíž hodnoty byly převzaty z [15].

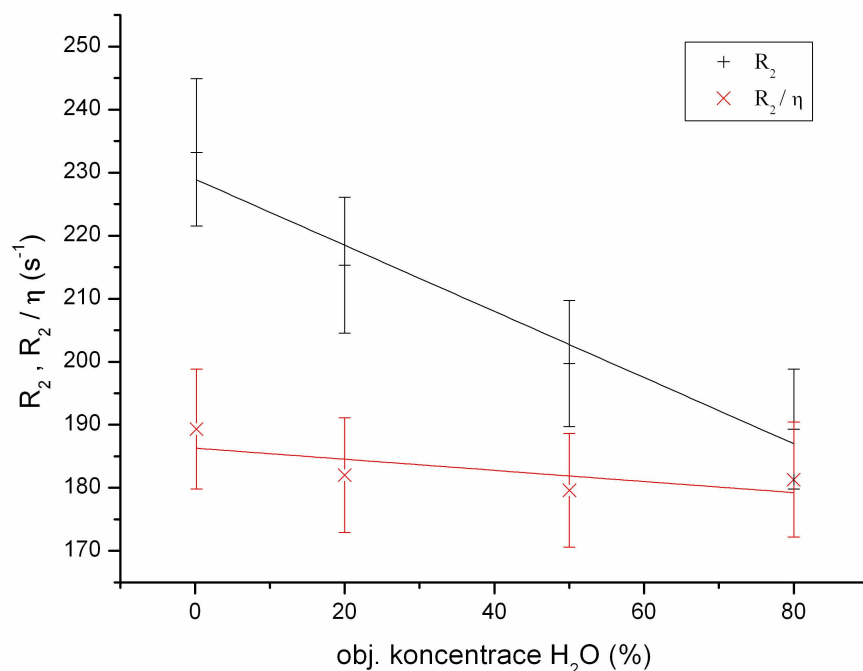


Graf 4.11: Závislost R_1 a R_1/η jader ^{17}O na objemové koncentraci H_2O .
Pozn.: Čáry v grafu jsou pouze „vodítka pro oči“. Uvedené chyby jsou 5 % odhad – viz. diskuse – kapitola 4.3.2.

objemová koncentrace H ₂ O (%)	η	T_1 (ms)	σ_{T_1} (ms)	R_1 (s ⁻¹)	σ_{R_1} (s ⁻¹)	R_1/η (s ⁻¹)	$\sigma_{R_1/\eta}$ (s ⁻¹)
100	1,000	5,949	0,016	168,1	0,5	168,1	0,5
50	1,112	5,314	0,012	188,2	0,4	169,2	0,4
20	1,183	4,923	0,011	203,1	0,4	171,7	0,4
0,2	1,232	4,646	0,014	215,2	0,7	174,7	0,5
objemová koncentrace H ₂ O (%)	η	T_2 (ms)	σ_{T_2} (ms)	R_2 (s ⁻¹)	σ_{R_2} (s ⁻¹)	R_2/η (s ⁻¹)	$\sigma_{R_2/\eta}$ (s ⁻¹)
80	1,044	5,282	0,045	189,3	1,6	181,3	1,5
50	1,112	5,008	0,016	199,7	0,6	179,6	0,6
20	1,183	4,645	0,012	215,3	0,6	182,0	0,5
0,2	1,232	4,288	0,028	233,2	1,5	189,3	1,3

Tabulka 4.11: Závislost ^{17}O T_1 , R_1 , R_1/η , T_2 , R_2 , R_2/η na objemové koncentraci H_2O .

Pozn.: Uvedené chyby jsou chyby fitů.



Graf 4.12: Závislost R_2 a R_2 / η jader ^{17}O na objemové koncentraci H_2O .
Pozn.: Čáry v grafu jsou pouze „vodítka pro oči“. Uvedené chyby jsou 5 % odhad – viz. diskuse – kapitola 4.3.2.

4.3.2. Diskuse a interpretace

Měření spin-mřížkové relaxační doby může být zatíženo chybou v nastavení experimentu u vzorků s koncentrací 100 % a 50 % H_2O , kdy místo standardní sekvence inversion recovery byla použita sekvence inversion recovery s gradientním pulsem. Použití této sekvence je zde ale zbytečné, neboť signál ^{17}O je velmi slabý a radiační damping tedy nemůže ovlivnit měření. Naopak použití této sekvence může výsledek výrazně zatížit, neboť za π -pulsem je zapnut gradientní puls trvající $P_{16}=0,0008\text{ s}$, za nímž je umístěna čekací doba $d_{16}=0,0003\text{ s}$ (obr. 2.6) a až po ní následuje nastavený časový rozestup π a $\pi/2$ pulsu t (viz. obr. 2.5). V případě měření vodíkové relaxační doby jsou tyto prodlevy zanedbatelné, neboť vodíková jádra v systémech H_2O - D_2O relaxují řádově sekundy až desítky sekund, kdežto v případě ^{17}O relaxací, jež jsou řádově milisekundy tyto prodlevy zanedbat nelze. Z důvodu časové náročnosti těchto experimentů nebylo možno tyto vzorky přeměřit. Byla ale provedena korekce, kdy při fitování závislosti inversion recovery v grafech 62 a 63 v příloze byla k nastaveným časům t přičtena hodnota $P_{16}+d_{16}=0,0011\text{ s}$.

Chyby relaxačních dob a rychlostí uvedené v tabulce 4.11 jsou pouze chyby fitů. Izotopu kyslíku ^{17}O se ale v přírodě vyskytuje v přirozeném zastoupení 0,037 %. Z tohoto důvodu je signál jader ^{17}O velmi slabý a je ho tedy třeba měřit na velký počet scanů (koherentních sumací) – v této práci byly jednotlivé vzorky měřeny na 2048-4096 scanů. Skutečnou chybu měření relaxačních dob a rychlostí lze tedy odhadnout

5 %, neboť měření je zatíženo šumem experimentální aparatury.

Z grafů 4.11 a 4.12 je vidět, že závislosti R_1/η a R_2/η na objemové koncentraci H_2O jsou v rámci chyby měření konstantní. To lze vysvětlit tím, že dominantním relaxačním mechanismem jader ^{17}O v roztocích H_2O-D_2O je kvadrupólová interakce. Ta je daná gradientem elektrického pole v místě jádra, který je dán rozložením náboje v molekule a není ovlivněn ostatními molekulami. O dominantnosti kvadrupólové interakce svědčí i velké hodnoty relaxačních rychlostí jader ^{17}O , které jsou asi 1000 krát větší než relaxační rychlosti jader 1H (viz. kapitola 4.2). Toto odpovídá tomu, že podle [6] je kvadrupólová interakce cca 10-1000 krát silnější než dipól-dipólová interakce, o níž se předpokládá, že dominuje v relaxaci jader 1H .

Do budoucna by i studium relaxací jader ^{17}O v systémech H_2O-D_2O mohlo přinést mnoho informací o chování vody – například informace o rozložení náboje v molekule vody [21].

4.4. Studium vlivu difuze na měření T_2 dvou-impulsovým spinovým echem

4.4.1. Výsledky měření

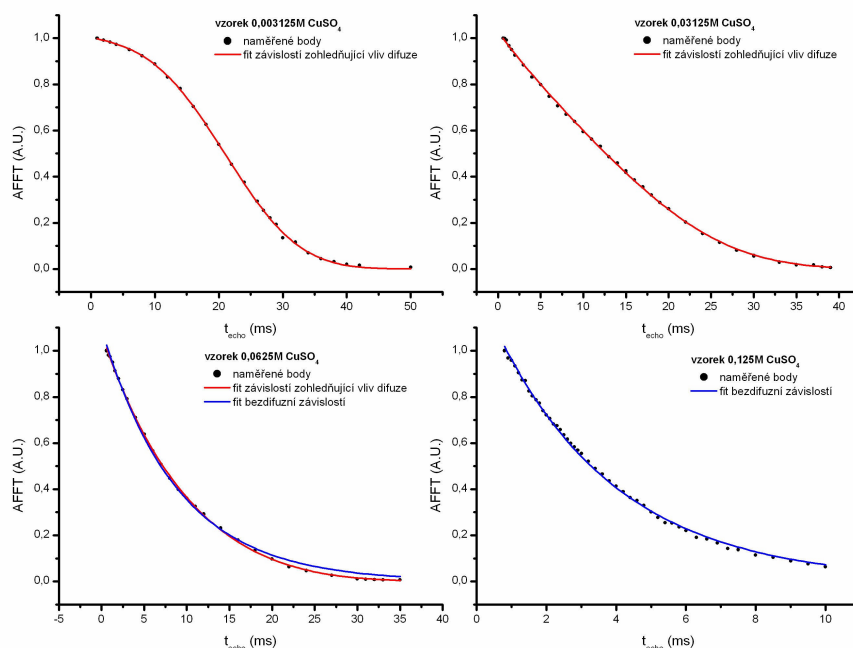
Malé kapičky o průměru cca 2 mm vodných roztoků modré skalice popsaných v kapitole 3.2.2 byly umístěny do kyvet. Poté tyto kyvety byly vloženy do magnetu spektrometru fyzikálního praktika, poloha sondy byla nastavena tak aby se kapička vzorku nacházela v místě popsaném na obr. 3.2 souřadnicí $X = 35\text{ mm}$, neboť v tomto místě je dobře definovaný konstantní gradient magnetického pole. Na takto připravených a umístěných vzorcích byly proměřeny závislosti amplitudy signálu inversion recovery a spinového echa na časovém odstupu pulsů. Naměřené závislosti amplitudy signálu inversion recovery na časovém odstupu pulsů jsou zobrazeny v grafech 70 až 73 v příloze. Naměřené závislosti amplitudy signálu spinového echa na echo čase jsou vykresleny v grafu 4.13 a podrobněji v grafech 74 až 77 v příloze (tyto grafy obsahují údaje k fitovaným závislostem). Parametry měření jsou uvedeny v příloze.

molární koncentrace $CuSO_4$ (mol l ⁻¹)	T_1 (ms)	σ_{T_1} (ms)	T_2 (ms)	σ_{T_2} (ms)	c (ms ⁻³)	σ_c (ms ⁻³)	T_2/T_1	R_1 (ms ⁻¹)	R_2 (ms ⁻¹)
0,125	7,74	0,04	6,96	0,05			0,90	0,129	0,144
0,0625	23,3	0,2	19,2	0,2	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	0,82	0,043	0,052
0,03125	47,5	0,4	40,8	0,5	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$	0,86	0,021	0,025
0,003125	349	2	315	28	$6,14 \cdot 10^{-5}$	$0,09 \cdot 10^{-5}$	0,90	0,003	0,003

Tabulka 4.12: Naměřené hodnoty relaxačních dob a konstanty c pro jednotlivé vzorky.

Pozn.: Uvedené chyby jsou chyby fitů.

Naměřená závislost amplitudy spinového echa u vzorku 0,125M $CuSO_4$ byla fitována závislostí neobsahující vliv difuze, neboť tento vzorek má T_2 tak malou, že se vliv difuze neprojeví. Závislosti amplitudy spinového echa ostatních vzorků byly fitovány závislostí (2.6). Naměřené hodnoty T_1 , T_2 , c jsou uvedeny v tabulce 4.12.



Graf 4.13: Závislost intenzity signálu spinového echa na echo čase pro jednotlivé vzorky.

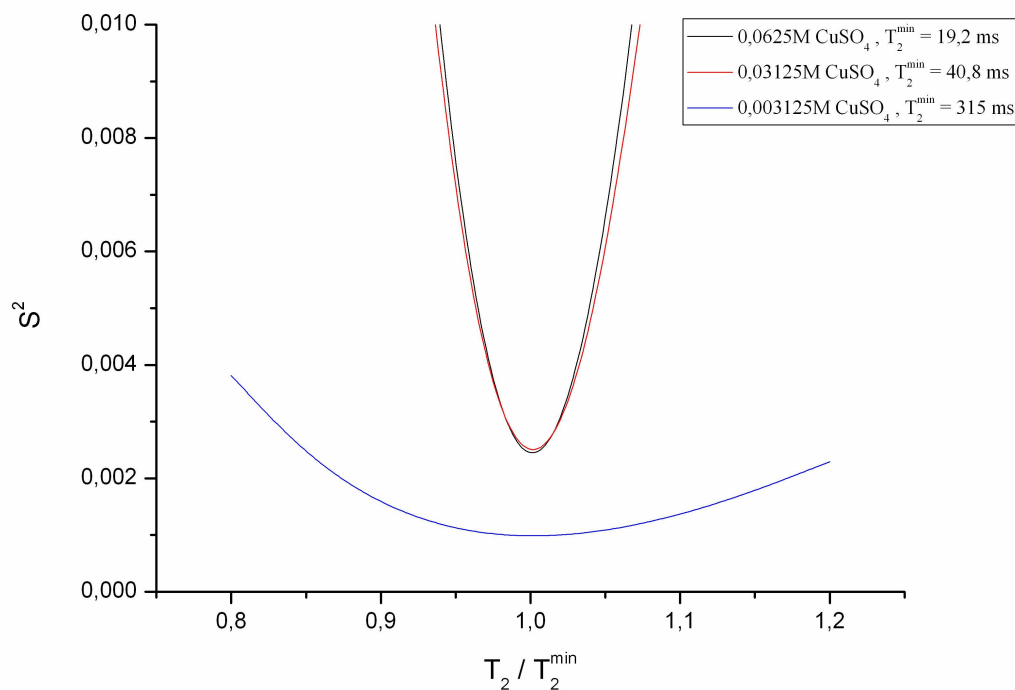
4.4.2. Diskuse

Z grafu 4.13 vidíme, že fit závislostí (2.6) v experimentálních bodech dobře sedí. Z tabulky 4.12 je vidět, že poměr relaxačních dob T_2/T_1 vychází pro všechny vzorky přibližně stejně, z čehož plyne, že naměřené hodnoty T_1 a T_2 jsou v našem měřeném oboru koncentrací konzistentní, neboť poměr T_2/T_1 se v případě dominantního vlivu paramagnetické příměsi v oblasti malých koncentrací paramagnetické příměsi zachovává. Z tabulky 4.12 je dále vidět, že naměřená závislost spin-mřížkové relaxační rychlosti na koncentraci je přibližně lineární. Nelinearita se objevuje mezi 0,125M a 0,0625M vzorkem. Tato nelinearita je pravděpodobně daná způsobem míchání vzorků popsaném v kapitole 3.2.2 – půlení koncentrace 0,125M na 0,0625M bylo pravděpodobně provedeno nepřesně. Toto nám ale v této kapitole nevadí, neboť cílem této kapitoly není studie koncentrační závislosti relaxačních rychlostí roztoků CuSO_4 ale studium metodiky měření T_2 dvou-impulsovým echem v nehomogenních polích. K tomu nám stačí sada vzorků, u níž se budou relaxační doby měnit a v principu nevadí že se nemění přesně definovaným způsobem.

Dále provedme teoretický výpočet konstanty c . Konstanta c je podle (2.7) daná součinem derivace Larmorovy frekvence, která je pro všechny vzorky stejná, a difúzní konstanty vody, o níž předpokládáme, že přidáním malého množství modré skalice není příliš ovlivněna. Dosadíme-li do (2.7) hodnotu difúzní konstanty vody $D_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [5] a hodnotu derivace Larmorovy frekvence (3.6) dostaneme

$$c = (4,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ ms}^{-3}. \quad (4.18)$$

Srovnáme-li tuto hodnotu s hodnotami v tabulce 4.12, vidíme že naměřené hodnoty c se s touto hodnotou poměrně dobře shodují.



Graf 4.14: Závislost sumy kvadratických odchylek na $T_2 / T_2^{\min}$ pro jednotlivé vzorky. Pozn.: $T_2^{\min}$ je spin-spinová relaxační doba jednotlivých vzorků (viz. tabulka 4.12).

Pro další rozbor je zde uveden graf 4.14. Jedná se o graf závislosti sumy kvadratických odchylek fitů naměřených závislostí amplitudy spinového echa pro měřené vzorky na T_2 , s hodnotami konstant A a c získaných z jednotlivých fitů (viz. grafy 75-77 v příloze). Tedy jde o veličinu

$$S^2(T_2) = \sum_{i=1}^N \left(y_i - A e^{\frac{-2x_i}{T_2} - c x_i^3} \right)^2, \quad (4.18)$$

kde $[x_i, y_i]$ jsou naměřené experimentální body – v grafu 4.14 je tato veličina vynesena v relativní škále $T_2 / T_2^{\min}$, kde $T_2^{\min}$ je spin-spinová relaxační doba jednotlivých vzorků (viz. tabulka 4.12).

Při hledání správné hodnoty T_2 metodou nejmenších čtverců hledáme minimum této závislosti. Z grafu 4.14 ale vidíme, že se toto minimum s rostoucí relaxační dobou T_2 rozšiřuje, což s sebou přináší růst chyby měření T_2 . Z tohoto grafu tedy lze usu-

zovat, že chyba měření T_2 při daném c roste s T_2 . A tedy dlouhé relaxační doby T_2 , jež jsou případem systémů H_2O-D_2O a které jsou hlavním předmětem zkoumání této práce, nebudeme schopni na spektrometru fyzikálního praktika s dobrou přesností měřit. Tento problém je v dalším textu podrobněji rozebrán.

4.4.3. Rozbor závislosti chyby měření T_2 metodou dvou-impulsového spinového echa v nehomogenním magnetickém poli na A , T_2 a c .

Máme-li soubor N naměřených hodnot $[x_i, y_i]$, do něž fitujeme metodou nejmenších čtverců funkci $f = f(x_i, \mathbf{p})$, kde $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_M)$ je vektor hledaných parametrů této funkce, pak podle [3] směrodatné odchylky nalezených parametrů lze určit pomocí vztahu

$$\hat{\sigma} = \sqrt{(\hat{J} * \hat{J}^T)^{-1}} \sigma_y, \quad (4.20)$$

kde odmocninu matice chápeme jako odmocninu jednotlivých členů matice. Hledané směrodatné odchylky parametrů $\mathbf{p}$ jsou pak čísla na diagonále matice $\hat{\sigma}$. $\hat{J}$ ve vztahu (4.20) je matice Jacobiánu funkce $f(x_i, \mathbf{p})$

$$\hat{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f(x_1, \mathbf{p})}{\partial p_1} & \frac{\partial f(x_2, \mathbf{p})}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial f(x_N, \mathbf{p})}{\partial p_1} \\ \frac{\partial f(x_1, \mathbf{p})}{\partial p_2} & \frac{\partial f(x_2, \mathbf{p})}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial f(x_N, \mathbf{p})}{\partial p_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f(x_1, \mathbf{p})}{\partial p_M} & \frac{\partial f(x_2, \mathbf{p})}{\partial p_M} & \dots & \frac{\partial f(x_N, \mathbf{p})}{\partial p_M} \end{pmatrix}, \quad (4.21)$$

σ_y ve je směrodatná odchylka hodnot y_i

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{S^2(\mathbf{p}_0)}{N - M}}, \quad (4.22)$$

kde $\mathbf{p}_0$ je vektor nalezených parametrů a $S^2(\mathbf{p})$ je suma kvadratických odchylek

$$S^2(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i, \mathbf{p}))^2. \quad (4.23)$$

V našem konkrétním případě máme

$$f(x_i, \mathbf{p}) = f(x_i, A, T_2, c) = A e^{-\frac{2x_i}{T_2} - c x_i^3}. \quad (4.24)$$

Dále podle (4.21):

$$\hat{J} = \begin{pmatrix} e^{-\frac{2x_1}{T_2} - cx_1^3} & e^{-\frac{2x_2}{T_2} - cx_2^3} & \dots & e^{-\frac{2x_N}{T_2} - cx_N^3} \\ \frac{2A}{T_2^2} x_1 e^{-\frac{2x_1}{T_2} - cx_1^3} & \frac{2A}{T_2^2} x_2 e^{-\frac{2x_2}{T_2} - cx_2^3} & \dots & \frac{2A}{T_2^2} x_N e^{-\frac{2x_N}{T_2} - cx_N^3} \\ -Ax_1^3 e^{-\frac{2x_1}{T_2} - cx_1^3} & -Ax_2^3 e^{-\frac{2x_2}{T_2} - cx_2^3} & \dots & -Ax_N^3 e^{-\frac{2x_N}{T_2} - cx_N^3} \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

a

$$\hat{J} * \hat{J}^T = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3} & \sum_{i=1}^N \frac{2A}{T_2^2} x_i e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3} & \sum_{i=1}^N -Ax_i^3 e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3} \\ \sum_{i=1}^N \frac{2A}{T_2^2} x_i e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3} & \sum_{i=1}^N \frac{4A^2}{T_2^2} x_i^2 e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3} & \sum_{i=1}^N \frac{-2A^2}{T_2^2} x_i^4 e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3} \\ \sum_{i=1}^N -Ax_i^3 e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3} & \sum_{i=1}^N \frac{-2A^2}{T_2^2} x_i^4 e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3} & \sum_{i=1}^N A^2 x_i^6 e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3} \end{pmatrix}. \quad (4.26)$$

Podle (4.20) tedy pro směrodatnou odchylku parametru T_2 máme

$$\sigma_{T_2}(A, T_2, c) = \sqrt{[(\hat{J} * \hat{J}^T)^{-1}]_{22}} \sigma_y. \quad (4.27)$$

Pro člen $[(\hat{J} * \hat{J}^T)^{-1}]_{22}$ inverzní matice k $\hat{J} * \hat{J}^T$ platí [4]

$$[(\hat{J} * \hat{J}^T)^{-1}]_{22} = (-1)^{2+2} \frac{\det \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3} & \sum_{i=1}^N -Ax_i^3 e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3} \\ \sum_{i=1}^N -Ax_i^3 e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3} & \sum_{i=1}^N A^2 x_i^6 e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3} \end{pmatrix}}{\det(\hat{J} * \hat{J}^T)}. \quad (4.28)$$

Dosazením (4.28) do (4.27) a úpravou dostaneme

$$\sigma_{T_2}(A, T_2, c) = \frac{T_2^2 \sigma_y}{2A} \sqrt{\frac{S_0 \cdot S_6 - (S_3)^2}{S_0 \cdot S_2 \cdot S_6 + 2 \cdot S_1 \cdot S_3 \cdot S_4 - S_6 \cdot (S_1)^2 - S_2 \cdot (S_3)^2 - S_0 \cdot (S_4)^2}}, \quad (4.29)$$

kde

$$S_0 = \sum_{i=1}^N e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3}, \quad (4.29a)$$

$$S_1 = \sum_{i=1}^N x_i e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3}, \quad (4.29b)$$

$$S_2 = \sum_{i=1}^N x_i^2 e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3}, \quad (4.29c)$$

$$S_3 = \sum_{i=1}^N x_i^3 e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3}, \quad (4.29d)$$

$$S_4 = \sum_{i=1}^N x_i^4 e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3}, \quad (4.29e)$$

$$S_6 = \sum_{i=1}^N x_i^6 e^{-\frac{4x_i}{T_2} - 2cx_i^3}. \quad (4.29f)$$

Dále předpokládejme, že při proměřování závislosti (4.24) budeme měřit N rovnoměrně rozložených bodů v intervalu $\left(0, \frac{k}{c^{1/3}}\right)$, kde k je kladné číslo určující délku intervalu (postup a kritérium pro nalezení jeho optimální hodnoty bude uveden později). Tedy máme

$$x_i = i \frac{k}{N c^{1/3}}. \quad (4.30)$$

Dosazením (4.30) do (4.29) a úpravou dostaneme

$$\sigma_{T_2}(A, T_2, c) = \frac{T_2^2 c^{1/3} N \sigma_y}{2 A k} \sqrt{\frac{\tilde{S}_0 \cdot \tilde{S}_6 - (\tilde{S}_3)^2}{\tilde{S}_0 \cdot \tilde{S}_2 \cdot \tilde{S}_6 + 2 \cdot \tilde{S}_1 \cdot \tilde{S}_3 \cdot \tilde{S}_4 - \tilde{S}_6 \cdot (\tilde{S}_1)^2 - \tilde{S}_2 \cdot (\tilde{S}_3)^2 - \tilde{S}_0 \cdot (\tilde{S}_4)^2}}, \quad (4.31)$$

kde

$$\tilde{S}_0 = \sum_{i=1}^N e^{-\frac{4k}{N T_2 c^{1/3}} i - \frac{2k^3}{N^3} i^3}, \quad (4.31a)$$

$$\tilde{S}_1 = \sum_{i=1}^N i e^{-\frac{4k}{N T_2 c^{1/3}} i - \frac{2k^3}{N^3} i^3}, \quad (4.31b)$$

$$\tilde{S}_2 = \sum_{i=1}^N i^2 e^{-\frac{4k}{N T_2 c^{1/3}} i - \frac{2k^3}{N^3} i^3}, \quad (4.31c)$$

$$\tilde{S}_3 = \sum_{i=1}^N i^3 e^{-\frac{4k}{N T_2 c^{1/3}} i - \frac{2k^3}{N^3} i^3}, \quad (4.31d)$$

$$\tilde{S}_4 = \sum_{i=1}^N i^4 e^{-\frac{4k}{N T_2 c^{1/3}} i - \frac{2k^3}{N^3} i^3}, \quad (4.31e)$$

$$\tilde{S}_6 = \sum_{i=1}^N i^6 e^{-\frac{4k}{N T_2 c^{1/3}} i - \frac{2k^3}{N^3} i^3} . \quad (4.31f)$$

A pro relativní odchylku $\delta_{T_2} = \sigma_{T_2} / T_2$ máme

$$\delta_{T_2}(A, T_2 c^{1/3}) = \frac{T_2 c^{1/3} N \sigma_y}{2 A k} \sqrt{\frac{\tilde{S}_0 \cdot \tilde{S}_6 - (\tilde{S}_3)^2}{\tilde{S}_0 \cdot \tilde{S}_2 \cdot \tilde{S}_6 + 2 \cdot \tilde{S}_1 \cdot \tilde{S}_3 \cdot \tilde{S}_4 - \tilde{S}_6 \cdot (\tilde{S}_1)^2 - \tilde{S}_2 \cdot (\tilde{S}_3)^2 - \tilde{S}_0 \cdot (\tilde{S}_4)^2}} . \quad (4.32)$$

Dostali jsme tedy obecný vztah pro relativní chybu měření T_2 dvou-impulsovým spinovým echem v nehomogenním poli v závislosti na A a $T_2 c^{1/3}$ s parametry N a σ_y . Tedy tímto vztahem lze odhadnout chybu měření na jakémkoliv spektrometru s jakýmkoliv gradientem magnetického pole.

