Univerzita Karlova v Praze Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Jan Matoušek

Spin-mřížková a spin-spinová relaxace NMR jader ¹H v deuterovaném etanolu a butanolu dotovaném TEMPO radikálem

Katedra fyziky nízkých teplot

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

Studijní program: fyzika

Studijní obor: obecná fyzika

Praha, 2011

Rád bych poděkoval prof. RNDr. Jiřímu Englichovi, DrSc. za jeho trpělivost a podporu při vedení mé bakalářské práce, doc. RNDr. Janu Langovi, PhD. za jeho cenné rady a dalším členům oddělení radiofrekvenční spektroskopie KFNT za pomoc při obsluze měřících přístrojů.

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, 26. 5. 2011

Jan Matoušek

Název práce: Spin-mřížková a spin-spinová relaxace NMR jader ¹H v deuterovaném etanolu a butanolu dotovaném TEMPO radikálem Autor: Jan Matoušek Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot Vedoucí bakalářské práce: Prof. RNDr. Jiří Englich, DrSc., Katedra fyziky nízkých teplot

Abstrakt: Práce se zabývá studiem deuterovaného etanolu a butanolu (ethyl-D5 alkohol a butyl-D9 alkohol) s malým množstvím (0 až 1,5% hmotnosti) rozpuštěného stabilního volného radikálu TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl) metodami NMR. Tento systém má využití v polarizovaných terčích pro vysokoenergetické experimenty. Byla naměřena lineární závislost spin-mřížkové a spin-spinové relaxační rychlosti vodíkového jádra z OH skupiny alkoholu na koncentraci radikálu a klesající závislost relaxačních rychlostí na teplotě (v rozsahu 250-298K). Byl zjištěn poměr T_{1}/T_{2} přibližně od 1,3 do 2, což je interpretováno jako vliv kontaktní interakce prostřednictvím vodíkové vazby alkoholu a radikálu. Byla zjištěna lineární závislost rezonanční frekvence vodíkového jádra z OH skupiny na koncentraci radikálu, přičemž sklon přímky nezávisel na teplotě. Na základě této závislosti byla odhadnuta konstanta hyperjemné interakce mezi vodíkovým jádrem a volným elektronem radikálu kolem 8·10⁻²⁸J. Bylo zjištěno, že doba života vodíkových vazeb mezi alkoholem a radikálem je v řádu 10⁻¹¹s, nebo delší.

Klíčová slova: NMR, relaxace, deuterovaný etanol a butanol, radikál TEMPO

Title: Spin-lattice and spin-spin NMR relaxation of ¹H nuclei in deuterated etanol and butanol doped by TEMPO radical **Author:** Jan Matoušek **Department:** Department of low temperature physics **Supervisor:** Prof. RNDr. Jiří Englich, DrSc., Department of low temperature physics

Abstract: The thesis deals with study of deuterated ethanol and butanol (ethyl-D5 alcohol, butyl-D9 alcohol) with a small amount (0 to 1.5% weight) of dissolved stable free radical TEMPO by methods of NMR. This system is used in polarized targets for high energy experiments. The linear dependence of spin-lattice and spin-spin relaxation rate of hydrogen nuclei from OH group of an alcohol on the radical concentration and dependence of the relaxation rates decreasing with temperature (in range from 250 to 298K) were obtained. The T_I/T_2 ratio from 1.3 to 2.0 was calculated. This was interpreted as an effect of a contact interaction via hydrogen bond between alcohol and radical molecules. The linear dependence of the dependence line didn't change with temperature. Using this dependence the hyperfine constant of the interaction between hydrogen nucleus and the free electron of the radical was estimated approximately $8 \cdot 10^{-28}$ J. It was found out that the lifetime of the hydrogen bonds between alcohol and radical molecules are about 10^{-11} s or longer.

Keywords: NMR, relaxation, deuterated ethanol and butanol, TEMPO radical

Obsah

Kapitola 1 Úvod1
1.1 Motivace
1.2 Cíl práce
1.3 Členění práce
Kapitola 2 Teorie
2.1 Princip jaderné magnetické rezonance
2.1.1 Jaderný spin a jaderný magnetický moment
2.1.2 Chování magnetického dipólu ve statickém magnetickém poli4
2.1.3 Vliv harmonicky proměnného pole6
2.1.4 Časový vývoj střední hodnoty magnetického momentu7
2.2 Základy fenomenologické teorie
2.2.1 Magnetický dipól ve statickém magnetickém poli v klasickém pojetí8
2.2.2 Vliv harmonicky proměnného pole v klasickém pojetí9
2.2.3 Magnetizace, Blochovy rovnice
2.3 Pulzní experiment NMR11
2.3.1 Signál volné precese
2.3.2 Měření relaxační doby T ₁ 11
2.3.3 Měření relaxační doby T ₂ 12
2.4 Teorie relaxací14
2.4.1 Dipól-dipólová interakce
2.4.2 Spektrum náhodného pohybu v kapalině16
2.4.3 Spin-mřížková interakce17
2.4.4 Spin-mřížková relaxace v roztoku s paramagnetickými ionty
2.4.5 Vliv dipól-dipólové interakce na spin-spinovou relaxační dobu v roztoku s paramagnetickými ionty
2.4.6 Hyperjemná interakce
2.4.7 Spin-mřížková a spin-spinová relaxace v systému alkohol-radikál TEMPO23
2.5 Model tvorby komplexů alkohol-TEMPO25
Kapitola 3 Zkoumané vzorky29
3.1 Etanol
3.2 Butanol