Pro úplnost je třeba uvést kritérium pro nalezení konstanty k určující délku měřeného intervalu. Tímto kritériem je rovnost

$$f\left(x = \frac{k}{c^{1/3}}\right) = A e^{-\frac{2k}{T_2 c^{1/3}} - c k^3} = \varepsilon , \quad (4.33)$$

kde ε je nějaké malé číslo, které v praxi položíme rovno úrovni šumu experimentální aparatury. Toto kritérium říká, že experimentálními body chceme zachytit jen důležitou část závislosti (4.24) - „nuly“ na patě této závislosti měřit nepotřebujeme. Toto kritérium vede na rovnici

$$k^3 + \frac{2}{T_2 c^{1/3}} k + \ln\left(\frac{\varepsilon}{A}\right) = 0 . \quad (4.34)$$

Tento polynom má dva navzájem komplexně sdružené kořeny a jeden reálný kořen, který je zároveň naší hledanou optimální hodnotou k . Tento kořen je závislý na součinu $T_2 c^{1/3}$ a nelze jej analyticky vypočítat. Proto při vykreslování závislosti (4.32) musíme při daném A pro každou hodnotu součinu $T_2 c^{1/3}$ numericky nalézt reálný kořen rovnice (4.34), ten dosadit do (4.32) za k , vypočítat funkční hodnotu (4.32) a pro další hodnotu součinu $T_2 c^{1/3}$ postup opakovat.

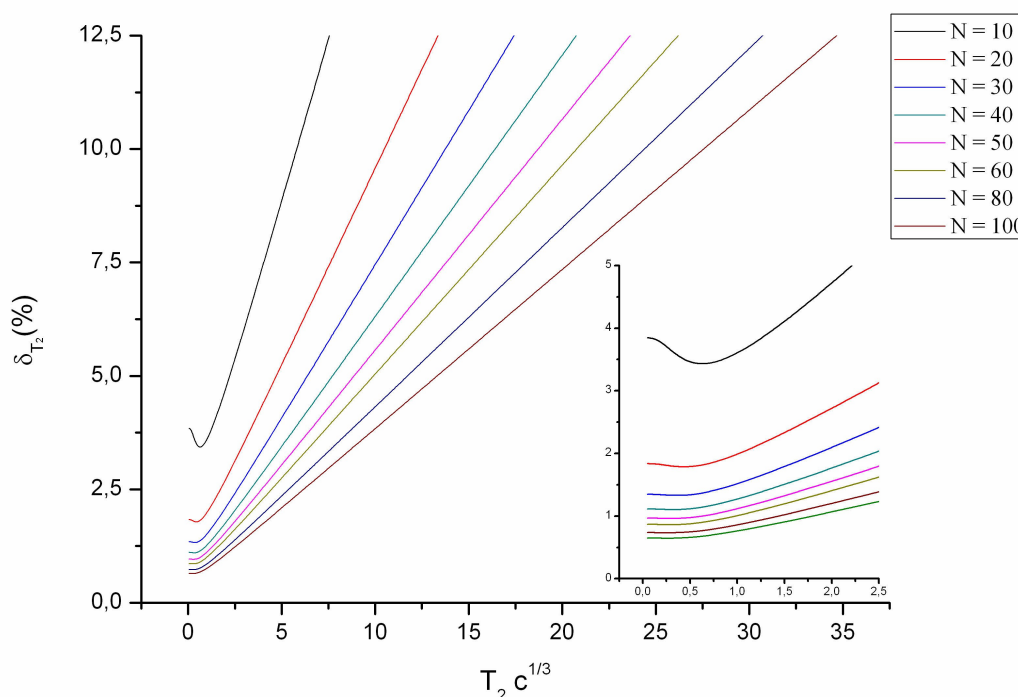
4.4.4. Odhad chyby měření T_2 pro případ měření na spektrometru fyzikálního praktika

Pro provedení simulace potřebujeme určit velikost chyby měření jednotlivých experimentálních bodů σ_y . Ta je převážně daná šumem. Pokud všechny experimentální body měříme se stejným počtem koherentních sumací a pokud máme v kyvetě stejné množství vzorku (s čímž souvisí stejné hodnoty parametru A), je šum ve všech měřených bodech stejně velký. Proto můžeme předpokládat, že se veličina σ_y nebude se součinem $T_2 c^{1/3}$ příliš měnit a můžeme ji odhadnout z naměřených dat. Hodnoty

veličiny σ_y vypočtené podle (4.22) z naměřených dat pro jednotlivé měřené vzorky jsou uvedeny v tabulce 4.13. Vidíme, že hodnota σ_y se pro všechny vzorky pohybuje okolo $\sigma_y = 0,006 \text{ A.U.}$. Proto hodnotu veličiny σ_y odhadneme na $\sigma_y = 0,006 \text{ A.U.}$. Dále při použití počtu deseti koherentních sumací nemá smysl měřit signál řádově menší než je úroveň šumu ($0,006 \text{ A.U.}$) proto pro odhad chyby měření T_2 položíme $\varepsilon = 10^{-3} \text{ A.U.}$, což je řád šumu na spektrometru fyzikálního praktika.

molární koncentrace $\text{CuSO}_4 \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$	$S^2(A, T_2, c) \text{ (A.U.}^2\text{)}$	N	M	$\sigma_y \text{ (A.U.)}$
0,0625	0,00091964	30	3	0,0058
0,03125	0,00115090	37	3	0,0058
0,003125	0,00094895	26	3	0,0064

Tabulka 4.13: Hodnoty σ_y pro měřené vzorky vypočtené podle (4.16).



Graf 4.15: Závislost relativní odchylky T_2 na součinu $T_2 c^{1/3}$ pro $A = 1 \text{ A.U.}$, $\sigma_y = 0,006 \text{ A.U.}$ a pro optimální k .

V grafu 4.15 je zobrazena závislost relativní chyby měření T_2 na součinu $T_2 c^{1/3}$ (4.32) pro různá N , pro $\sigma_y = 0,006 \text{ A.U.}$ a pro $A = 1 \text{ A.U.}$ (tato konkrétní hodnota A byla zvolena tak, aby korespondovala s měřením na spektrometru fyzikálního praktika – data z měření byla nanormována na $A = 1 \text{ A.U.}$ dělením největší naměřenou hodnotou amplitudy signálu) a s optimální hodnotou k pro jednotlivá $T_2 c^{1/3}$ (reálný kořen (4.34) s $\varepsilon = 10^{-3} \text{ A.U.}$).

Případu našich měření na spektrometru fyzikálního praktika se nejvíce blíží křivky $N=30$ a $N=40$. Pro $N=30$ relativní chyba měření T_2 nabývá 10% při $T_2 c^{1/3} \approx 14$ a pro $N=40$ při $T_2 c^{1/3} \approx 17$. Těmto hodnotám při $c=5 \cdot 10^{-5} \text{ms}^{-3}$ odpovídá $T_2 \approx 380 \text{ms}$ a $T_2 \approx 460 \text{ms}$.

Vidíme tedy že použitou metodou měření T_2 na spektrometru fyzikálního praktika nejsme schopni s dobrou přesností měřit T_2 větší než přibližně 500 ms.

Jednou z možností, jak toto zlepšit, je měřit více experimentálních bodů, neboť jak je vidět z grafu 4.15, chyba měření s rostoucím N klesá. Při $N=100$ je chyba 10% při $T_2 c^{1/3} \approx 28$, čemuž při $c=5 \cdot 10^{-5} \text{ms}^{-3}$ odpovídá $T_2 \approx 760 \text{ms}$. Ovšem systémy $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ mají T_2 v rozmezí 1,7 s až 7 s a i více – záleží na stupni vyčištění od paramagnetických iontů, plynů, ... Tomuto rozmezí při $c=5 \cdot 10^{-5} \text{ms}^{-3}$ odpovídá $T_2 c^{1/3} \in (60, 260)$. A jak je vidět z grafu 78 v příloze k pokrytí těchto hodnot $T_2 c^{1/3}$ chybou menší než 10%, tak bychom potřebovali $N \approx 10000$. To je ale nereálné, protože měření na spektrometru fyzikálního praktika není plně automatizované a pro každý měřený bod se musí ručně nastavit časový odstup pulsů. Navíc při měření takto velkých relaxačních dob je třeba měřit s opakovací dobou větší jak cca 30 s, tedy ani plně automatizovaný spektrometr by z časových důvodů neumožnil měřit tolik experimentálních bodů.

Další možností, jak zlepšit přesnost měření $T_2 > 500 \text{ms}$, je měřit s větším A . To ovšem znamená vložit do kyvety více vzorku. To ale udělat nemůžeme, protože potřebujeme vzorek vložit do místa se známou hodnotou gradientu pole a k tomu je zapotřebí „bodový“ vzorek. K tomuto ještě připojíme poznámku, že amplitudu A lze v principu nanormovat na jakoukoliv hodnotu přenásobením naměřených experimentálních bodů konstantou (jak to také bylo provedeno s našimi měřeními, kde byla A nanormována na jedničku). Tímto způsobem zvětšené A ale chybu T_2 nezlepšíme, neboť se při této úpravě zvýší chyba jednotlivých bodů σ_y , neboť poměr σ_y/A je závislý na množství vzorku v sondě.

Závěrem tohoto rozboru je tedy to, že na spektrometru fyzikálního praktika nejsme schopni měřit relaxační dobu T_2 systémů $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$, neboť v těchto směsích se relaxační doby pohybují v řádu jednotek až desítek sekund.

Závěr

V této práci byly naměřeny následující výsledky:

- Byl prostudován vliv radiačního dampingu na měření ^1H relaxačních dob v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ a byly prostudovány metody jeho potlačení.
- Byl prostudován vliv paramagnetických na měření ^1H relaxačních dob v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ a byly prostudovány metody jeho potlačení.
- Byl prostudován vliv teploty na měření ^1H relaxačních v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$.
- Byla naměřena závislost spin-mřížkové a spin-spinové relaxační rychlosti jader ^1H v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ na objemové koncentraci H_2O .
- Byla naměřena závislost spin-mřížkové a spin-spinové relaxační rychlosti jader ^{17}O v roztocích $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ na objemové koncentraci H_2O .
- Byl proveden rozbor vlivu difuze na měření spin-spinové relaxační doby na spektrometru fyzikálního praktika, jehož výsledkem je, že na tomto spektrometru nejsme schopni s dobrou přesností měřit spin-spinovou relaxační dobu roztoků $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$. Proto na tomto spektrometru roztoky $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ měřeny nebyly.

Naměřená závislost spin-mřížkové relaxační rychlosti jader na ^1H objemové koncentraci H_2O je v rozporu s interpretací v [11]. Tento rozpor ovšem může být způsoben nečistotou našich vzorků a pro jeho potvrzení by bylo třeba vzorky vyčistit od paramagnetických příměsí, což ovšem nebylo v technických možnostech této práce.

Dále naměřená závislost spin-spinové relaxační rychlosti jader na ^1H objemové koncentraci H_2O ukazuje přítomnost pravděpodobně izotopové výměny, což je zajímavé téma pro další studii.

Nakonec výsledky měření závislosti spin-mřížkové a spin-spinové relaxační rychlosti jader ^{17}O na objemové koncentraci H_2O ukazují, že v případě relaxací jader ^{17}O dominuje kvadrupólová interakce a těchto dat lze využít pro výpočet modelu rozložení náboje v molekule vody.

Seznam použité literatury

- [1] H. Y. Carr, E. M. Purcell: *Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments*, Phys. Rev., **94** (1954) 630-638
- [2] K. Bernášek: *Bakalářský projekt*, FBMI ČVUT, Praha, 2009 .
- [3] S. Daniš: *Základy programování v prostředí Octave a Matlab*, MATFYZPRESS, Praha, 2009.
- [4] L. Motl, M. Zahradník: *Pěstujeme lineární algebru*, Karolinum, Praha, 1999
- [5] E. W. Lang, H.-D. Lüdemann: *Anomalies of Liquid Water*, Angew. Chem., **21** (1982) 315- 329.
- [6] J. Englich, J. Pilař, B. Sedlák: *Experimentální metody biofyziky II: Metody magnetické rezonance*, SPN, Praha, 1983.
- [7] C. P. Slichter: *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1978
- [8] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound: *Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Absorption*, Phys. Rev., **73** (1948) 679-712
- [9] A. Abragam: *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, Oxford, 1961
- [10] K. Yamanaka, A. Shimizu, S. Mashimo: *Dynamic Structure of Water in Ultra Pure Water Producing System Observed by Dielectric and ^{17}O -NMR Relaxations* , Journal of Chemical Engineering of Japan, **29** (1996) 421-426
- [11] W. A. Anderson, J. T. Arnold: *Proton Relaxation Times in H_2O - D_2O Mixtures*, Phys. Rev., **101** (1956) 511-512
- [12] Xi-an Mao, Jian-xin Guo, Chao-hui Ye: *Radiation damping effects on spin-lattice relaxation time measurements*, Chemical Physics Letters, **222** (1994) 417-421
- [13] doc. RNDr. Jan Lang, Ph.D . – osobní sdělení
- [14] Xi-an Mao, Jian-xin Guo, Chao-hui Ye: *Radiation damping effects on transverse relaxation time measurements*, Chemical Physics Letters, **227** (1994) 65-68
- [15] W. N. Baker, V. K. La Mer: *The Conductance of Potassium Chloride and of Hydrochloric- Deuteriochloric Acid in H_2O - D_2O Mixtures. The Viscosity of H_2O - D_2O .*, Journal of Chemical Physics, **3** (1935) 406-410
- [16] S. Katayama, H. Hasegawa, S. Kazama, Y. Akahori: *Effect of Degassing on Nuclear Magnetic Relaxation Time T_1 of Water in D_2O - H_2O Mixture*, Yakugaku zasshi: Journal of the Pharmaceutical Society of Japan, **98** (1978) 1565-1568
- [17] C. Corsaro, J. Spooren, C. Branca, N. Leone, M. Broccio, Ch. Kim, S.-H. Chen, H. E. Stanley, F. Mallamace: *Clustering in Water/Methanol Mixtures: A Nuclear Magnetic Resonance Study at $205\text{ K} < T < 295\text{ K}$* , J. Phys. Chem. B **112** (2008) 10449-10454
- [18] S. Bloom: *Effects of Radiation Damping on Spin Dynamics*, Journal of Applied Physics, **28** (1957) 800-805
- [19] D. E. Rourke: *Solutions and Linearization of the Nonlinear Dynamics of Radiation Damping*, eprint: <http://www.magres.nottingham.ac.uk/eprints/rourke/rourke:2002a.pdf>
- [20] L. Mahi, J. C. Duplan: *Measurement of small spin-spin splittings in the presence of chemical exchange: case of deuteriated water*, Journal of

- Magnetic Resonance, **162** (2003) 341-347
- [21] M. Henry: *Modeling ^{17}O NMR Tensors- efg and Chemical Shifts - in Oxides and Polyoxometallates*, ACS Symposium Series, **732** (1999) 277-303
- [22] D. M. Korzhnev, M. Billeter, A.S. Arseniev, V. Y. Orekhov: *NMR studies of Brownian tumbling and internal motions in proteins*, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, **38** (2001) 197-266
- [23] Internetové tabulky Ústavu chemického inženýrství VŠCHT:
http://www.vscht.cz/uchi/e_tabulky/index.html.

Seznam tabulek

Tabulka 4.1: Závislost nabitovaných hodnot T_1 a zbytkové sumy čtverců odchylek (R^2) na počtu odebraných bodů.	40
Tabulka 4.2: Hodnoty T_1 pro ilustraci vlivu paramagnetické příměsi.	42
Tabulka 4.3: Závislost T_1 vzorku destilované vody na délce sonikace ultrazvukovou čističkou na brýle.	43
Tabulka 4.4: Závislost T_1 vzorku deionizované vody na počtu cyklů freeze-pump-thaw.	44
Tabulka 4.5: Závislost T_1 a R_1 vzorku 0,2 % H_2O na teplotě.	46
Tabulka 4.6: Závislost T_1 a R_1 vzorku 50 % H_2O na teplotě.	46
Tabulka 4.7: Závislost 1H T_1 , R_1 na objemové koncentraci H_2O	47
Tabulka 4.8: Závislost 1H T_1 , R_1 na objemové koncentraci H_2O pro vzorky měřené v druhé etapě.	50
Tabulka 4.9: Závislost 1H T_2 , R_2 na objemové koncentraci H_2O	56
Tabulka 4.10: Závislost 1H T_2 , R_2 vzorku 80 % H_2O na echo čase.	57
Tabulka 4.11: Závislost ^{17}O T_1 , R_1 , R_1 / η , T_2 , R_2 , R_2 / η na objemové koncentraci H_2O	61
Tabulka 4.12: Naměřené hodnoty relaxačních dob a konstanty c pro jednotlivé vzorky.	63
Tabulka 4.13: Hodnoty σ_y pro měřené vzorky vypočtené podle (4.16).	70

Seznam použitých zkratek

NMR – jaderná (nukleární) magnetická rezonance

SE – spinové echo

FID – signál volné precese („free induction decay“)

TMS – tetramethylsilan – NMR standard

Přílohy

I. Parametry měření

I.I. Parametry měření ke kapitole 4.1.1.

vzorek	d ₁ (s)	NS	DS	RG	P ₁ (μs)	P ₂ (μs)	PL ₁ (db)	TD	GPNAM1	GPZ1 (%)	P ₁₆ (μs)	d ₁₆ (s)	T (K)
deionizovaná voda	30	1	0	1	14,2	28,4	5	32768	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
deionizovaná voda v kuličkovém insertu	30	1	0	1	14,2	28,4	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2

Tabulka 1: Parametry měření ke kapitole 4.1.1.

Pozn.: d₁ – opakovací doba sekvence, NS – počet scanů (koherentních sumací), DS – počet dummy scanů, RG – receiver gain, P₁ – délka π -pulsu, P₂ – délka $\pi/2$ -pulsu, PL₁ – intenzita pulsů, TD – počet datových bodů, GPNAM1 – typ gradientního pulsu, GPZ1 – síla gradientního pulsu, P₁₆ – délka gradientního pulsu, d₁₆ – čekací doba po gradientním pulsu, T – teplota

I.II. Parametry měření ke kapitole 4.1.2.

vzorek	d ₁ (s)	NS	DS	RG	P ₁ (μs)	P ₂ (μs)	PL ₁ (db)	TD	GPNAM1	GPZ1 (%)	P ₁₆ (μs)	d ₁₆ (s)	T (K)
deionizovaná voda	30	1	0	1	14,2	28,4	5	32768	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
NiCl ₂ (25 mg / 100 ml)	30	1	0	8	14,2	28,4	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
NiCl ₂ (25 mg / 100 ml) + Chelaton 2 (60 mg / 100 ml)	30	1	0	1	14,2	28,4	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
destilovaná voda, délka sonikace 0 s	70	1	0	1	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	300
destilovaná voda, délka sonikace 280 s	70	1	0	1	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	300
destilovaná voda, délka sonikace 560 s	70	1	0	1	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	300
destilovaná voda, délka sonikace 840 s	70	1	0	1	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	300
Deionizovaná voda, 0 cyklů freeze-pump-thaw	30	1	0	1	12	24	1	32768	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
Deionizovaná voda, 1 cyklů freeze-pump-thaw	30	1	0	1	14,2	28,4	5	32768	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
Deionizovaná voda, 3 cyklů freeze-pump-thaw	30	1	0	1	14,2	28,4	5	32768	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2

Tabulka 2: Parametry měření ke kapitole 4.1.2.

Pozn.: d₁ – opakovací doba sekvence, NS – počet scanů (koherentních sumací), DS – počet dummy scanů, RG – receiver gain, P₁ – délka π -pulsu, P₂ – délka $\pi/2$ -pulsu, PL₁ – intenzita pulsů, TD – počet datových bodů, GPNAM1 – typ gradientního pulsu, GPZ1 – síla gradientního pulsu, P₁₆ – délka gradientního pulsu, d₁₆ – čekací doba po gradientním pulsu, T – teplota

I.III. Parametry měření ke kapitole 4.1.3.

vzorek	d ₁ (s)	NS	DS	RG	P ₁ (μs)	P ₂ (μs)	PL ₁ (db)	TD	GPNAME1	GPZ1 (%)	P ₁₆ (μs)	d ₁₆ (s)	T (K)
0,2 % H ₂ O	200	1	0	1024	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	284,2
0,2 % H ₂ O	200	1	0	1024	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	286,2
0,2 % H ₂ O	200	1	0	1024	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	288,2
0,2 % H ₂ O	200	1	0	1024	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	290,2
0,2 % H ₂ O	200	1	0	1024	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	292,2
0,2 % H ₂ O	200	1	0	1024	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	294,2
0,2 % H ₂ O	200	1	0	1024	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	296,2
0,2 % H ₂ O	200	1	0	1024	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	298,2
0,2 % H ₂ O	200	1	0	1024	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	300,2
0,2 % H ₂ O	200	1	0	1024	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	302,2
0,2 % H ₂ O	200	1	0	1024	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	304,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	276,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	277,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	278,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	279,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	280,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	281,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	282,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	283,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	284,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	285,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	286,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	287,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	288,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	289,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	290,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	291,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	292,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	294,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	295,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	296,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	297,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	298,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	299,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	300,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	301,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	302,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	303,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	304,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	305,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	306,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	307,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	308,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	309,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	310,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	311,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	312,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	313,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	314,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	315,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	316,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	317,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	318,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	319,2
50 % H ₂ O	60	1	0	2	13,8	27,6	5	24576	SINE.100	70	1000	0,0001	320,2

Tabulka 3: Parametry měření ke kapitole 4.1.3. Pozn.: d₁ – opakovací doba sekvence, NS – počet scanů (koherentních sumací), DS – počet dummy scanů, RG – receiver gain, P₁ – délka π -pulsu, P₂ – délka $\pi/2$ -pulsu, PL₁ – intenzita pulsů, TD – počet datových bodů, GPNAME1 – typ gradientního pulsu, GPZ1 – síla gradientního pulsu, P₁₆ – délka gradientního pulsu, d₁₆ – čekací doba po gradientním pulsu, T – teplota

I.IV. Parametry měření ke kapitole 4.2.

¹ H T ₁ relaxace – 1. etapa													
vzorek	d ₁ (s)	NS	DS	RG	P ₁ (μs)	P ₂ (μs)	PL ₁ (db)	TD	GPNAM1	GPZ1 (%)	P ₁₆ (μs)	d ₁₆ (s)	T (K)
100 % H ₂ O	30	1	0	1	14,2	28,4	5	32768	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
80 % H ₂ O	30	2	0	1	14,2	28,4	5	32786	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
50 % H ₂ O	25	2	0	1	14,2	28,4	5	32786	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
20 % H ₂ O	40	2	0	1	14,2	28,4	5	32786	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
0,2 % H ₂ O	100	1	0	1024	14,2	28,4	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
¹ H T ₁ relaxace – 2. etapa													
vzorek	d ₁ (s)	NS	DS	RG	P ₁ (μs)	P ₂ (μs)	PL ₁ (db)	TD	GPNAM1	GPZ1 (%)	P ₁₆ (μs)	d ₁₆ (s)	T (K)
100 % H ₂ O	30	1	0	1	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
90 % H ₂ O	40	2	0	1	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
80 % H ₂ O – vzorek z 1.etapy	30	2	0	1	14,2	28,4	5	32786	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
66,7 % H ₂ O	40	2	0	2	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
50 % H ₂ O – vzorek z 1.etapy	30	2	0	1	14,2	28,4	5	32786	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
20 % H ₂ O – vzorek z 1.etapy	50	2	0	1	14,2	28,4	5	32786	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
10 % H ₂ O	100	1	0	16	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
0,2 % H ₂ O – vzorek z 1.etapy	100	1	0	1024	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	293,2
0,2 % H ₂ O	200	1	0	1024	13,8	27,6	5	16384	SINE.100	70	1000	0,0001	295,2
¹ H T ₂ relaxace – 1. etapa													
vzorek	d ₁ (s)	t _{echo} (s)	NS	DS	RG	P ₁ (μs)	P ₂ (μs)	PL ₁ (db)	TD	T (K)			
100 % H ₂ O	30	0,01	2	2	8	14,2	28,4	5	16384	293,2			
80 % H ₂ O	30	0,01	2	0	1	14,2	28,4	5	16384	293,2			
50 % H ₂ O	30	0,01	2	0	1	14,2	28,4	5	16384	293,2			
20 % H ₂ O	50	0,01	2	0	1	14,2	28,4	5	16384	293,2			
0,2 % H ₂ O	100	0,01	2	2	1024	14,2	28,4	5	16384	293,2			
¹ H T ₂ relaxace – 2. etapa													
vzorek	d ₁ (s)	t _{echo} (s)	NS	DS	RG	P ₁ (μs)	P ₂ (μs)	PL ₁ (db)	TD	T (K)			
90 % H ₂ O	40	0,01	2	0	1	13,8	27,6	5	16384	294,2			
66,7 % H ₂ O	40	0,01	2	0	2	13,8	27,6	5	16384	294,2			
10 % H ₂ O	100	0,01	2	0	16	13,8	27,6	5	38912	294,2			
závislost T ₂ na echo čase													
vzorek	d ₁ (s)	t _{echo} (s)	NS	DS	RG	P ₁ (μs)	P ₂ (μs)	PL ₁ (db)	TD	T (K)			
80 % H ₂ O	30	0,002	2	2	1	14,2	28,4	5	16384	293,2			
80 % H ₂ O	30	0,004	2	2	1	14,2	28,4	5	16384	293,2			
80 % H ₂ O	30	0,006	2	2	1	14,2	28,4	5	16384	293,2			
80 % H ₂ O	30	0,008	2	2	1	14,2	28,4	5	16384	293,2			
80 % H ₂ O	30	0,010	2	0	1	14,2	28,4	5	16384	293,2			

Tabulka 4: Parametry měření ke kapitole 4.2.

Pozn.: d₁ – opakovací doba sekvence, t_{echo} – echo čas, NS – počet scanů (koherentních sumací), DS – počet dummy scanů, RG – receiver gain, P₁ – délka π-pulsu, P₂ – délka π/2-pulsu, PL₁ – intenzita pulsů, TD – počet datových bodů, GPAM1 – typ gradientního pulsu, GPZ1 – síla gradientního pulsu, P₁₆ – délka gradientního pulsu, d₁₆ – čekací doba po gradientním pulsu, T - teplota

I.V. Parametry měření ke kapitole 4.3.

¹⁷ O T ₁ relaxace													
vzorek	d ₁ (s)	NS	DS	RG	P ₁ (μs)	P ₂ (μs)	PL ₁ (db)	TD	GPNAM1	GPZ1 (%)	P ₁₆ (μs)	d ₁₆ (s)	T (K)
100 % H ₂ O	0,15	5120	0	4096	20	40	7	16384	SINE.100	15	800	0,0003	293,2
50 % H ₂ O	0,15	5120	0	4096	20	40	7	16384	SINE.100	15	800	0,0003	293,2
20 % H ₂ O	0,15	4096	0	4096	20	40	7	16384	bez GP				293,2
0,2 % H ₂ O	0,15	4096	0	4096	20	40	7	16384	bez GP				293,2
¹⁷ O T ₂ relaxace													
vzorek	d ₁ (s)	t _{echo} (s)	NS	DS	RG	P ₁ (μs)	P ₂ (μs)	PL ₁ (db)	TD	T (K)			
80 % H ₂ O	0,15	0,0006	4096	16	4096	20	40	7	8192	293,2			
50 % H ₂ O	0,15	0,0006	5120	16	4096	20	40	7	8192	293,2			
20 % H ₂ O	0,15	0,0006	4096	16	4096	20	40	7	8192	293,2			
0,2 % H ₂ O	0,15	0,0006	1536	16	4096	20	40	7	8192	293,2			

Tabulka 5: Parametry měření ke kapitole 4.3.1.

Pozn.: d₁ – opakovací doba sekvence, t_{echo} – echo čas, NS – počet scanů (koherentních sumací), DS – počet dummy scanů, RG – receiver gain, P₁ – délka π-pulsu, P₂ – délka π/2-pulsu, PL₁ – intenzita pulsů, TD – počet datových bodů, GPNAME1 – typ gradientního pulsu, GPZ1 – síla gradientního pulsu, P₁₆ – délka gradientního pulsu, d₁₆ – čekací doba po gradientním pulsu, T – teplota.

I.VI. Parametry měření ke kapitole 4.4.1.

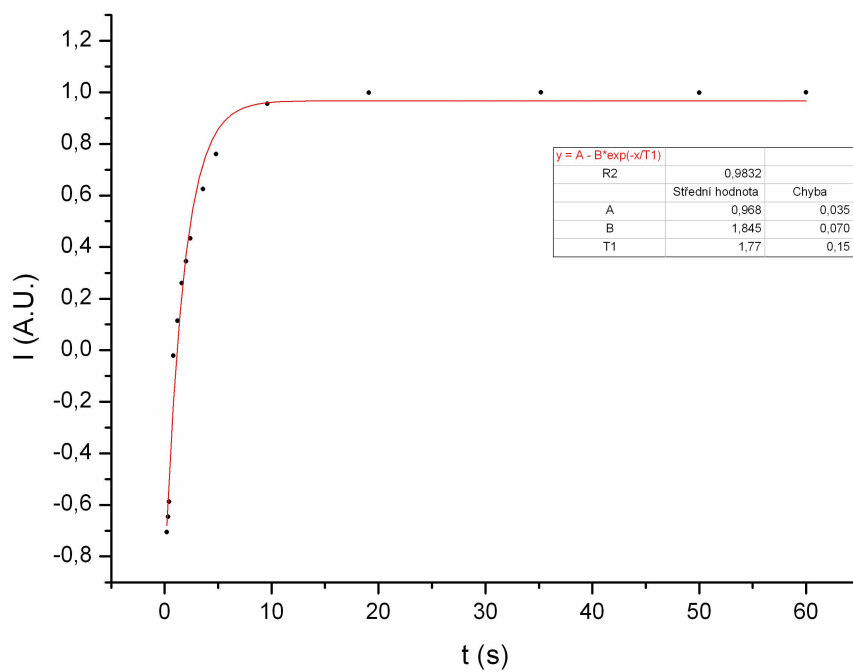
¹ H T ₁ relaxace					
vzorek	d ₁ (ms)	NS	P ₁ (μs)	P ₂ (μs)	PL ₁ (db)
0,125M CuSO ₄	50	20	6	12,1	28
0,0625M CuSO ₄	100	20	6	12,1	28
0,03125M CuSO ₄	300	12	6	12,1	28
0,003125M CuSO ₄	1500	12	6	12,1	28
¹ H T ₂ relaxace					
vzorek	d ₁ (ms)	NS	P ₁ (μs)	P ₂ (μs)	PL ₁ (db)
0,125M CuSO ₄	50	20	6	12,1	28
0,0625M CuSO ₄	100	20	6	12,1	28
0,03125M CuSO ₄	300	12	6	12,1	28
0,003125M CuSO ₄	1500	12	6	12,1	28

Tabulka 6: Parametry měření ke kapitole 4.4.1.

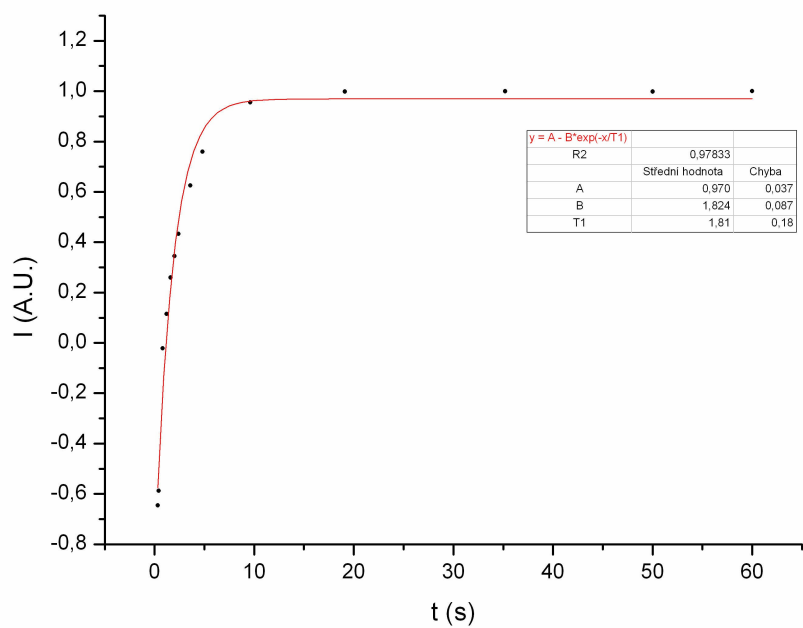
Pozn.: d₁ – opakovací doba sekvence, NS – počet scanů (koherentních sumací), P₁ – délka π-pulsu, P₂ – délka π/2-pulsu, PL₁ – intenzita pulsů.

II. Grafy

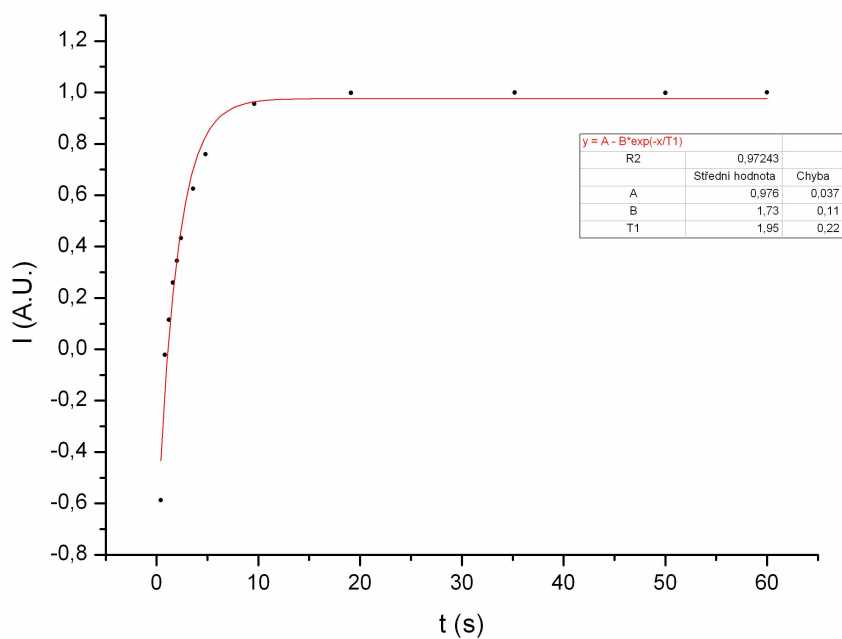
II.I. Grafy ke kapitole 4.1.



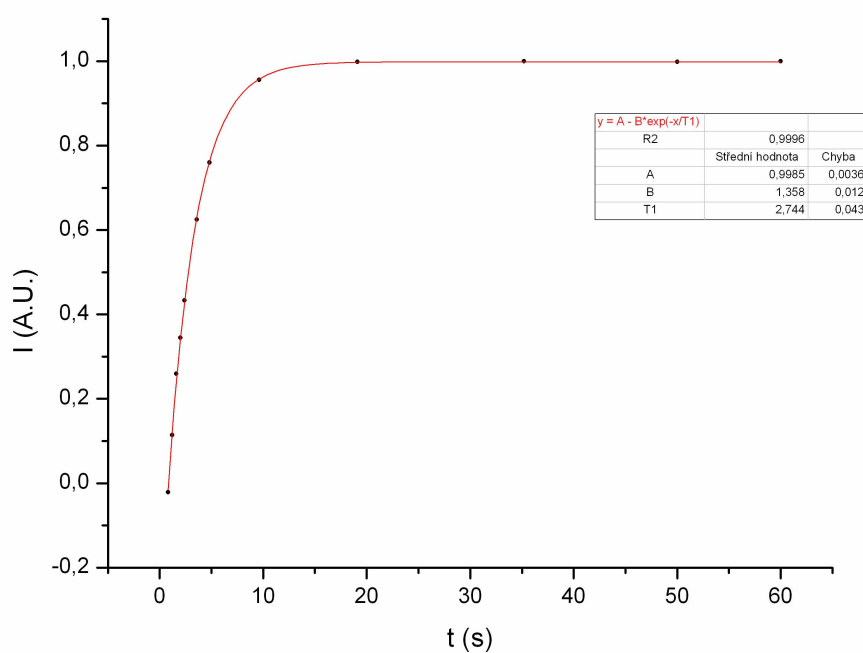
Graf 1: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek čisté deionizované vody bez prvního naměřeného bodu.



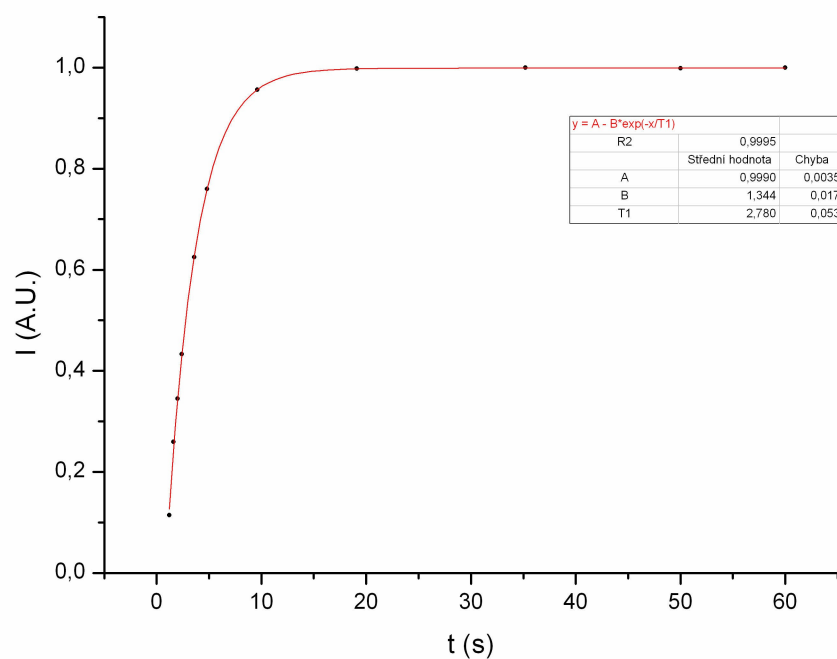
Graf 2: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek čisté deionizované vody bez prvních dvou naměřených bodů.



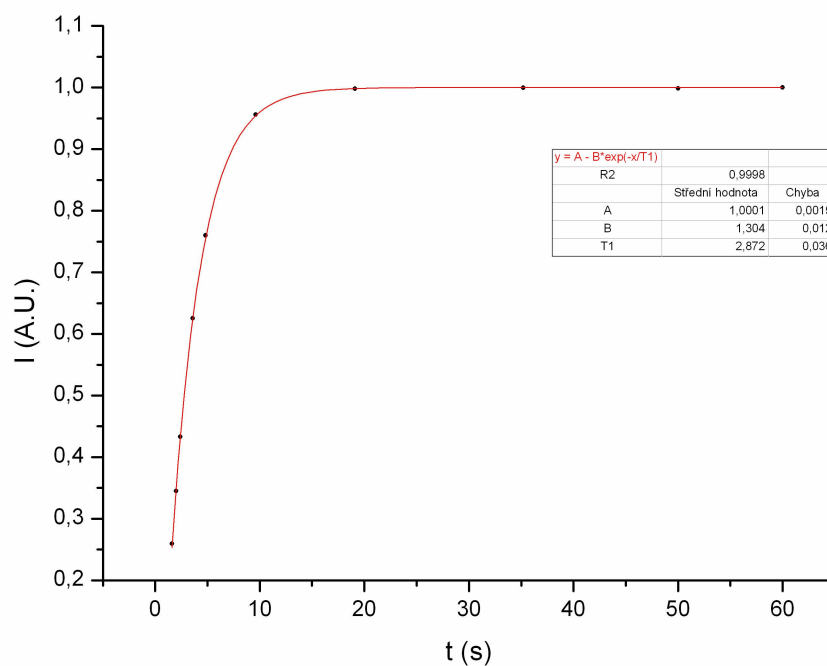
Graf 3: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek čisté deionizované vody bez prvních třech naměřených bodů.



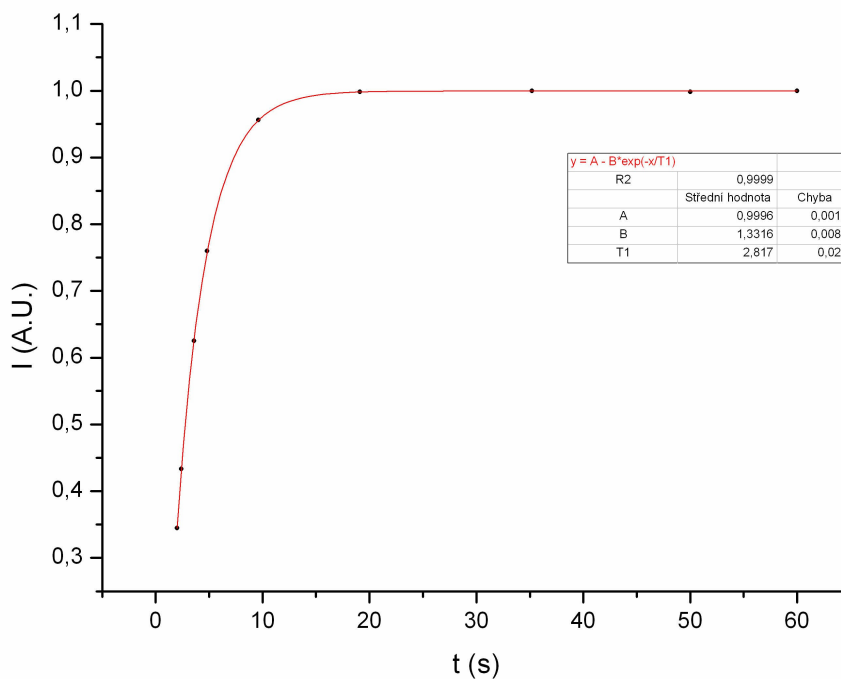
Graf 4: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek čisté deionizované vody bez prvních čtyřech naměřených bodů.



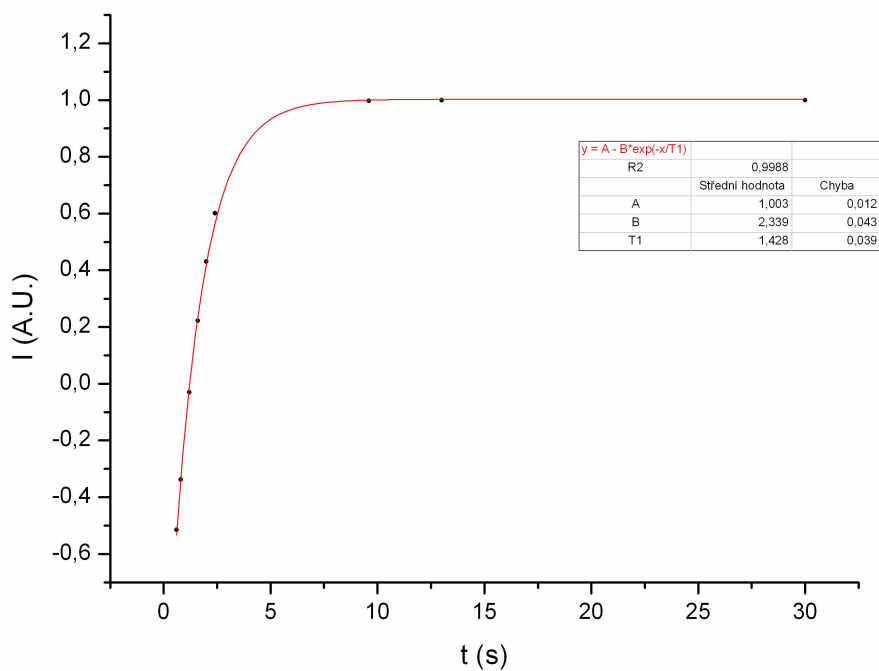
Graf 5: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek čisté deionizované vody bez prvních pěti naměřených bodů.



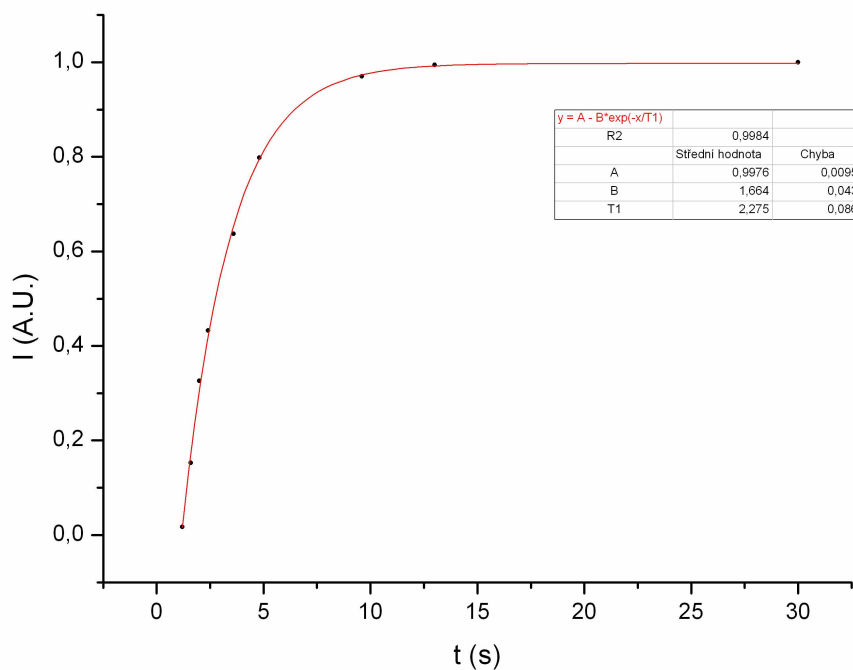
Graf 6: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek čisté deionizované vody bez prvních šesti naměřených bodů.



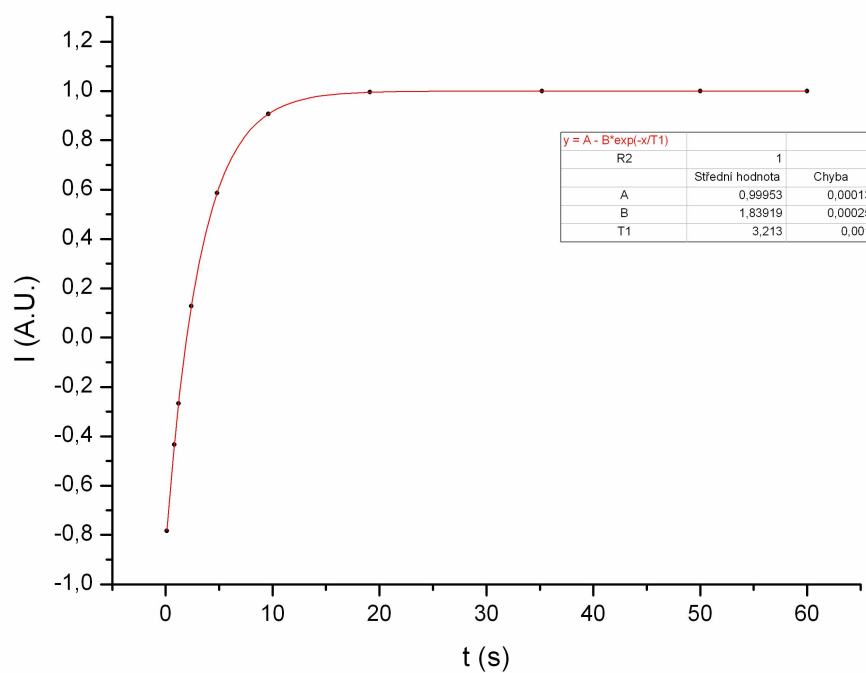
Graf 7: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek čisté deionizované vody bez prvních sedmi naměřených bodů.



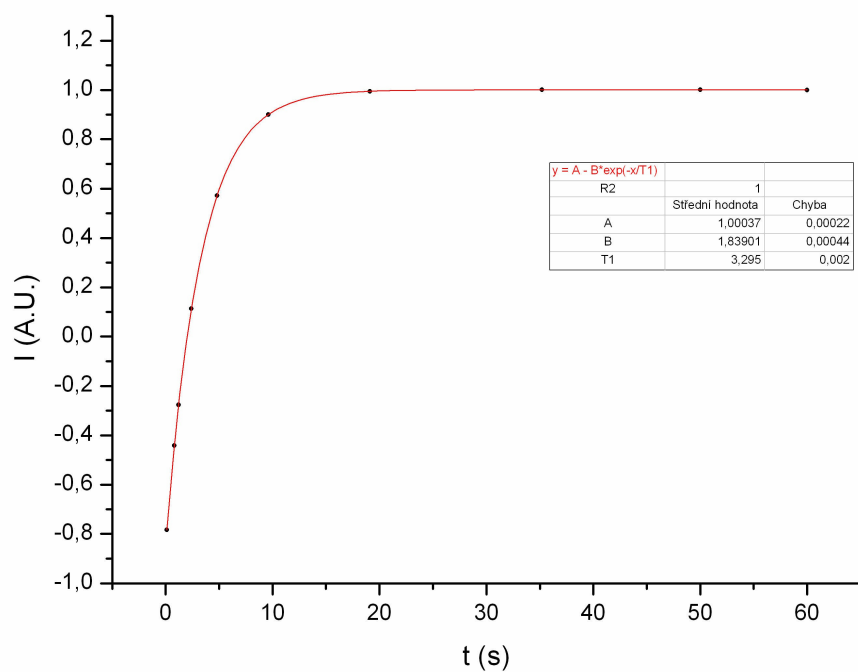
Graf 8: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek deionizované vody s 25 mg / 100 ml NiCl_2 .



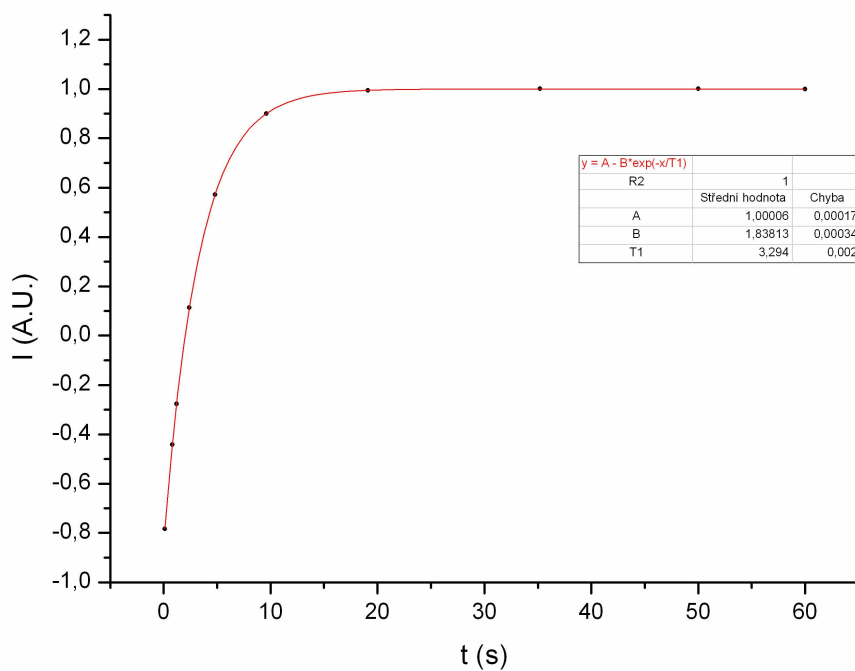
Graf 9: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek deionizované vody s 25 mg / 100 ml NiCl_2 a 60 mg / 100 ml chelatonu 2.



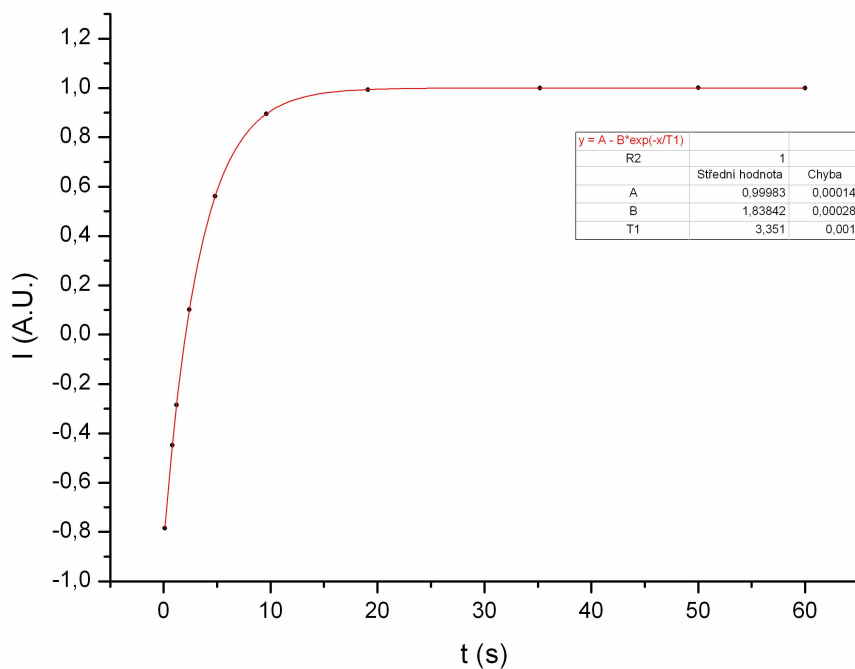
Graf 10: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek destilované vody.



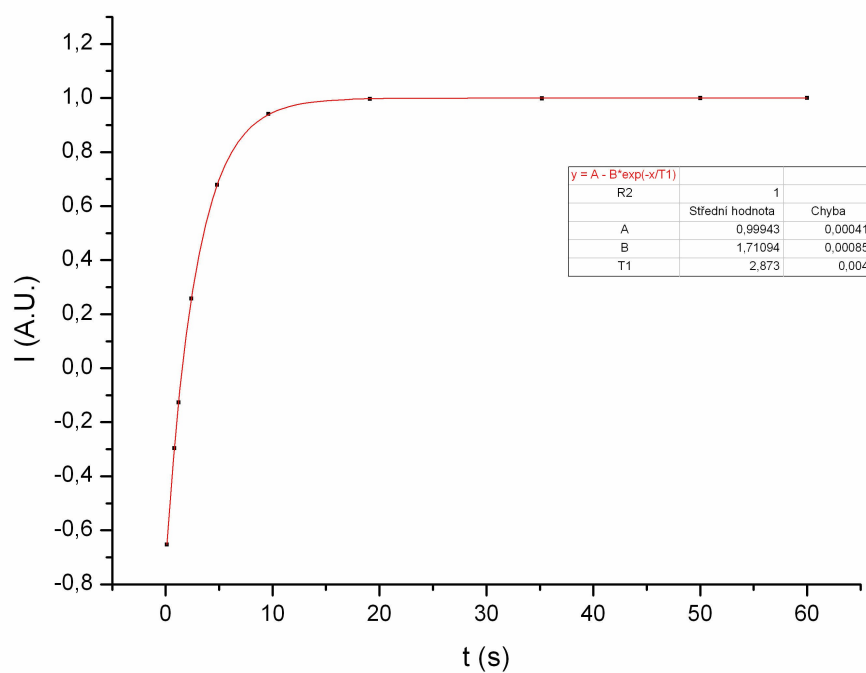
Graf 11: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek destilované vody sonikované 280 s ultrazvukovou čističkou na brýle.



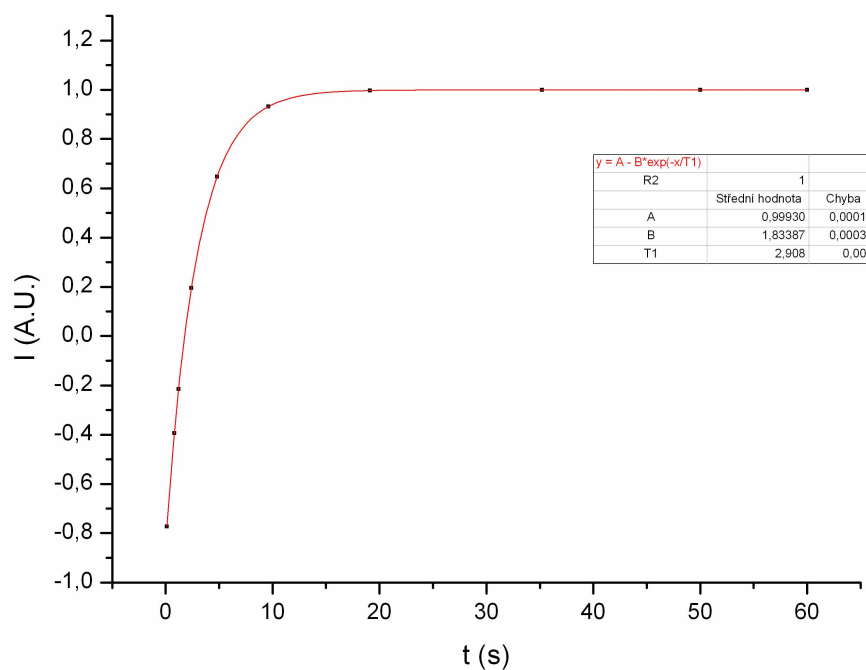
Graf 12: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek destilované vody sonikované 560 s ultrazvukovou čističkou na brýle.



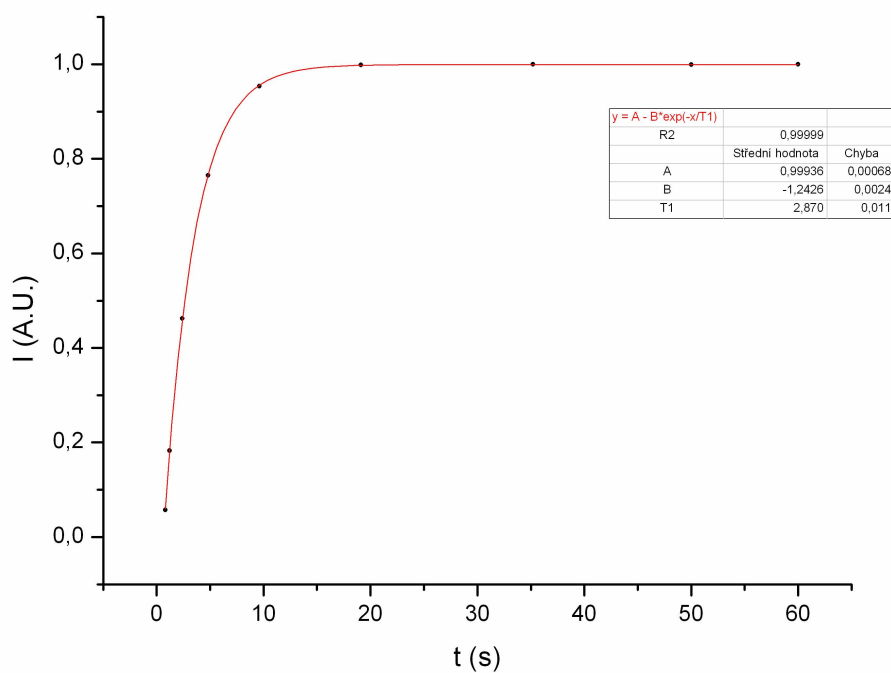
Graf 13: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek destilované vody sonikované 840 s ultrazvukovou čističkou na brýle.



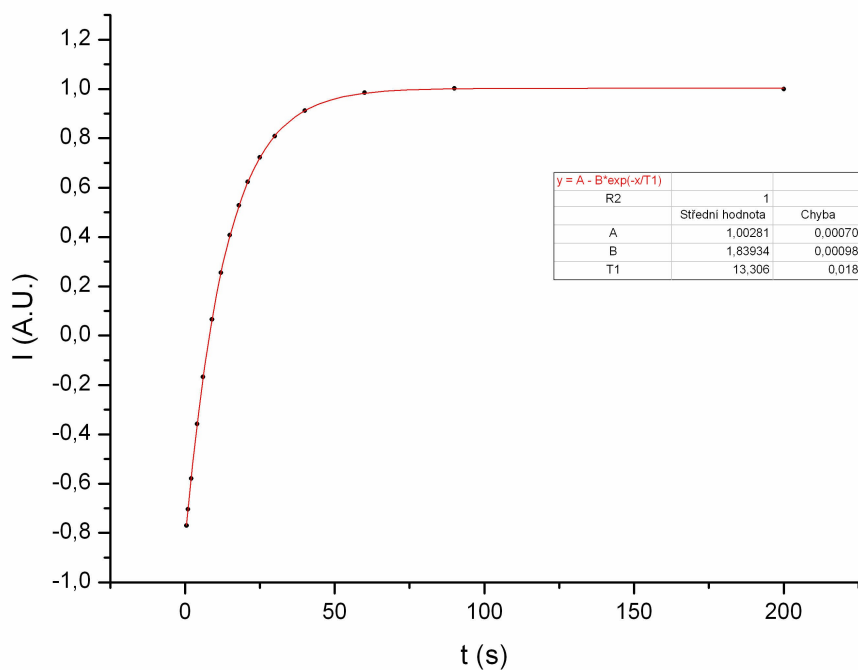
Graf 14: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek deionizované vody.



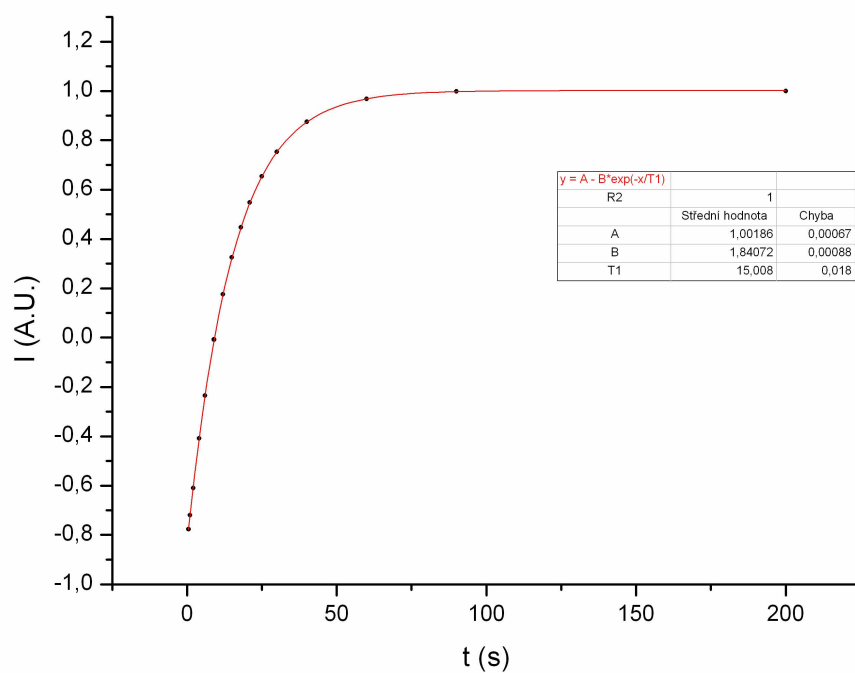
Graf 15: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek deionizované vody odplyňované jedním cyklem freeze-pump-thaw.



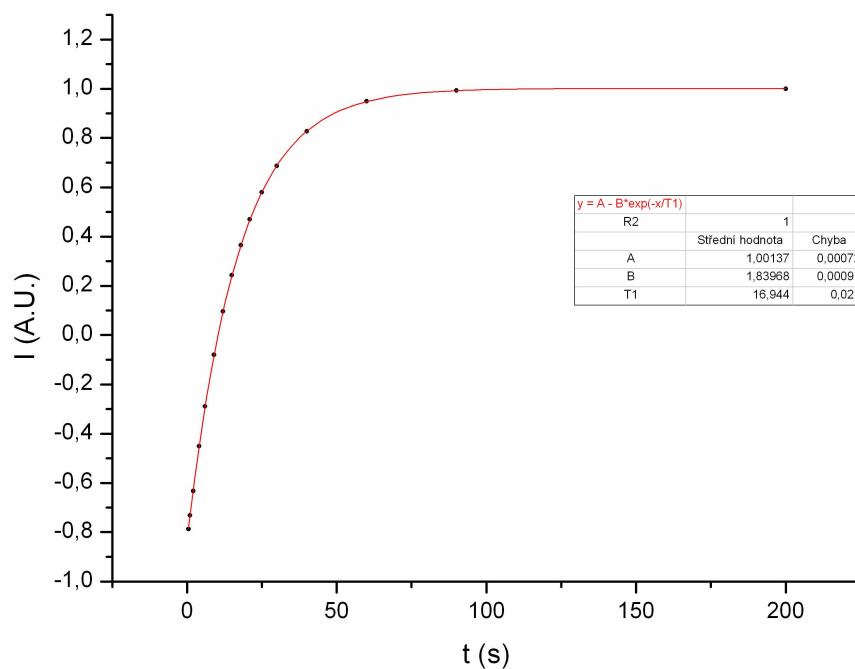
Graf 16: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek deionizované vody odplyňované třemi cykly freeze-pump-thaw.



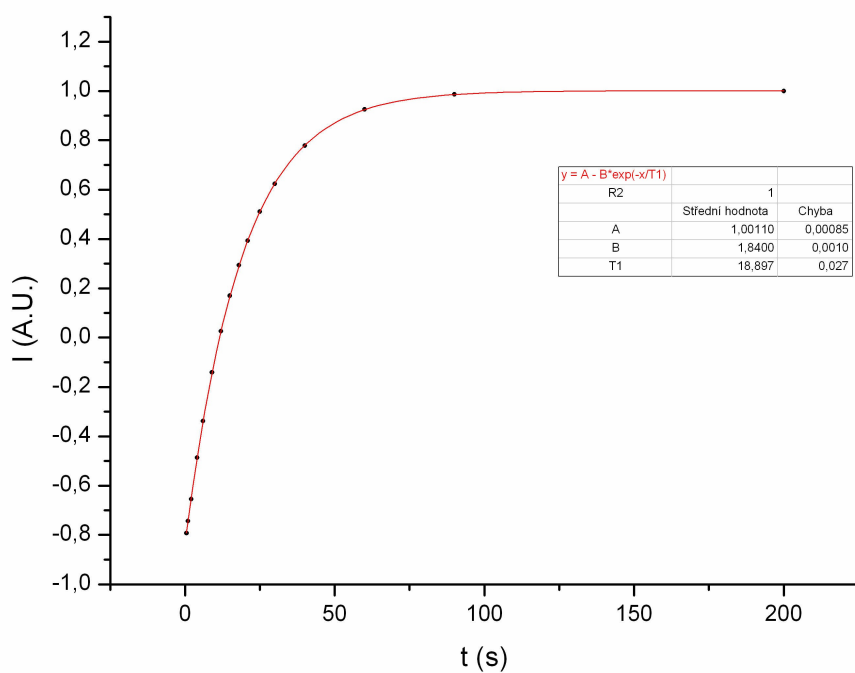
Graf 17: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 0,2 % H_2O při teplotě $T = 284,2$ K.



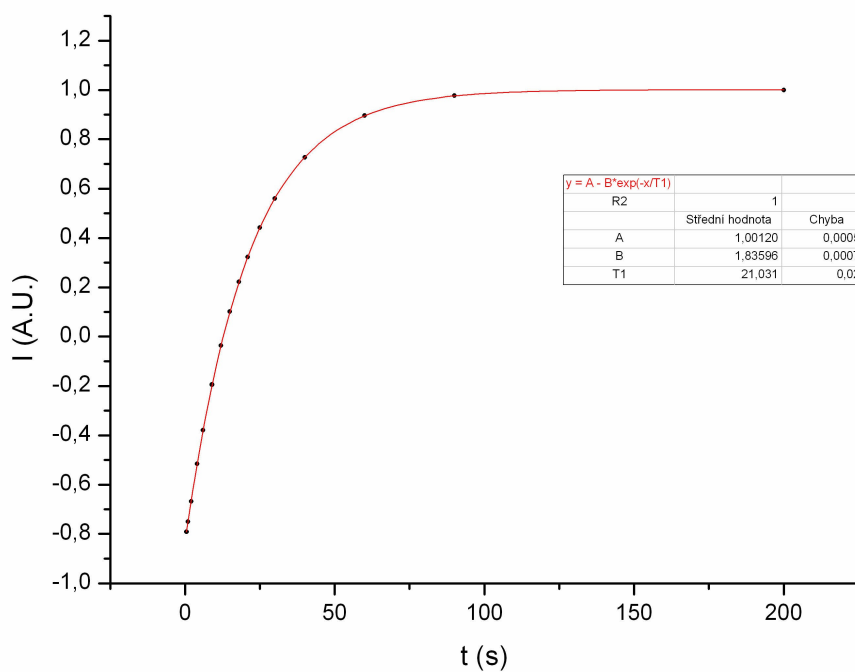
Graf 18: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 0,2 % H_2O při teplotě $T = 288,2$ K.



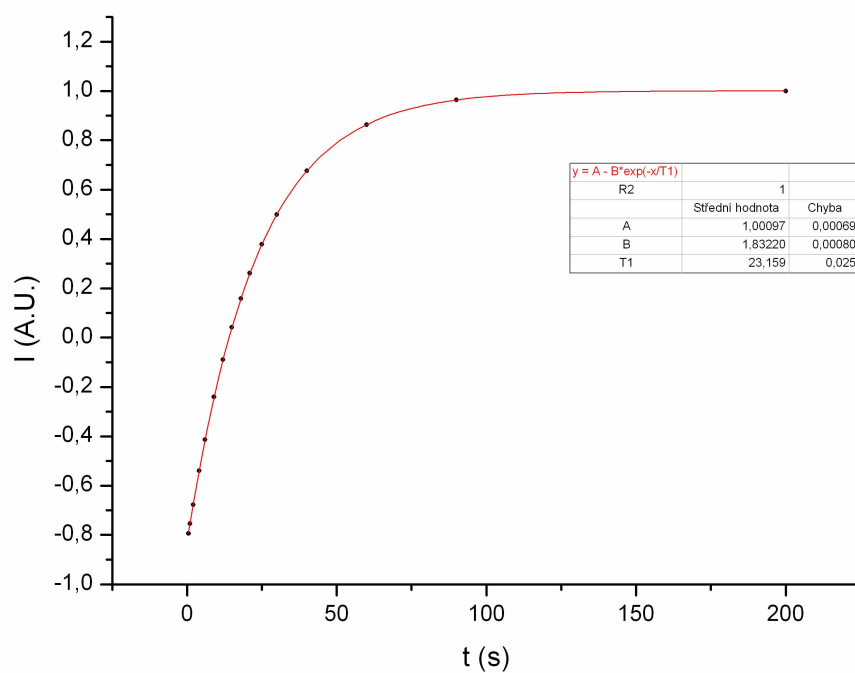
Graf 19: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 0,2 % H_2O při teplotě $T = 292,2$ K.



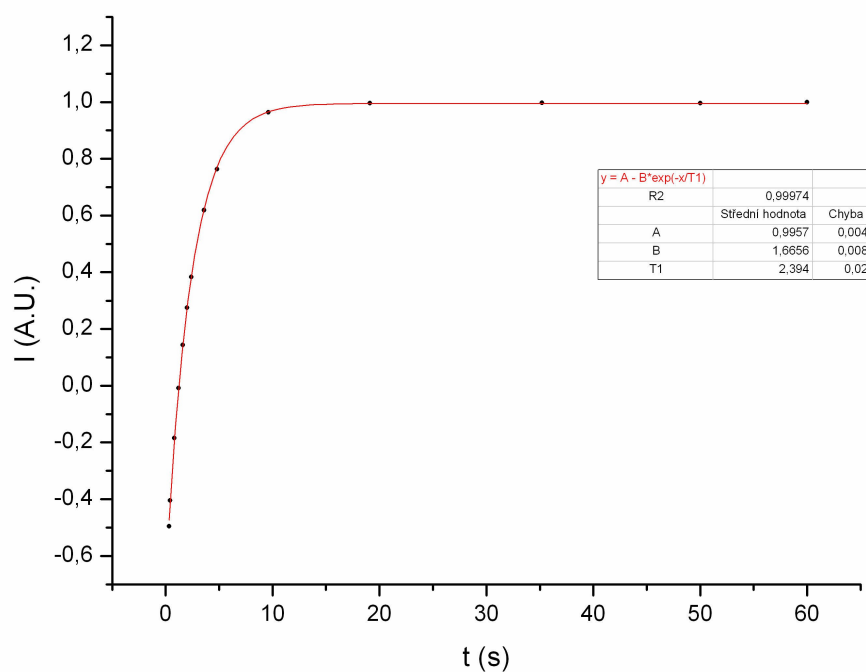
Graf 20: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 0,2 % H_2O při teplotě $T = 296,2 \text{ K}$.



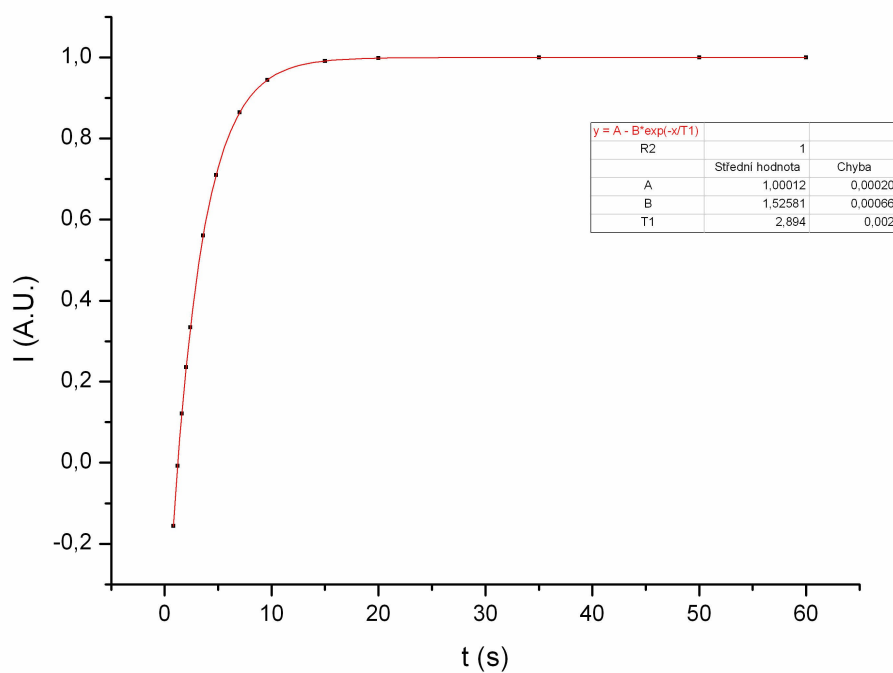
Graf 21: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 0,2 % H_2O při teplotě $T = 300,2 \text{ K}$.



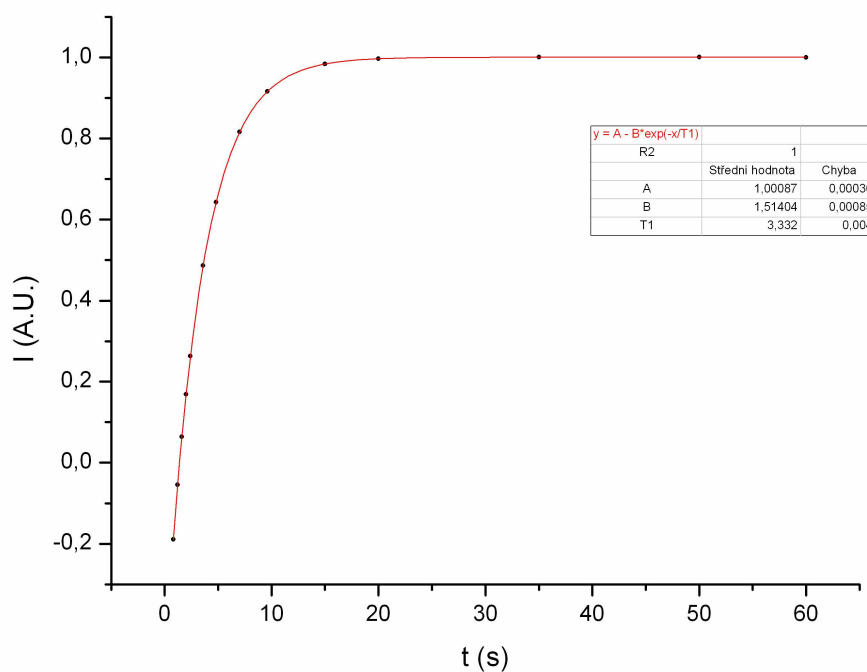
Graf 22: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 0,2 % H_2O při teplotě $T = 304,2$ K.



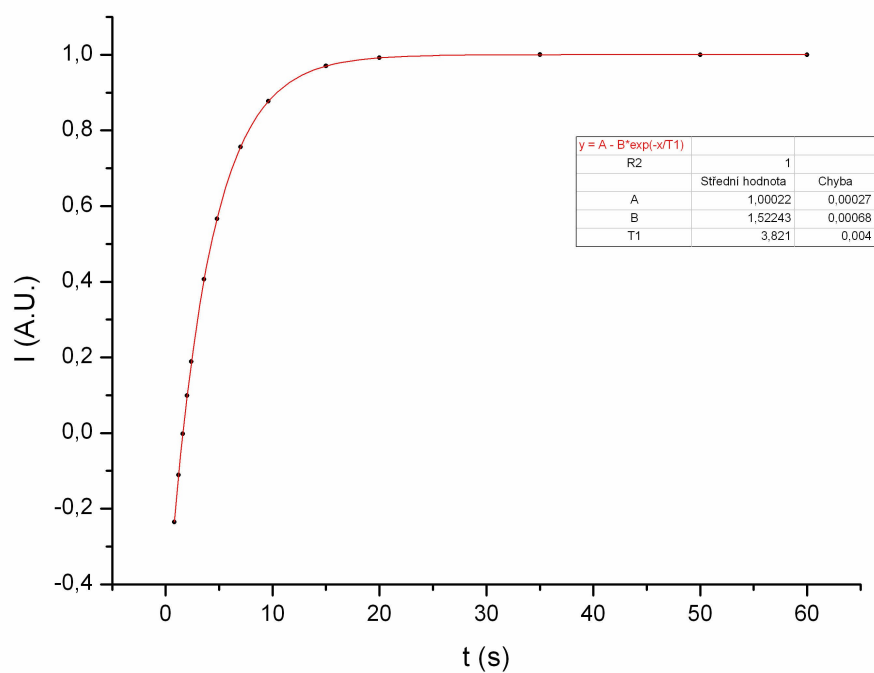
Graf 23: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 50 % H_2O při teplotě $T = 276,2$ K.



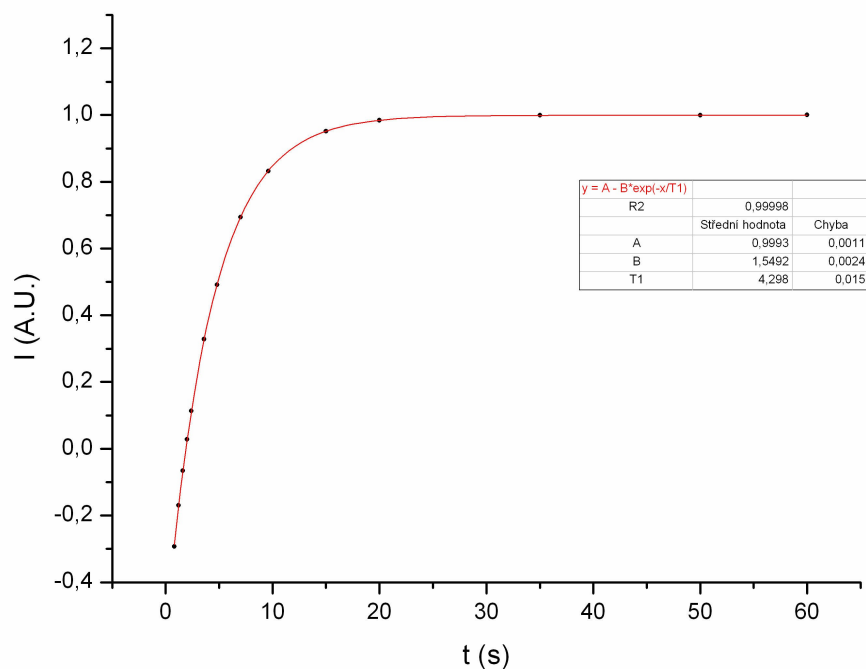
Graf 24: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 50 % H_2O při teplotě $T = 280,2$ K.



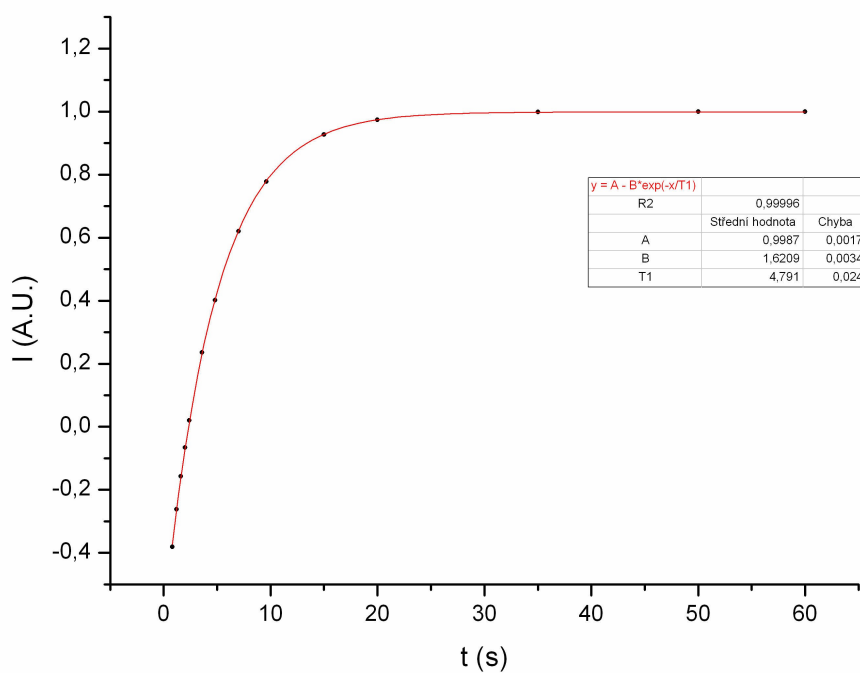
Graf 25: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 50 % H_2O při teplotě $T = 284,2$ K.



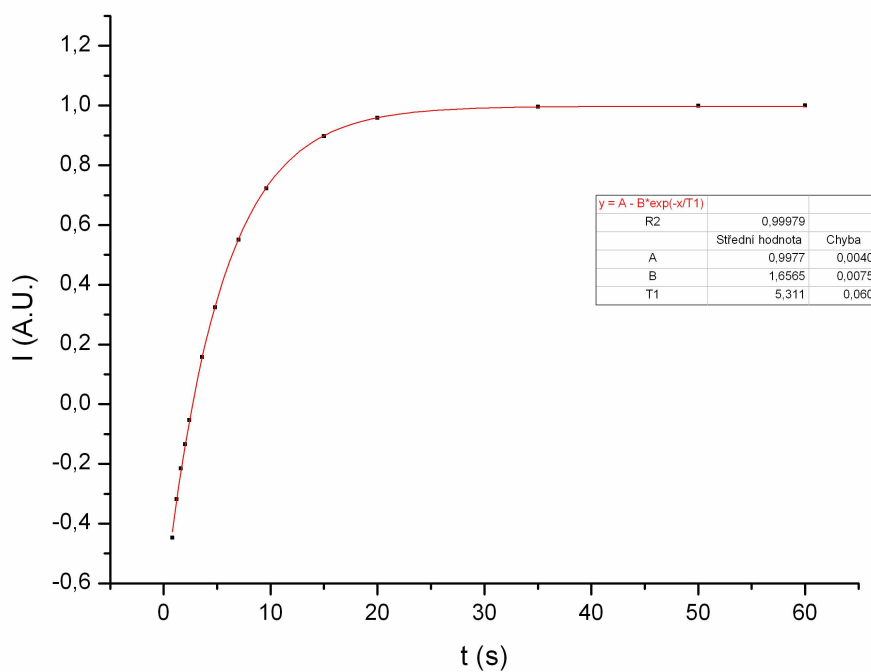
Graf 26: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 50 % H_2O při teplotě $T = 288,2$ K.



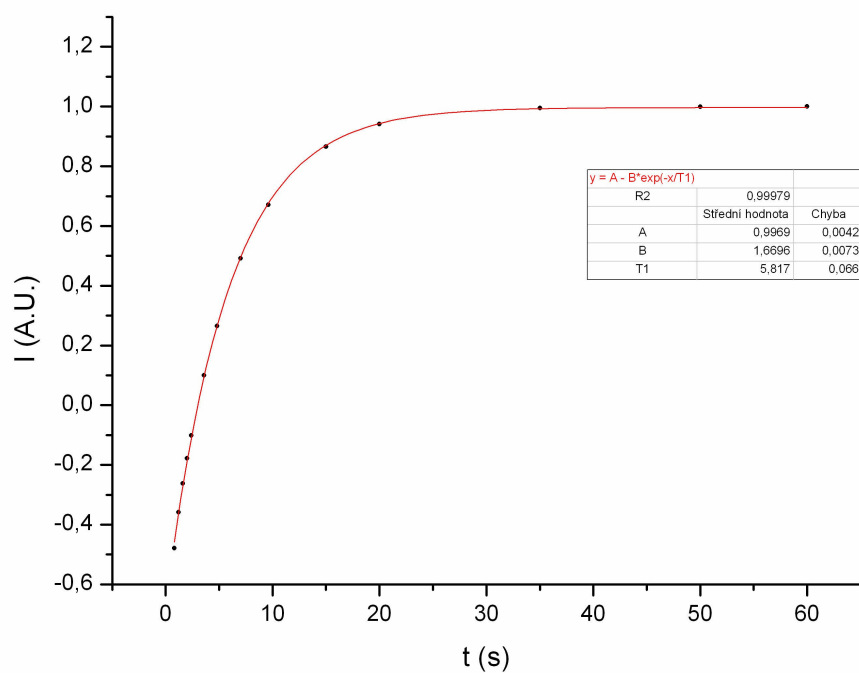
Graf 27: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 50 % H_2O při teplotě $T = 292,2$ K.



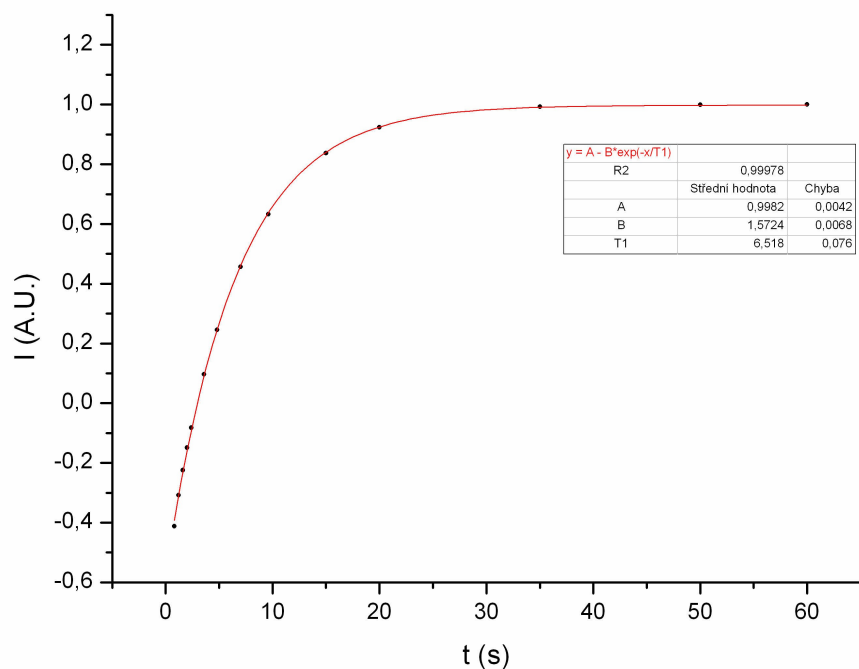
Graf 28: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 50 % H_2O při teplotě $T = 296,2$ K.



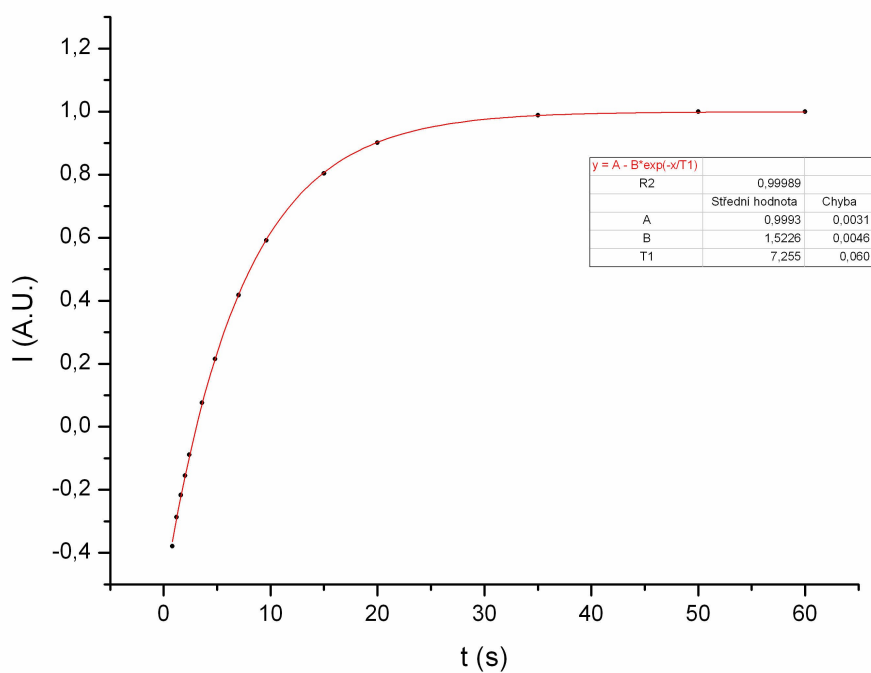
Graf 29: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 50 % H_2O při teplotě $T = 300,2$ K.



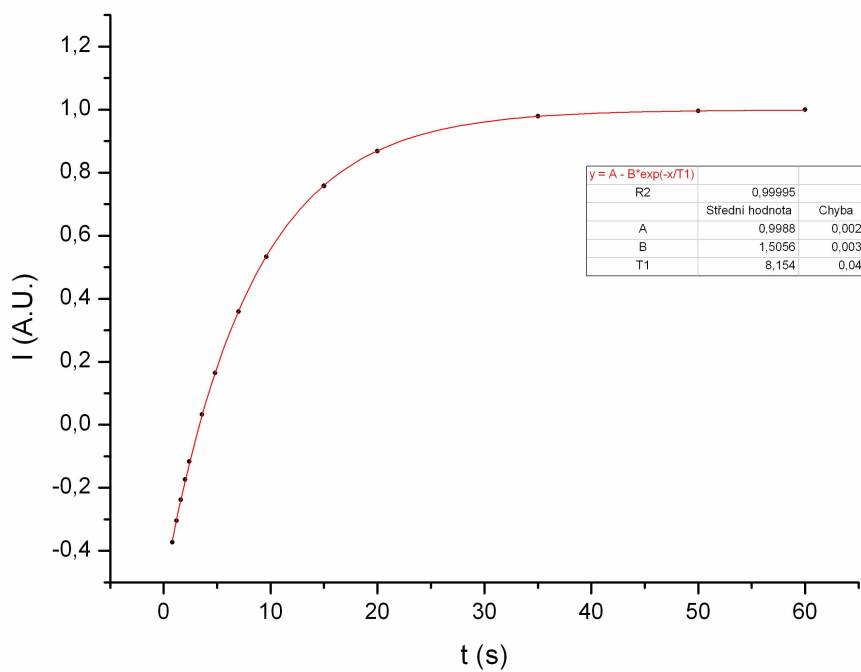
Graf 30: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 50 % H_2O při teplotě $T = 304,2$ K.



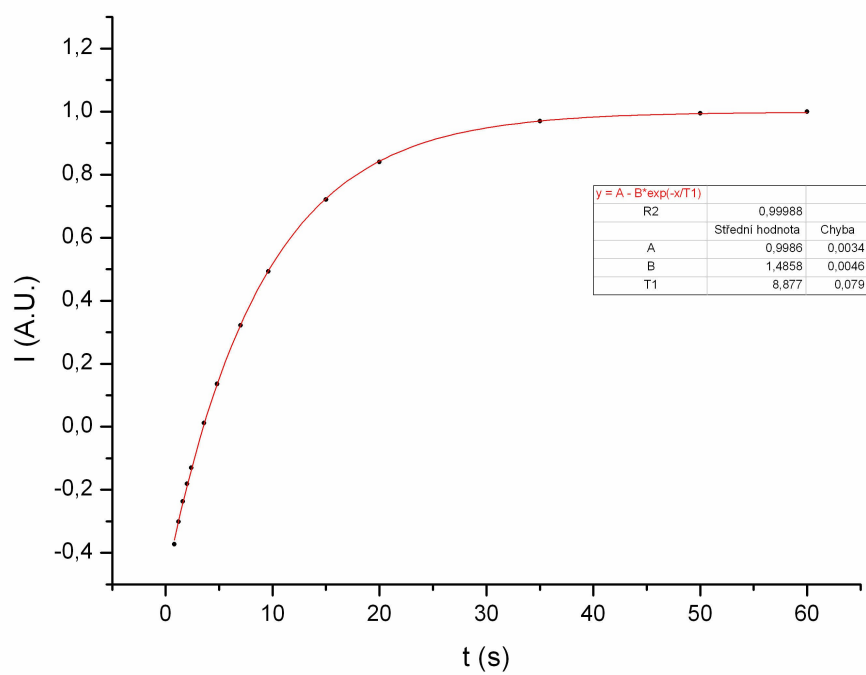
Graf 31: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 50 % H_2O při teplotě $T = 308,2$ K.



Graf 32: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 50 % H_2O při teplotě $T = 312,2$ K.

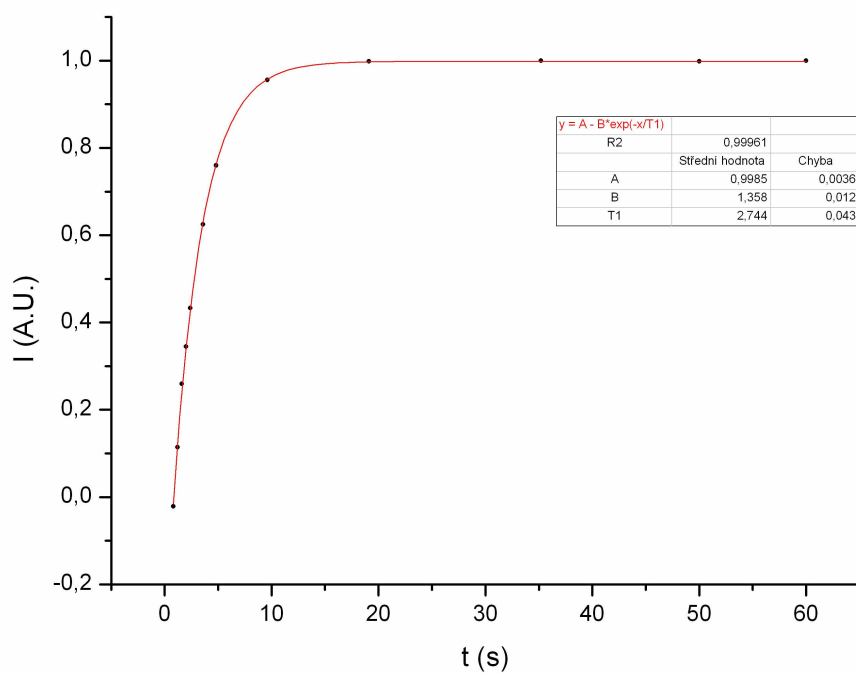


Graf 33: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 50 % H_2O při teplotě $T = 316,2$ K.

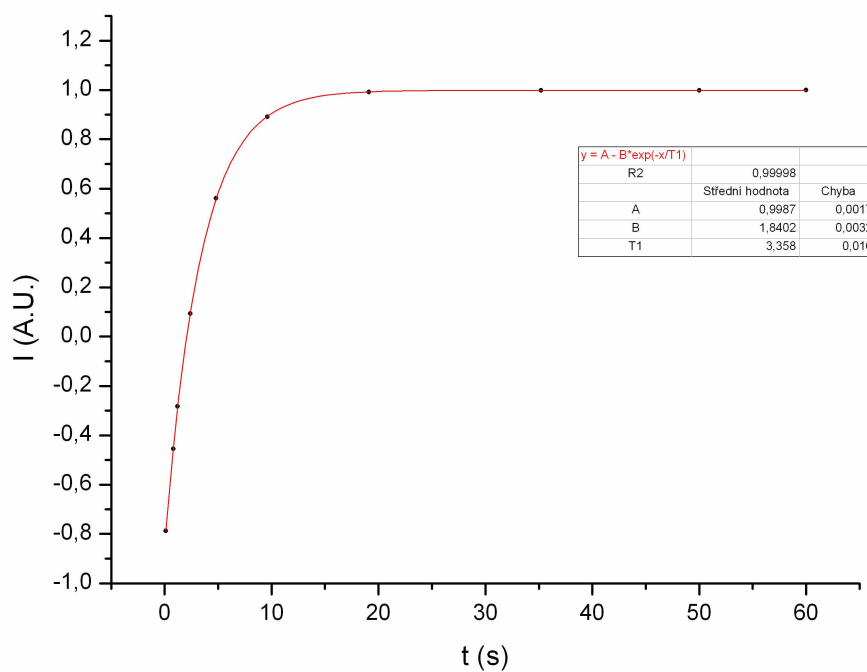


Graf 34: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery s gradientním pulsem na odstupu pulsů t pro vzorek 50 % H_2O při teplotě $T = 320,2$ K.

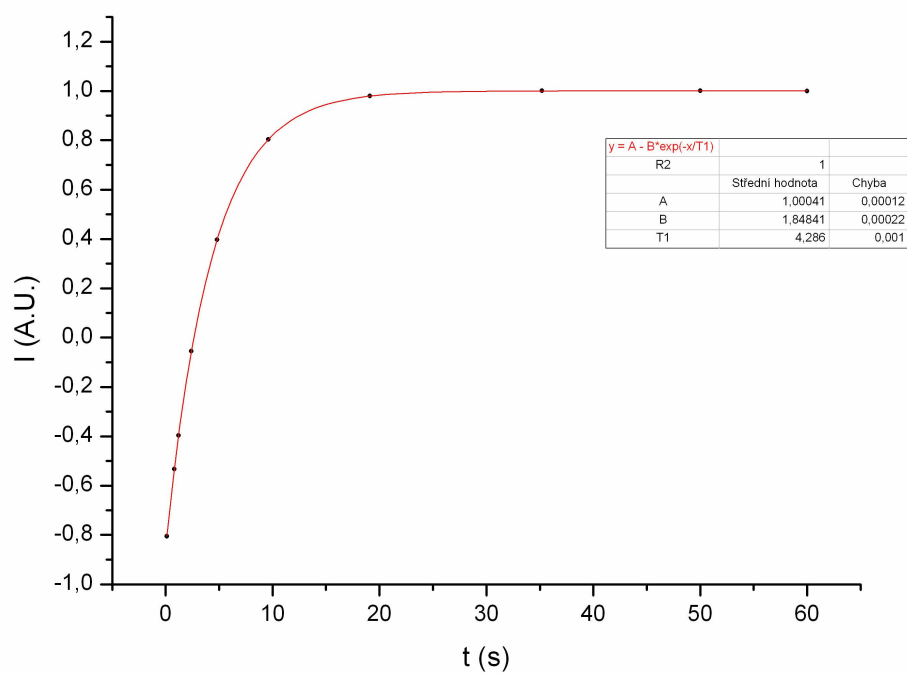
II.II. Grafy ke kapitole 4.2.



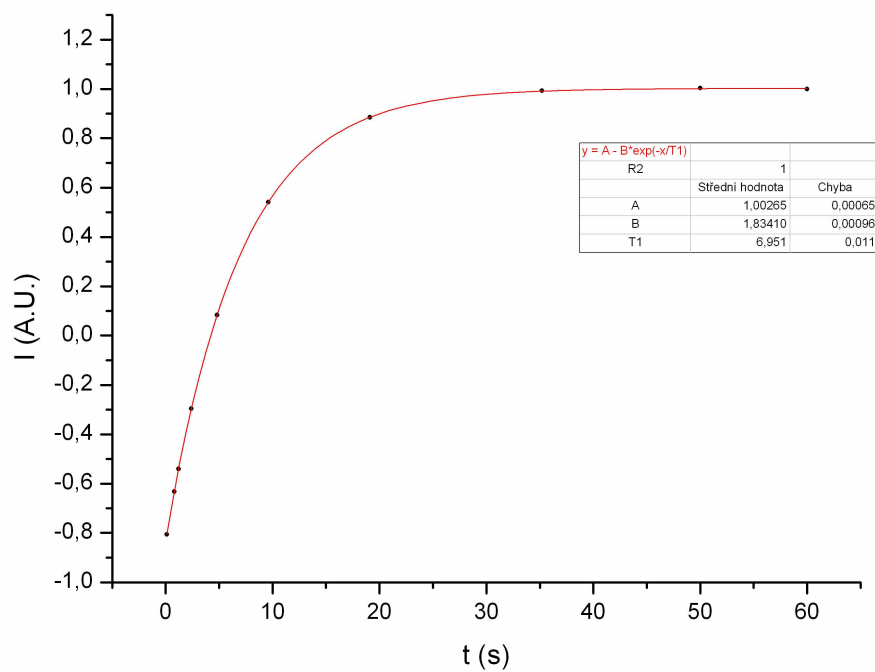
Graf 35: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery na časové odstavě pulsů pro vzorek deionizované vody.



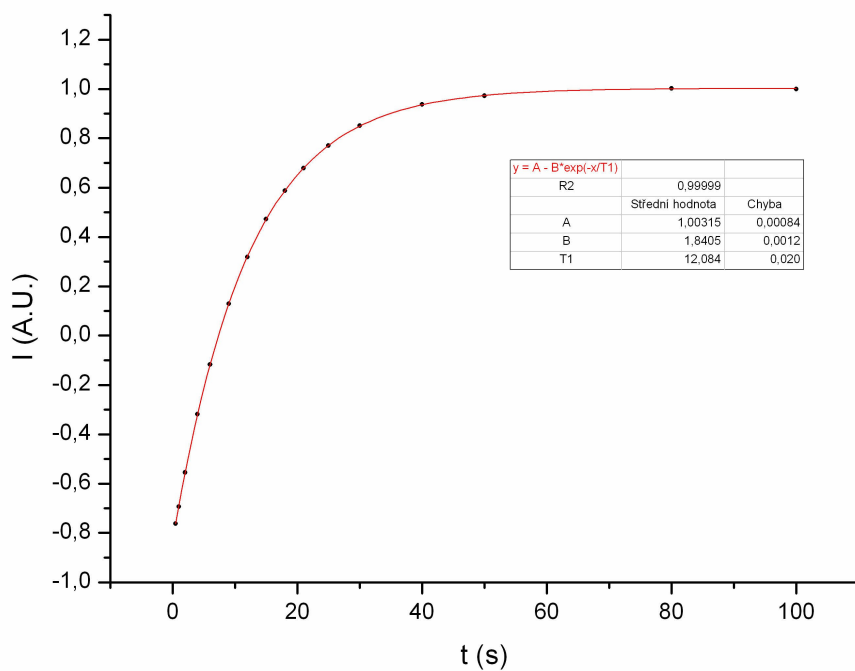
Graf 36: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery na časové odstavě pulsů pro 80 % vzorek H_2O .



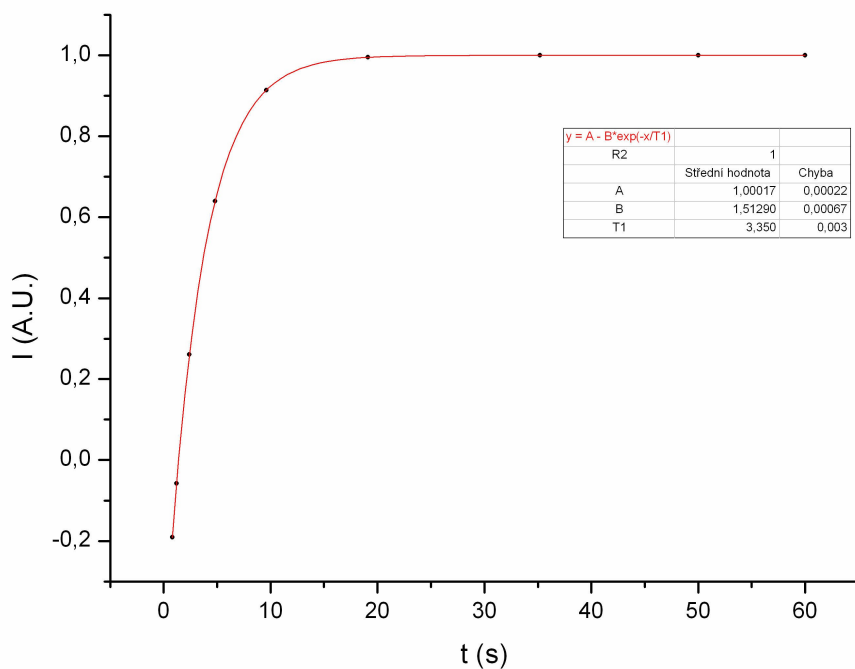
Graf 37: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery na časové odstupu pulsů pro 50 % vzorek H_2O .



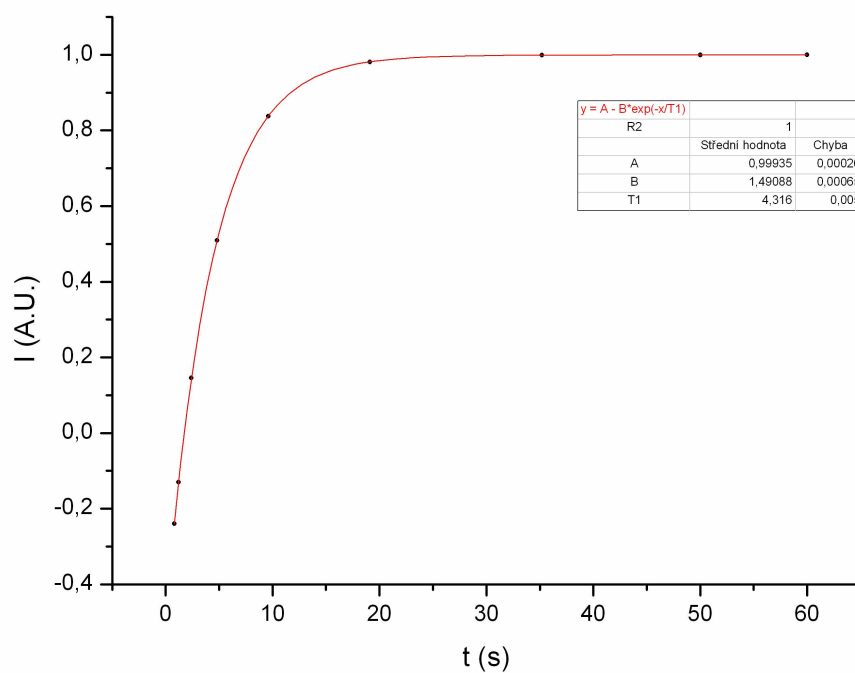
Graf 38: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery na časové odstupu pulsů pro 20 % vzorek H_2O .



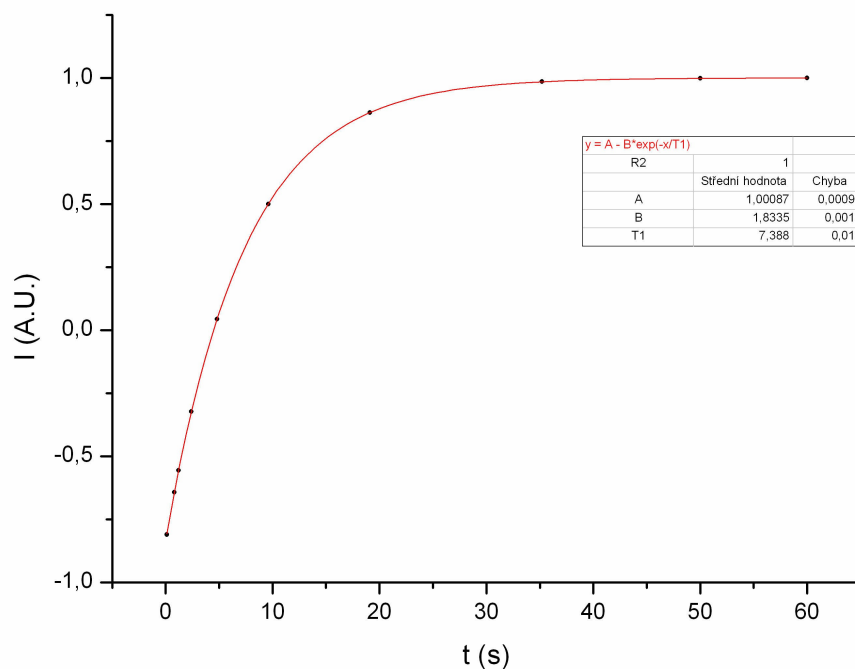
Graf 39: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery na časové odstavu pulsů pro 0,2 % vzorek H_2O .



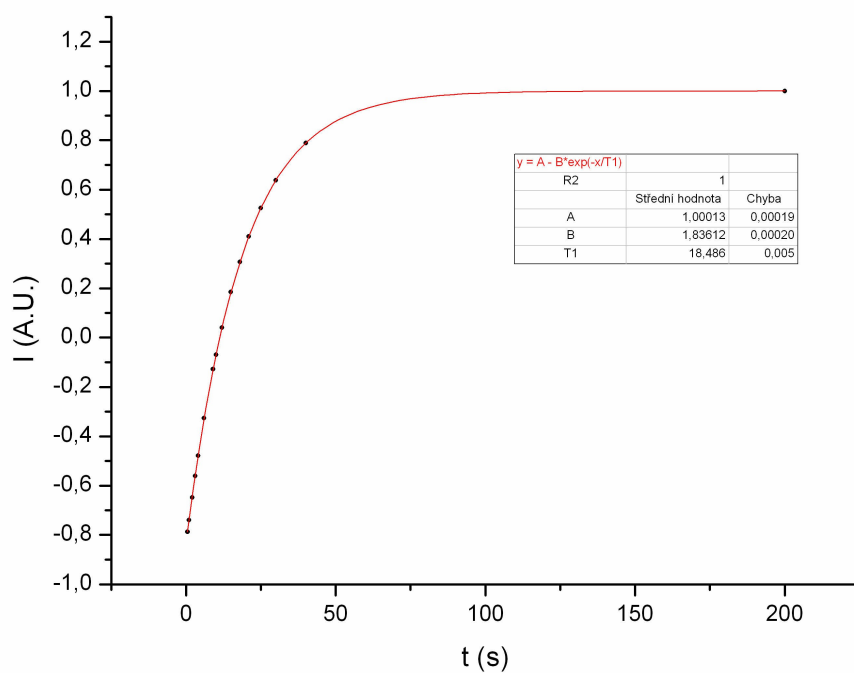
Graf 40: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery na časové odstavu pulsů pro 80 % vzorek H_2O - vzorek z 1. etapy přeměřený v 2. etapě.



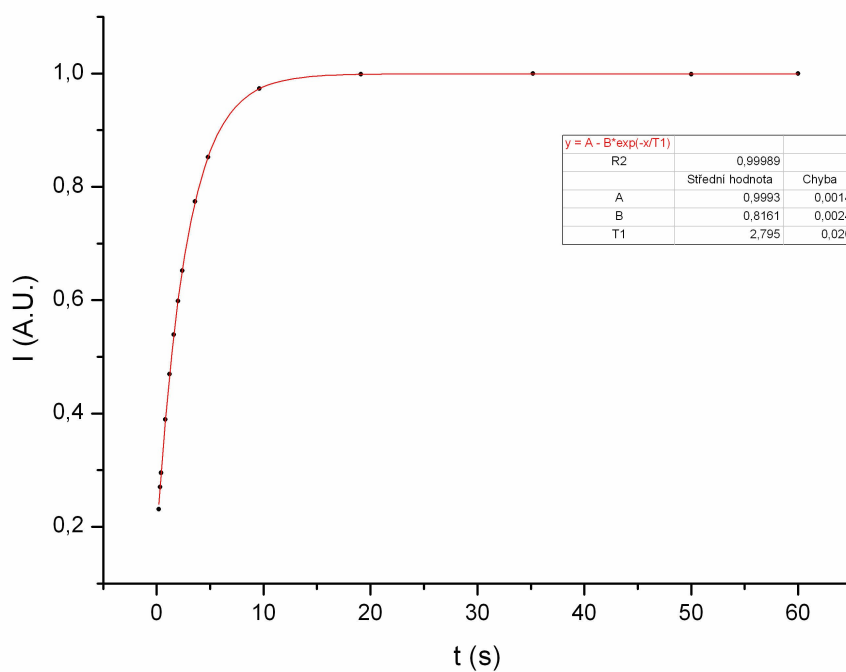
Graf 41: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery na časové odstu-
pu pulsů pro 50 % vzorek H_2O - vzorek z 1. etapy přeměřený v 2. etapě.



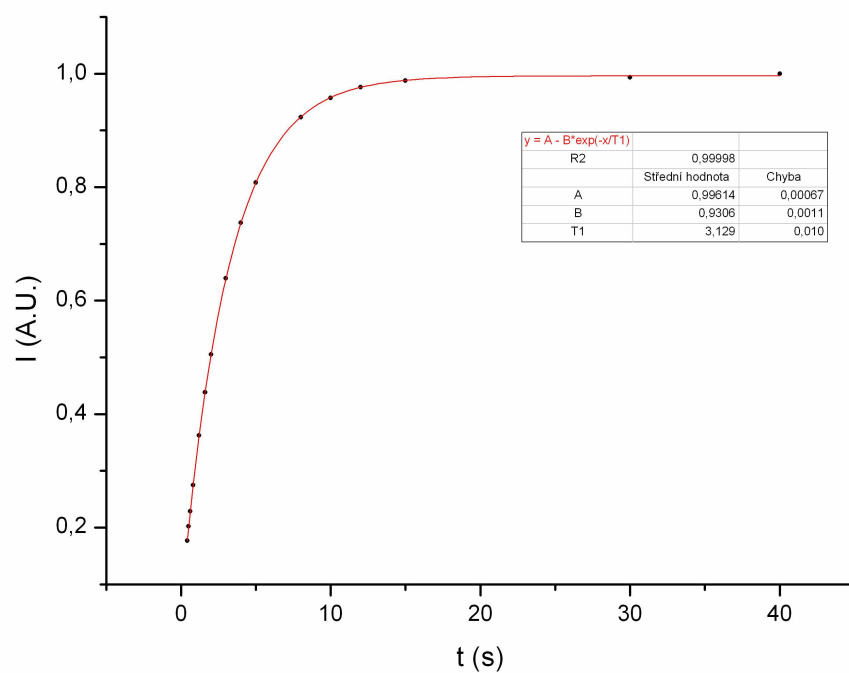
Graf 42: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery na časové odstu-
pu pulsů pro 20 % vzorek H_2O - vzorek z 1. etapy přeměřený v 2. etapě.



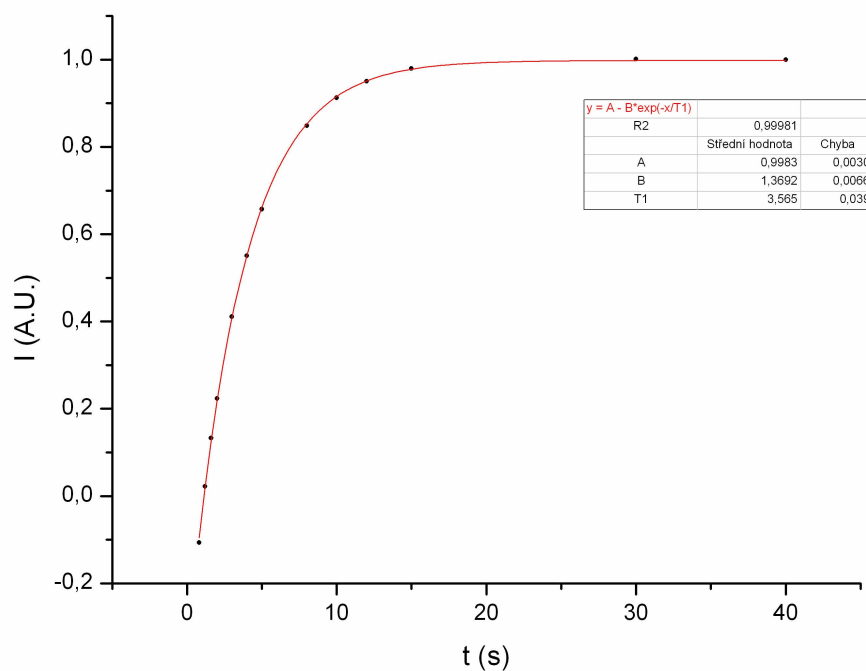
Graf 43: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery na časové odstavě pulsů pro 0,2 % vzorek H_2O - vzorek z 1. etapy přeměřený v 2. etapě.



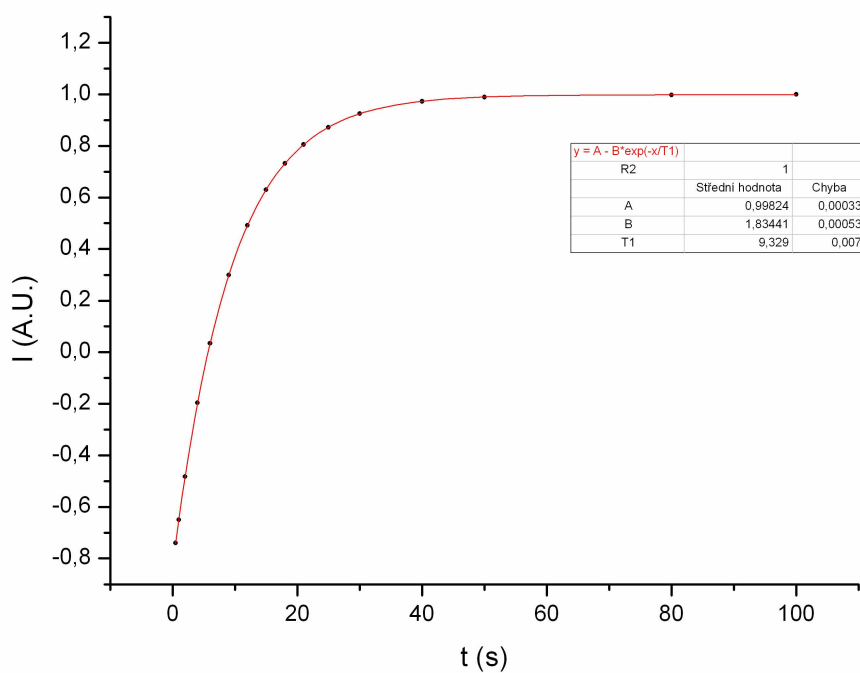
Graf 44: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery na časové odstavě pulsů pro vzorek deionizované vody - vzorek z 2. etapy.



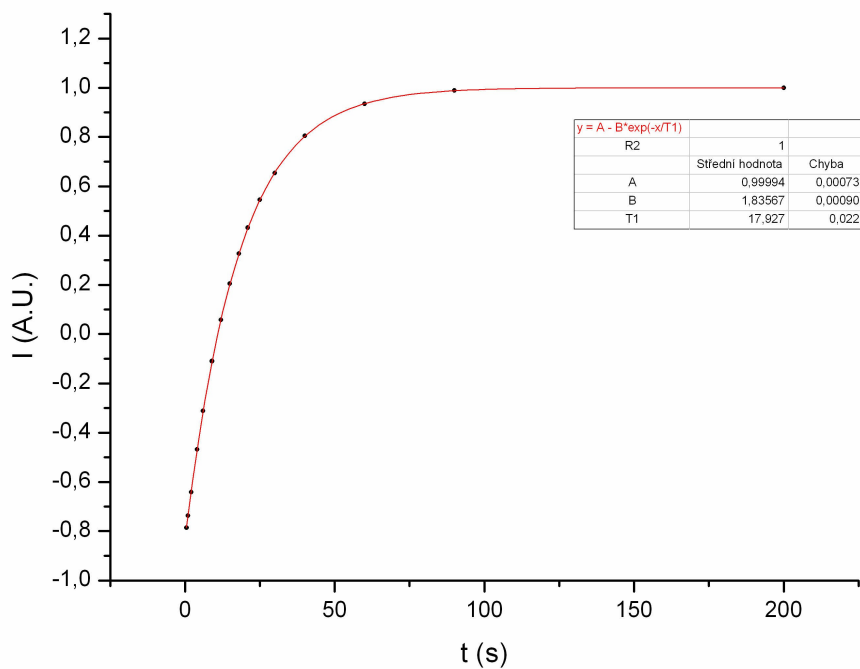
Graf 45: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery na časové odstu-
pu pulsů pro 90 % vzorek H_2O - vzorek z vzorek z 2.etapy.



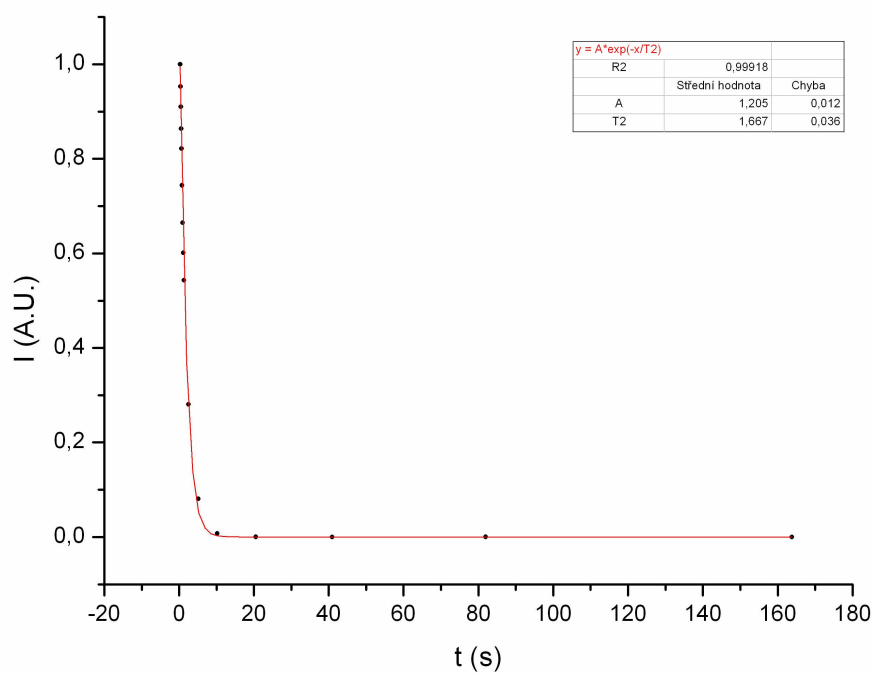
Graf 46: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery na časové odstu-
pu pulsů pro 66,7 % vzorek H_2O - vzorek z vzorek z 2.etapy.



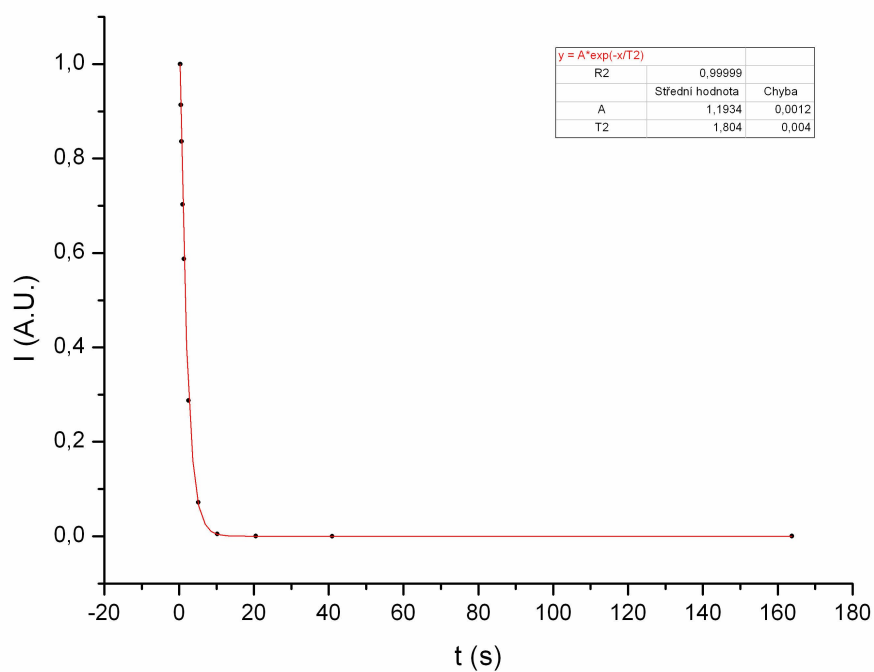
Graf 47: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery na časové odstavě pulzů pro 10 % vzorek H_2O - vzorek z vzorek z 2. etapy.



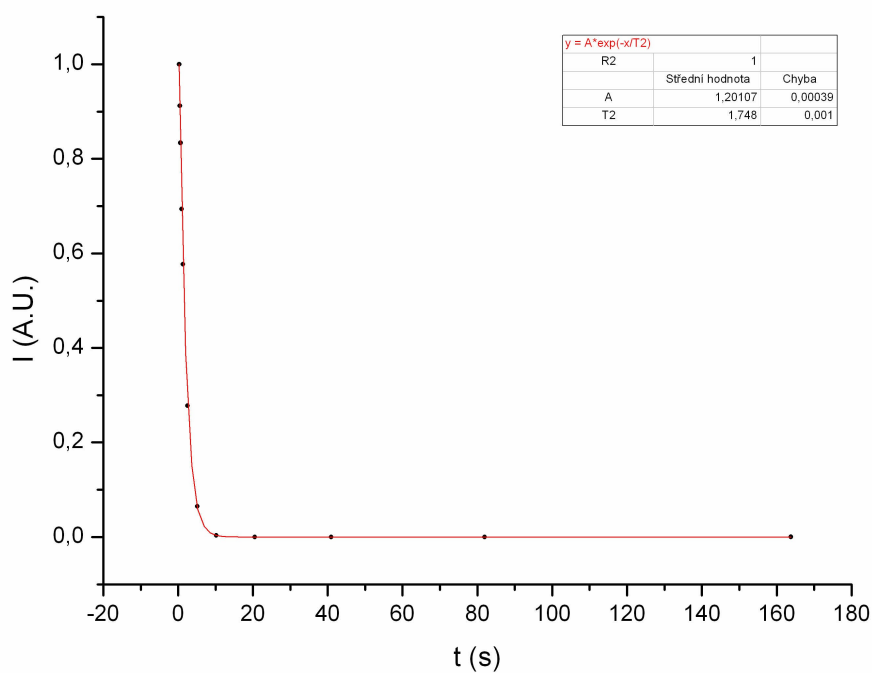
Graf 48: Závislost integrální intenzity signálu ^1H inversion recovery na časové odstavě pulzů pro 0,2 % vzorek H_2O - vzorek vzorek z 2. etapy.



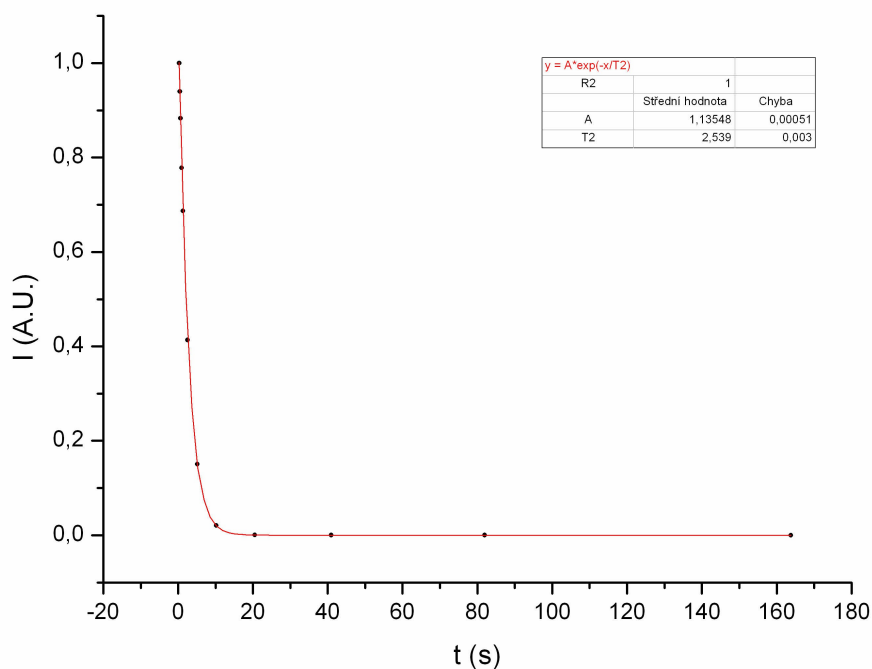
Graf 49: Závislost integrální intenzity signálu ^1H CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro vzorek deionizované vody.



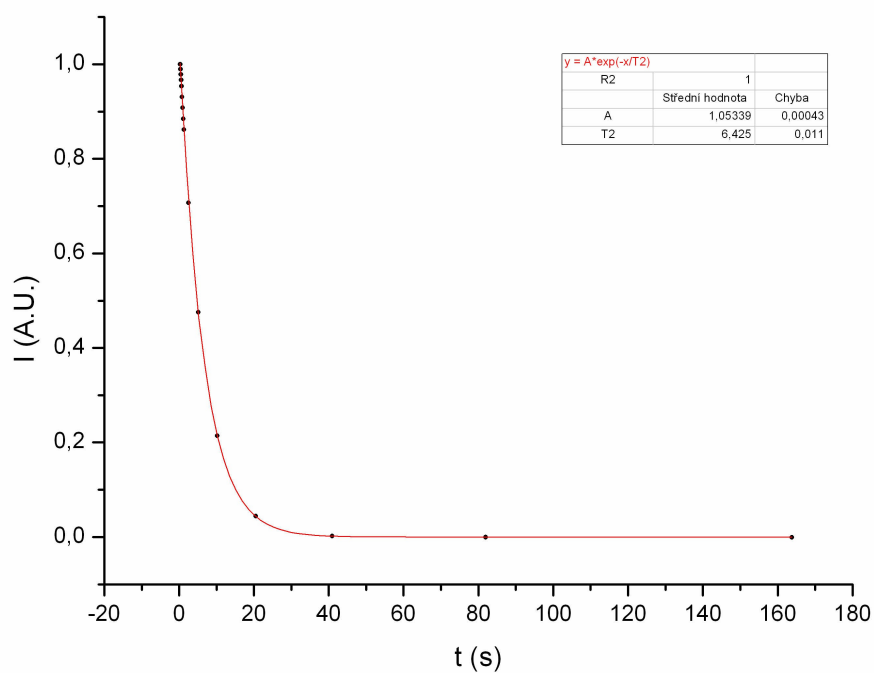
Graf 50: Závislost integrální intenzity signálu ^1H CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 80 % vzorek H_2O .



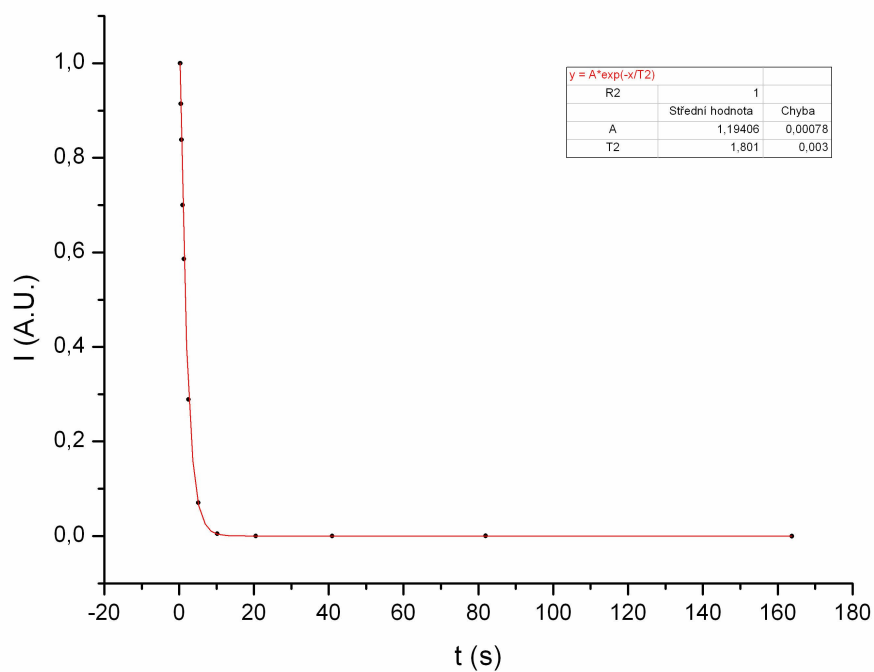
Graf 51: Závislost integrální intenzity signálu ^1H CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 50 % vzorek H_2O .



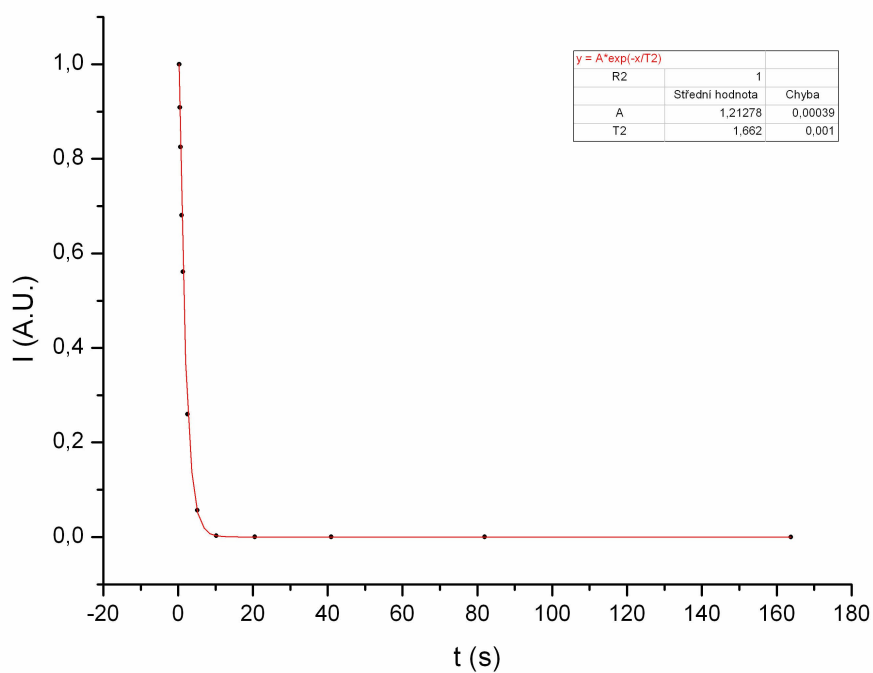
Graf 52: Závislost integrální intenzity signálu ^1H CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 20 % vzorek H_2O .



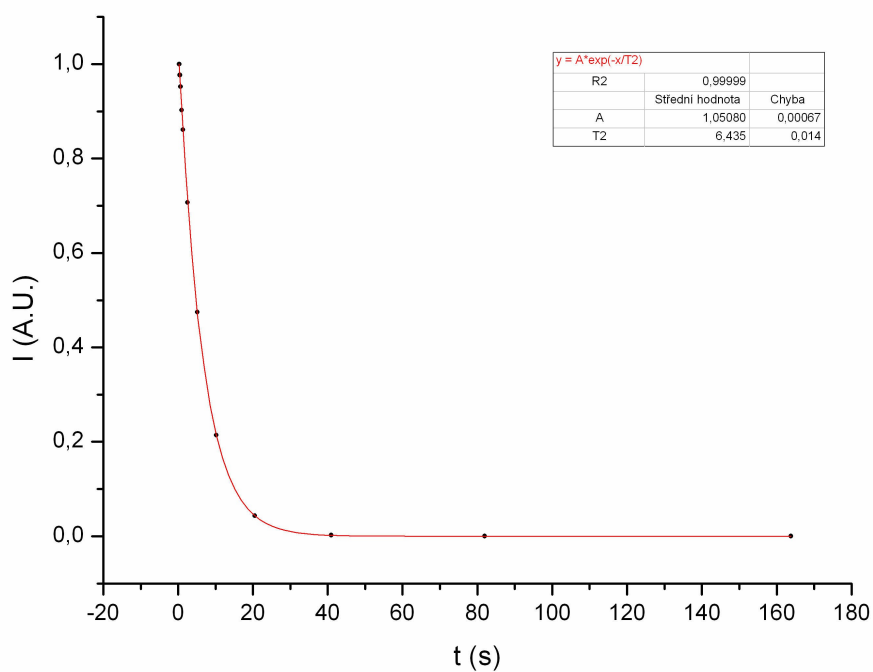
Graf 53: Závislost integrální intenzity signálu ^1H CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 0,2 % vzorek H_2O .



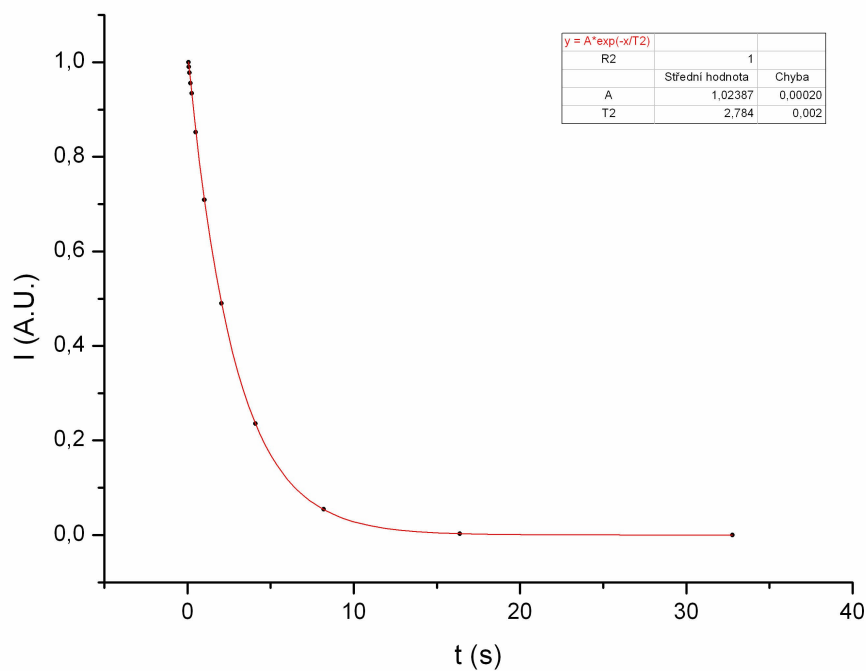
Graf 54: Závislost integrální intenzity signálu ^1H CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 90 % vzorek H_2O - vzorek z 2.etapy.



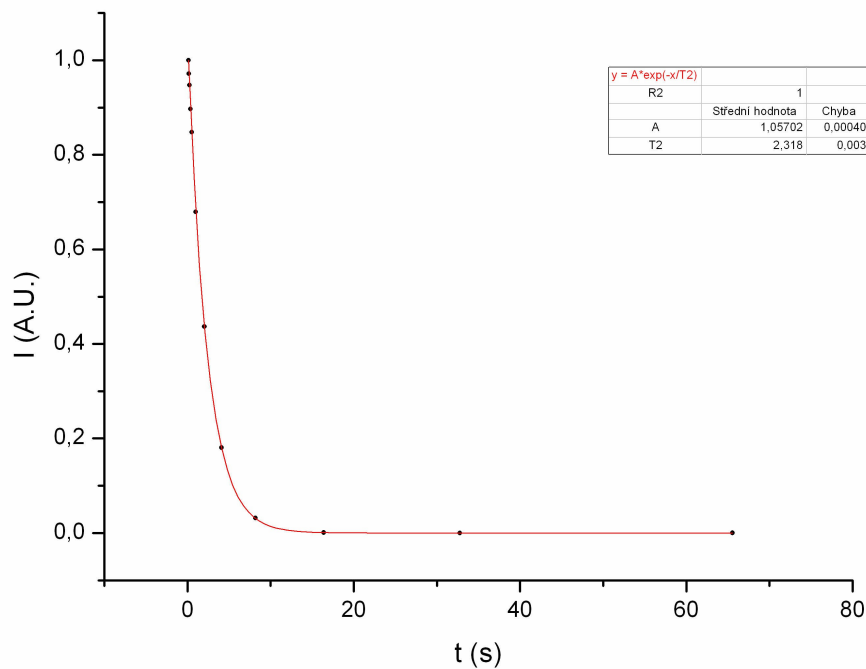
Graf 55: Závislost integrální intenzity signálu ^1H CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 66,7 % vzorek H_2O - vzorek z 2.etapy.



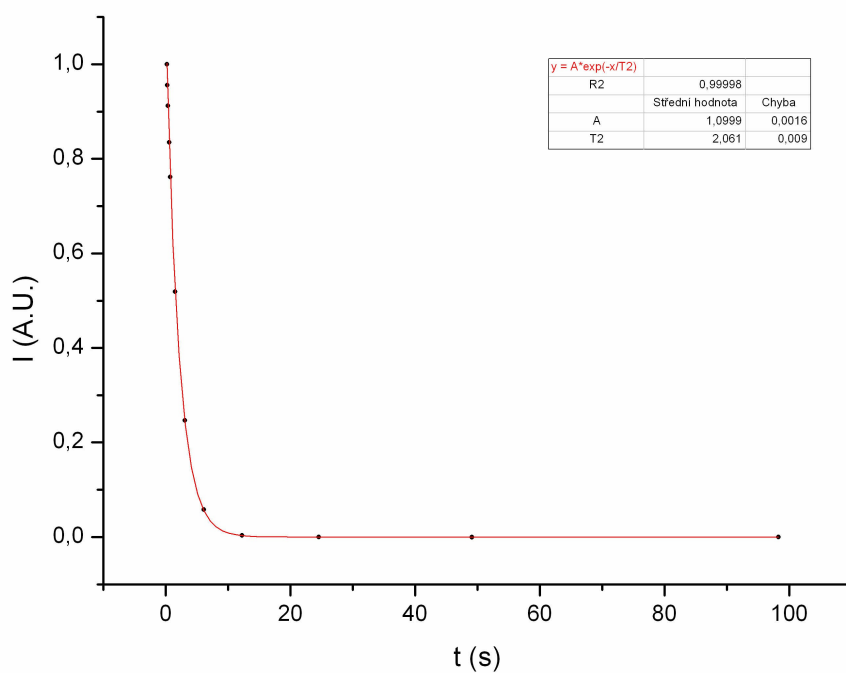
Graf 56: Závislost integrální intenzity signálu ^1H CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 10 % vzorek H_2O - vzorek z 2.etapy.



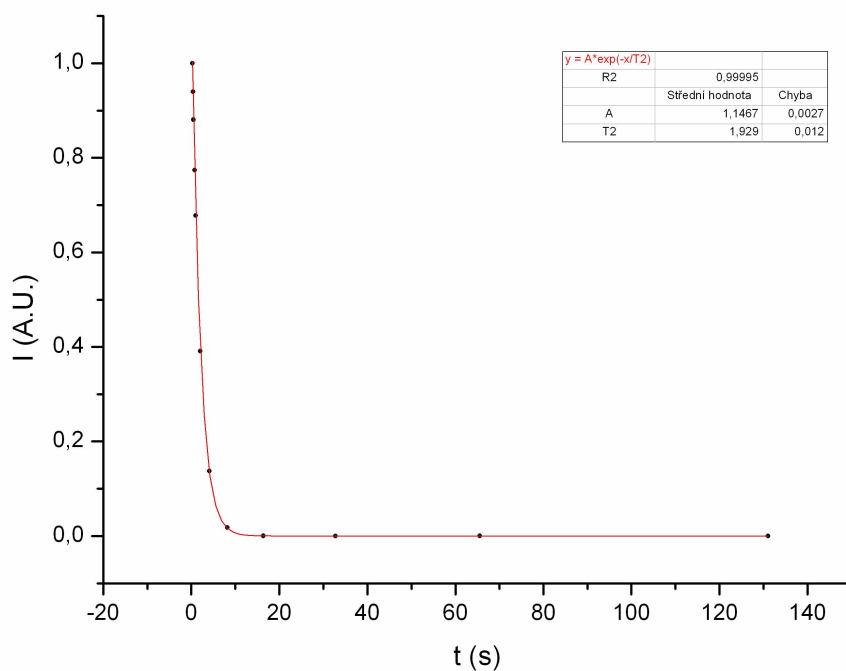
Graf 57: Závislost integrální intenzity signálu ^1H CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 80 % vzorek H_2O , $t_{\text{echo}}=0,002$ s.



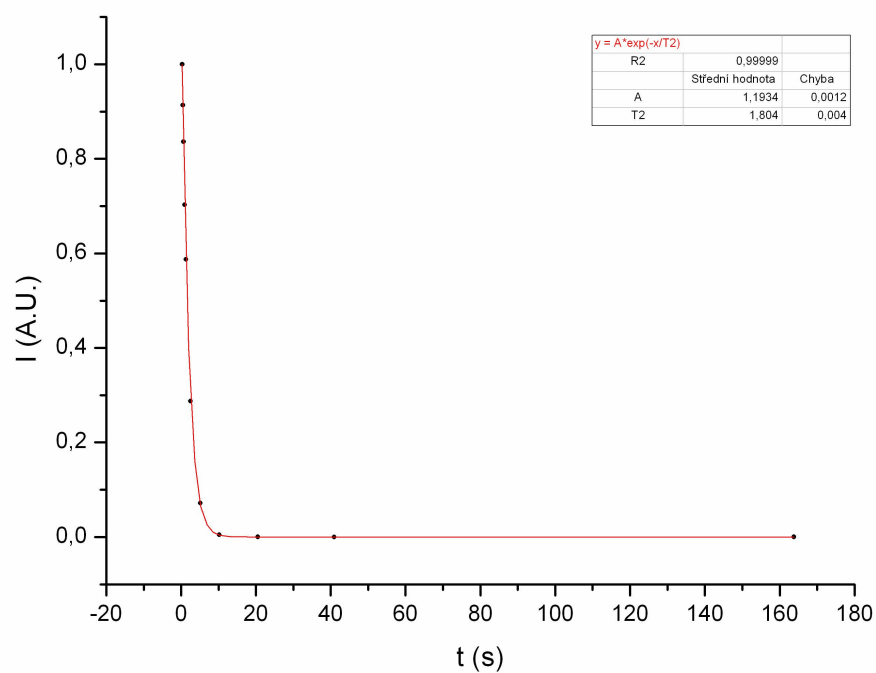
Graf 58: Závislost integrální intenzity signálu ^1H CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 80 % vzorek H_2O , $t_{\text{echo}}=0,004$ s.



Graf 59: Závislost integrální intenzity signálu ^1H CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 80 % vzorek H_2O , $t_{\text{echo}}=0,006$ s.

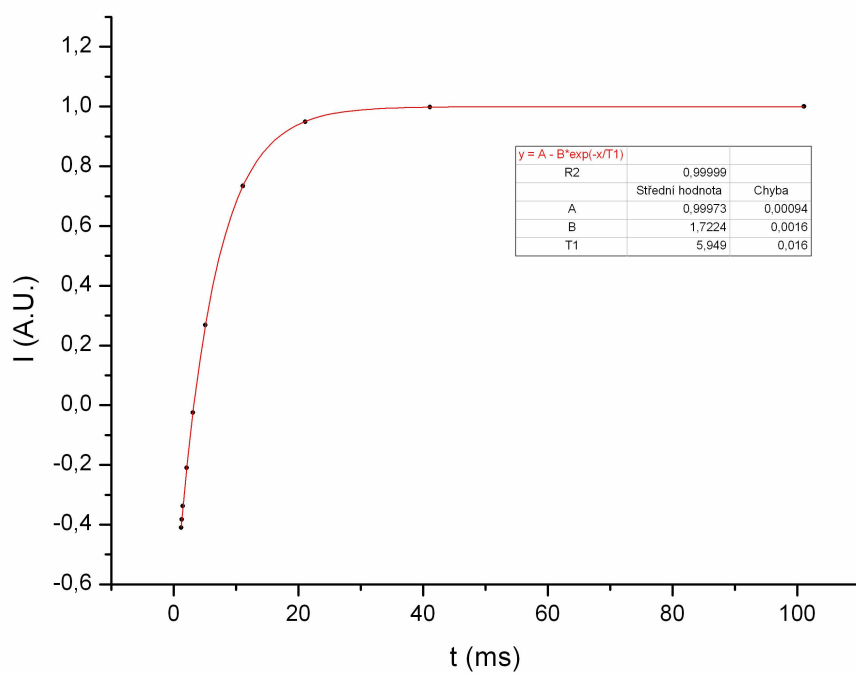


Graf 60: Závislost integrální intenzity signálu ^1H CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 80 % vzorek H_2O , $t_{\text{echo}}=0,008$ s.

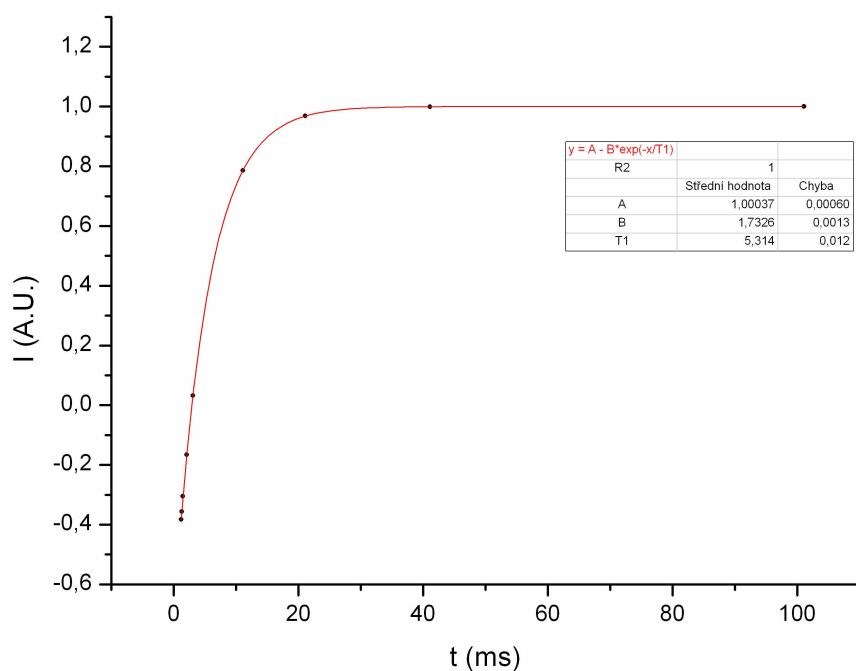


Graf 61: Závislost integrální intenzity signálu ^1H CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 80 % vzorek H_2O , $t_{\text{echo}}=0,010$ s.

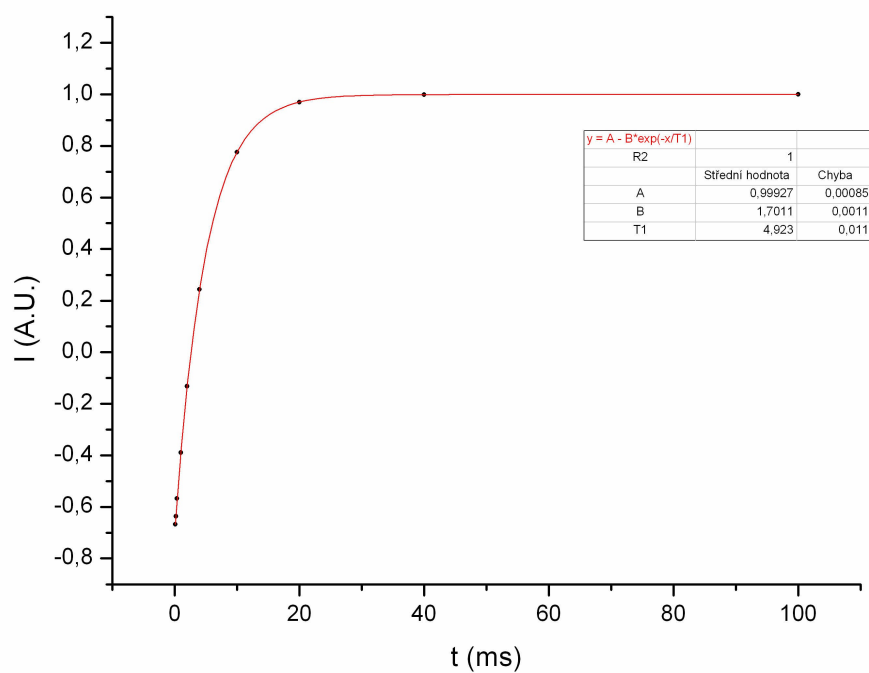
II.III. Grafy ke kapitole 4.3.



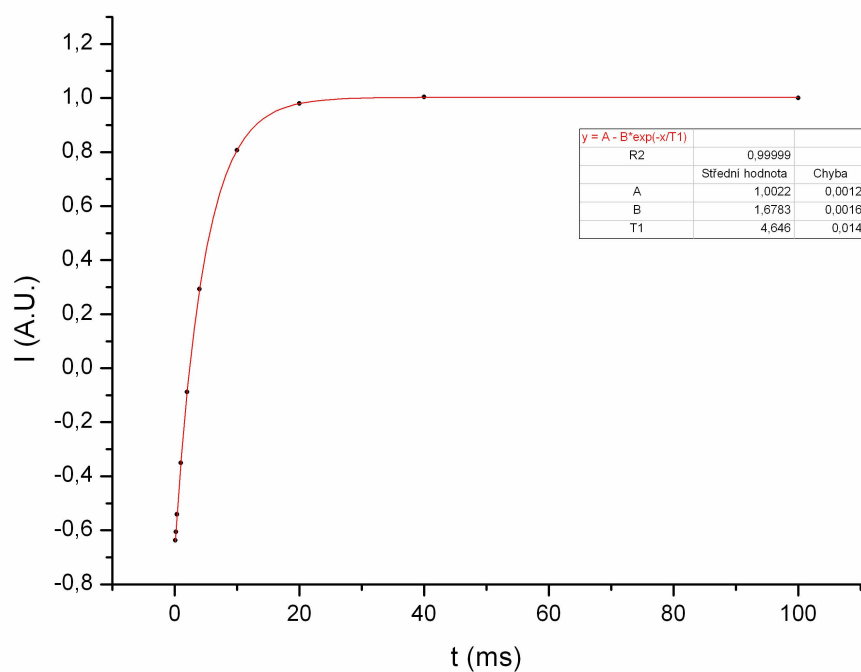
Graf 62: Závislost integrální intenzity signálu ^{17}O inversion recovery na časové odstupě pulsů pro vzorek deionizované vody.



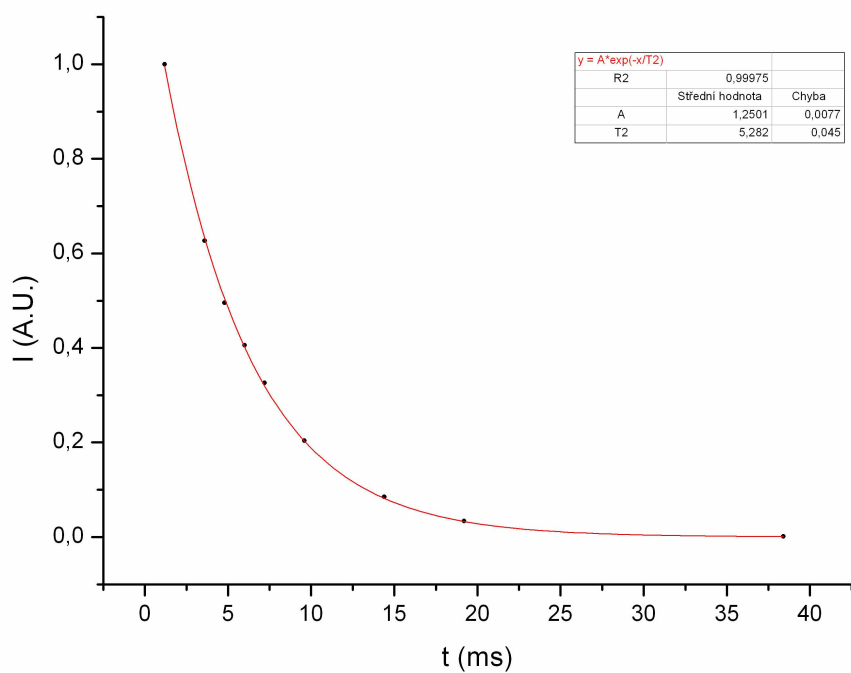
Graf 63: Závislost integrální intenzity signálu ^{17}O inversion recovery na časové odstupě pulsů pro 50 % vzorek H_2O .



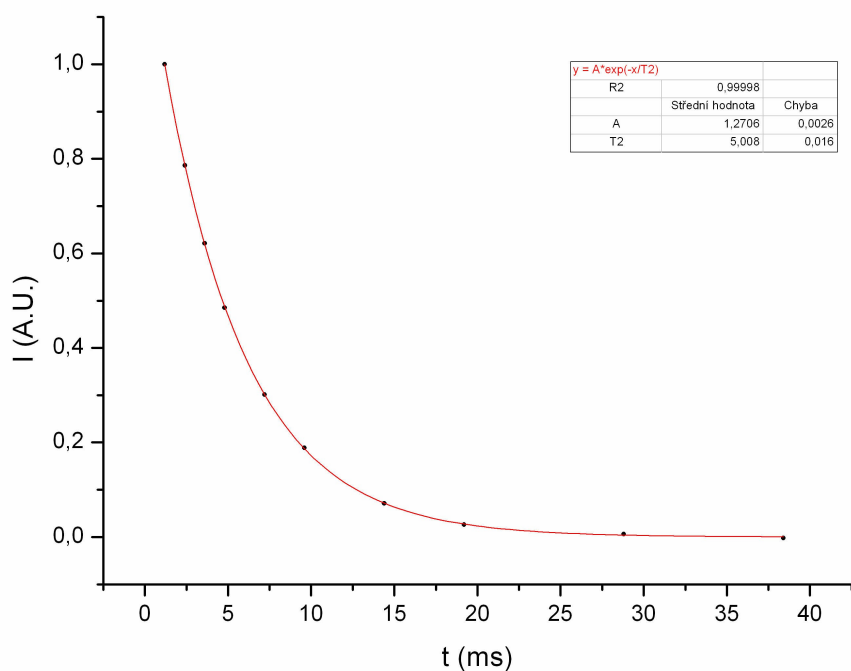
Graf 64: Závislost integrální intenzity signálu ^{17}O inversion recovery na časové odstupě pulsů pro 20 % vzorek H_2O .



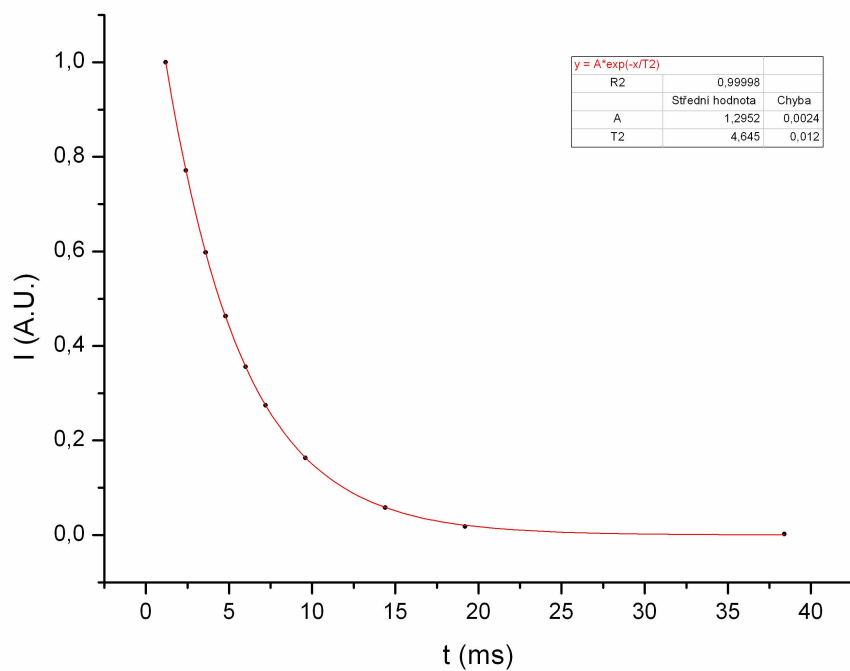
Graf 65: Závislost integrální intenzity signálu ^{17}O inversion recovery na časové odstupě pulsů pro 0,2 % vzorek H_2O .



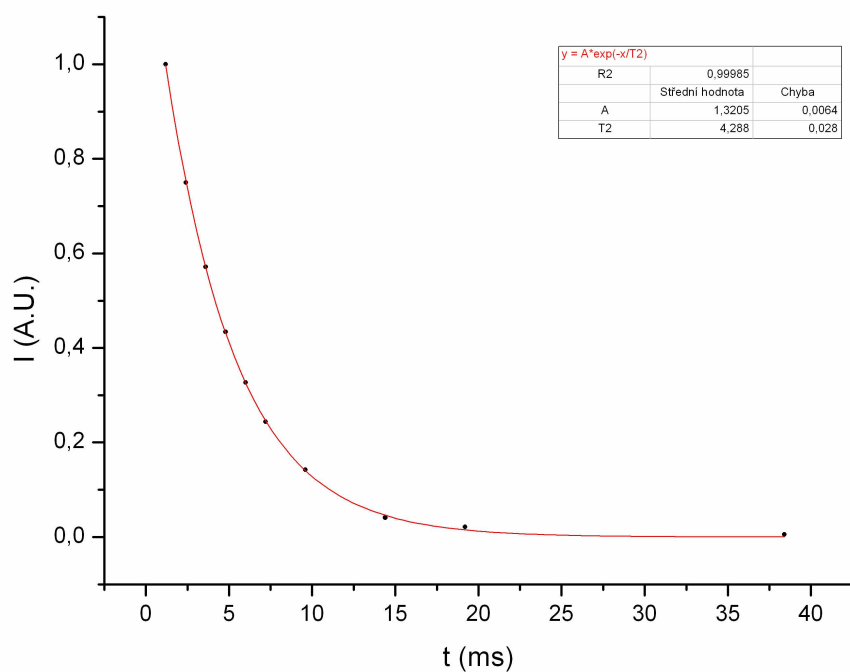
Graf 66: Závislost integrální intenzity signálu ^{17}O CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 80 % vzorek H_2O .



Graf 67: Závislost integrální intenzity signálu ^{17}O CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 50 % vzorek H_2O .

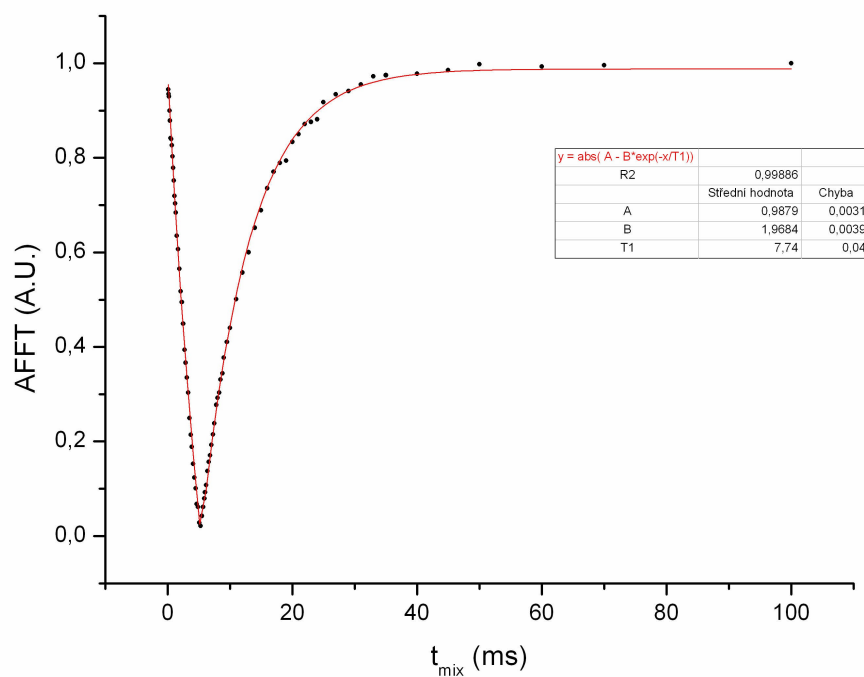


Graf 68: Závislost integrální intenzity signálu ^{17}O CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 20 % vzorek H_2O .

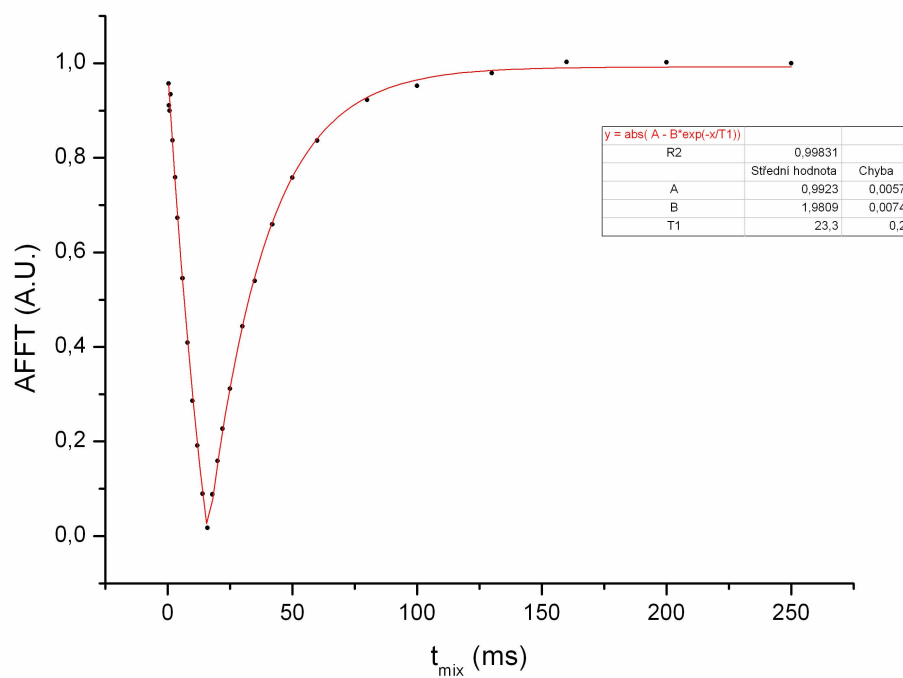


Graf 69: Závislost integrální intenzity signálu ^{17}O CPMG na ($t = t_{\text{echo}} \cdot \text{počet } \pi\text{-pulsů}$) pro 0,2 % vzorek H_2O

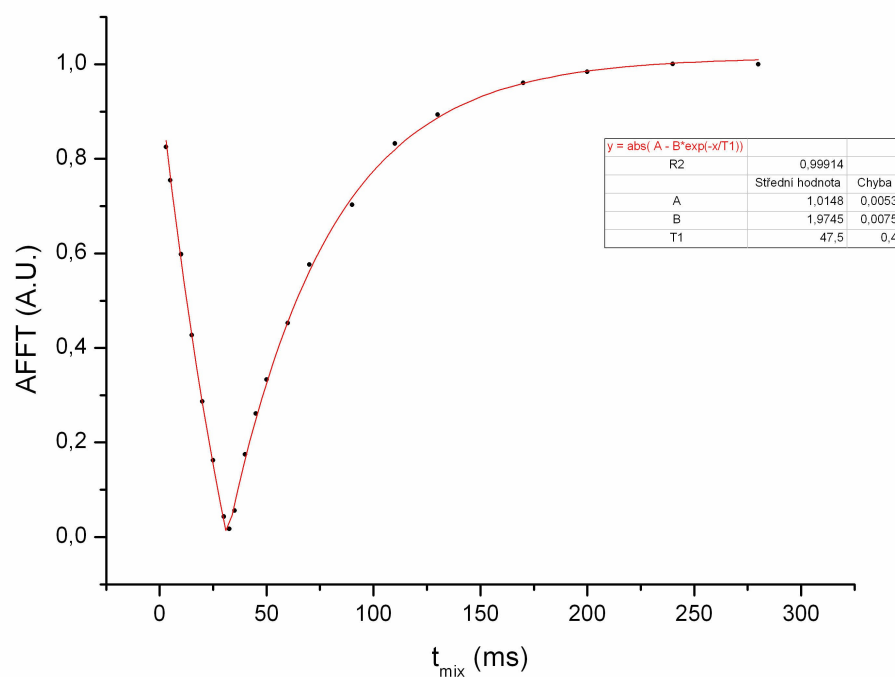
II.IV. Grafy ke kapitole 4.4.



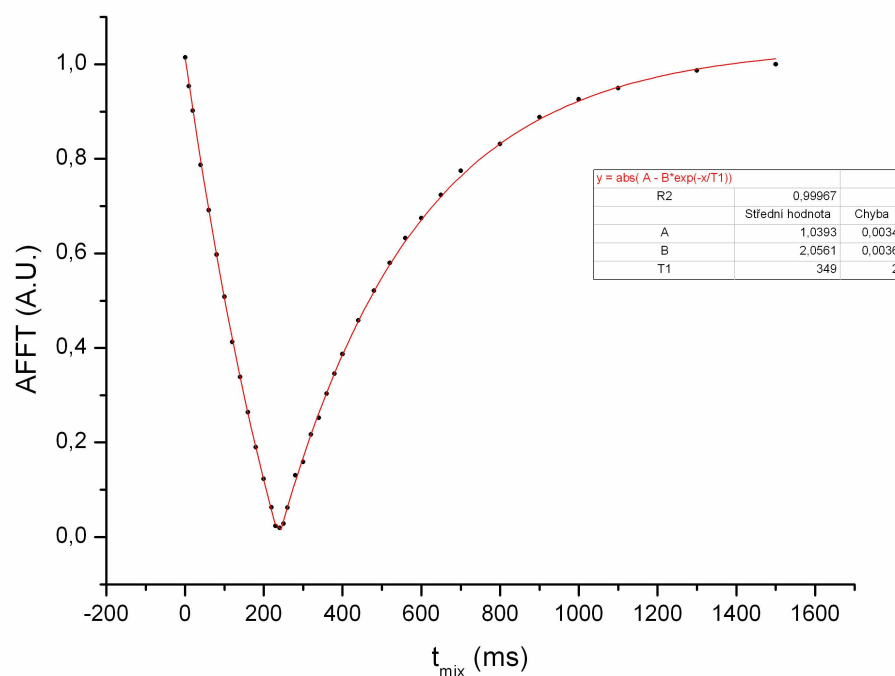
Graf 70: Závislost intenzity signálu inversion recovery na časovém odstupu pulsů pro vzorek 0,125M CuSO₄.



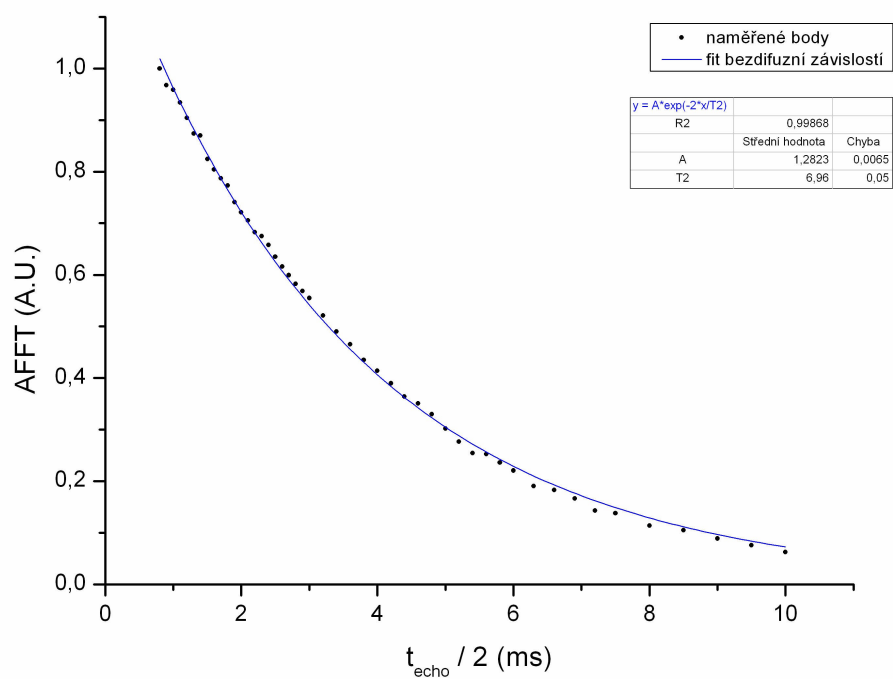
Graf 71: Závislost intenzity signálu inversion recovery na časovém odstupu pulsů pro vzorek 0,0625M CuSO₄.



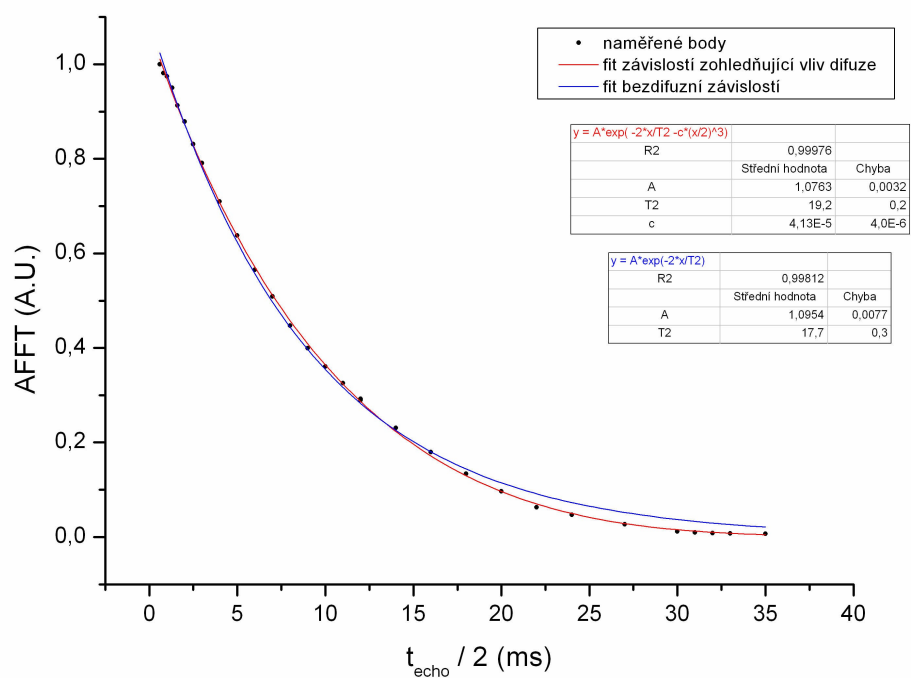
Graf 72: Závislost intenzity signálu inversion recovery na časovém odstupu pulsů pro vzorek 0,03125M CuSO_4 .



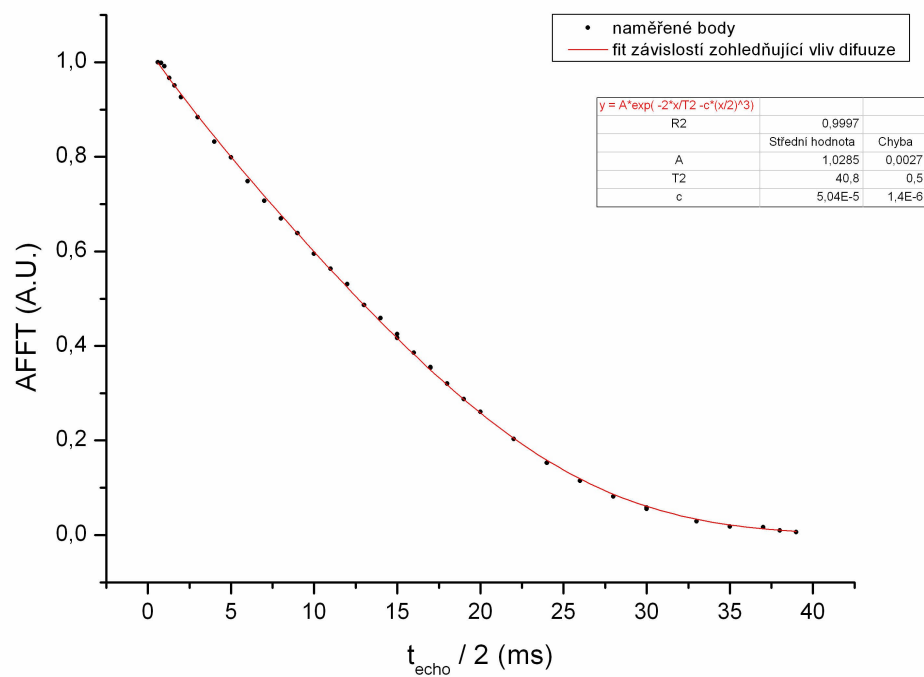
Graf 73: Závislost intenzity signálu inversion recovery na časovém odstupu pulsů pro vzorek 0,003125M CuSO_4 .



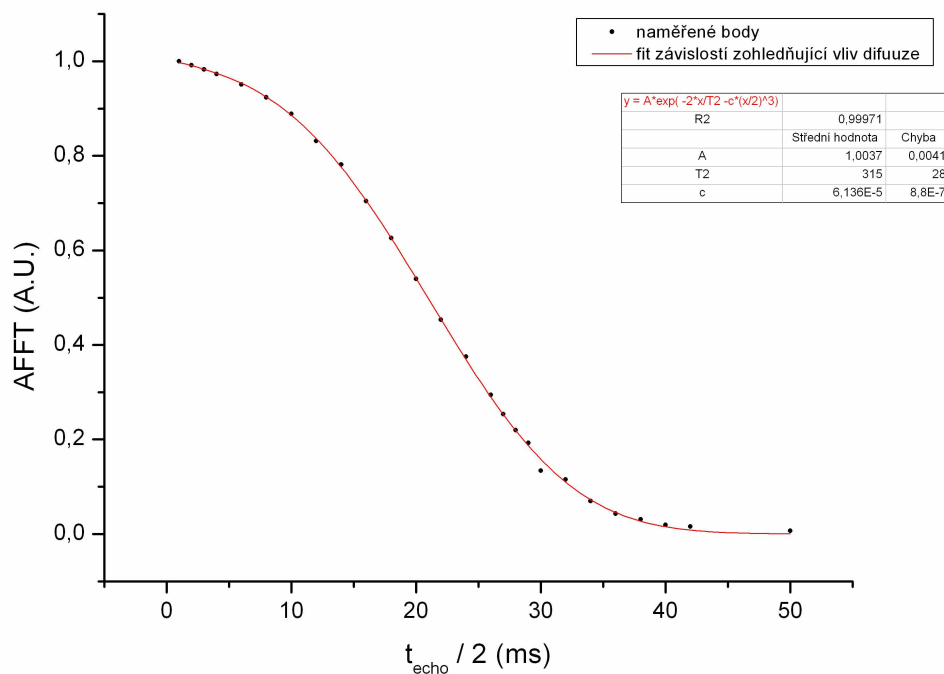
Graf 74: Závislost intenzity signálu spinového echa na ($t_{\text{echo}} / 2$) pro vzorek 0,125M CuSO_4 .



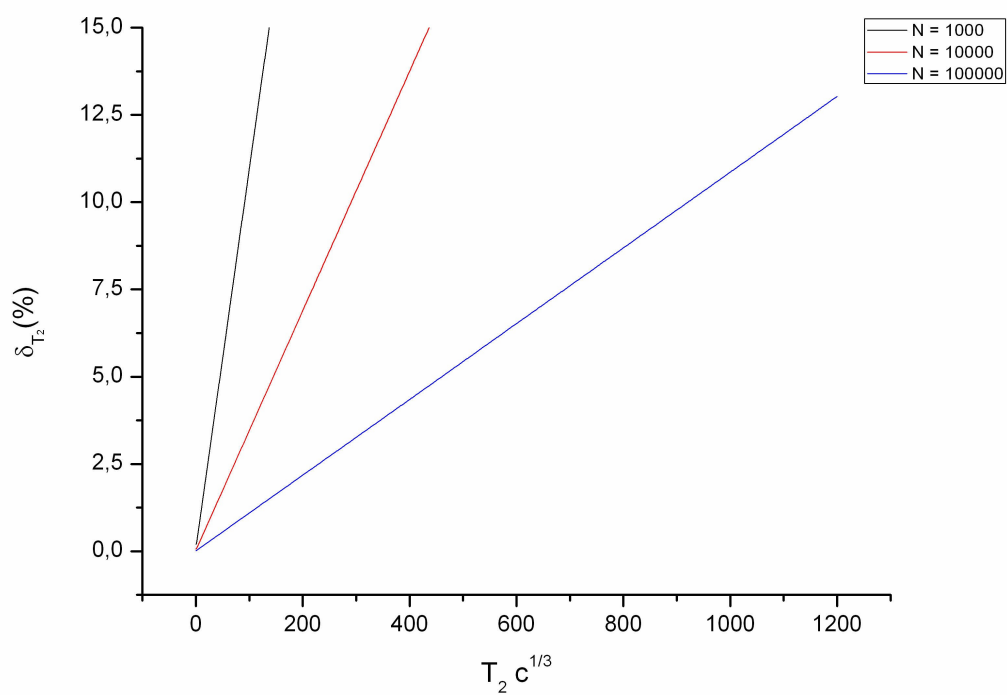
Graf 75: Závislost intenzity signálu spinového echa na ($t_{\text{echo}} / 2$) pro vzorek 0,0625M CuSO_4 .



Graf 76: Závislost intenzity signálu spinového echa na $(t_{\text{echo}} / 2)$ pro vzorek 0,03125M CuSO_4 .



Graf 77: Závislost intenzity signálu spinového echa na $(t_{\text{echo}} / 2)$ pro vzorek 0,003125M CuSO_4 .



Graf 78: Závislost relativní odchylky T_2 na součinu $T_2 c^{1/3}$ pro $A=1$ A.U. , $\sigma_y=0,006$ A.U. a pro optimální k .