3.3 Radikál TEMPO	
3.4 Parametry zkoumaného systému	
Kapitola 4 Experimentální výsledky	
4.1 Parametry experimentů	
4.1.1 Nastavení spektrometrů	
4.1.2. Odhad chyby měření	
4.2 ¹ H spektrum etanolu a butanolu	
4.3 Závislost relaxačních rychlostí na koncentraci radikálu TEMPO	
4.4 Závislost relaxačních rychlostí na teplotě	
4.5 Porovnání R_2 se šířkou čáry	
4.6 Posuv frekvence OH protonu	
Kapitola 5 Interpretace experimentálních výsledků	51
5.2 Odhad hmotnostního zlomku p_k	51
5.3 Odhad hodnoty konstanty hyperjemné interakce	
5.4 Odhad korelační doby τ_{1h}	54
5.5 Odhad korelační doby τ_{lc}	
Závěr	57
Literatura	59
Přílohy	61
A. Relaxační doby naměřené na 200MHz spektrometru	61
B. Relaxační doby naměřené na 500MHz spektrometru	
C. Frekvenční posuv	

Kapitola 1 Úvod

1.1 Motivace

Mikroskopická struktura látek v kapalném skupenství je velmi složitá. Molekuly se v kapalině přibližují na poměrně malé vzdálenosti, ale současně jsou v neustávajícím pohybu. Velkého významu nabývají intermolekulární interakce, které mohu vést k vytváření složitých struktur s krátkou dobou života, které ovšem výrazně ovlivňují makroskopické vlastnosti látky. Zejména se jedná o vodíkové vazby, kterým je například přisuzován zásadní vliv na fyzikální vlastnosti vody [1]. Dalším příkladem je van der Waalsova vazba.

Obě zmíněné interakce hrají významnou úlohu také uvnitř molekul, kdy určují energetickou výhodnost různých konformací. Vodíková vazba je například určující pro sekundární, terciální a kvartérní strukturu proteinů.

Díky tomu, že se jedná o slabší interakce, než jsou kovalentní a iontové vazby, které určují stavbu molekul, mají jimi vytvářené struktury dynamický charakter. Dochází k jejich neustálému vytváření a zániku vlivem tepelného pohybu.

Nukleární magnetická rezonance (NMR) je silným nástrojem pro studium těchto interakcí. Spektroskopie NMR podává informace o struktuře látek a současně umožňuje pozorovat dynamiku procesů na velké časové škále. Pomalé procesy můžou být studovány pomocí série měření. Pomocí měření jaderných relaxací je možné studovat rychlé procesy až do řádu pikosekund.

Tato práce se zabývá systémem alkoholu (etanolu nebo butanolu) a malého množství stabilního volného radikálu TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl). Jedná se o reálný systém, protože alkoholy v pevné fázi s vysokým stupněm spinové polarizace vodíkových nebo deuteriových jader se používají v částicové fyzice jako terčový materiál při studiu spinově závislých procesů při vysokoenergetických srážkách. Volné radikály, jako je TEMPO, se do terčových materiálů přidávají [2].

Stabilní volné radikály disponují elektronem s nevykompenzovaným spinem, který může interagovat s jadernými spiny. Tato interakce může mít charakter dipól-dipólový, nebo, je-li vytvořena vodíková vazba, také kontaktní.

Tato interakce může na jednu stranu působit jako efektivní relaxační mechanismus, tedy urychlovat dosažení energetické rovnováhy mezi systémem jaderných spinů a látkou, na druhou stranu elektronové spiny radikálů je možné využít v procesu dynamické polarizace vodíkových jader alkoholu. Tento proces umožňuje dosáhnout vysokého stupně spinové polarizace, potřebného pro polarizované terče [2,3].

Systém etanol-TEMPO v kapalné fázi byl zkoumán na Katedře fyziky nízkých teplot MFF UK. Prof. Štěpánková a její spolupracovníci publikovali v r. 2006 článek [3], kde potvrdili, že relaxace vodíkových jader ¹H na hydroxylové skupině etanolu má odlišný charakter, než relaxace ostatních jader v molekule. Zatímco u ostatních jader vodíku a u jader uhlíku ¹³C probíhá relaxace prostřednictvím dipól-dipolární interakce a je poháněna difusí, u

vodíkového jádra z OH skupiny je relaxace urychlena přítomností vodíkové vazby s radikálem a kromě dipól-dipólové interakce se může projevit i Fermiho kontaktní interakce.

1.2 Cíl práce

Cílem této práce je především navázat na práci [3] naměřením spin-spinových relaxačních dob a porovnáním výsledků pro dva různé alkoholy a přitom se seznámit s metodami spektroskopie NMR, zejména s využitím měření relaxací ke studiu dynamických procesů v kapalné fázi.

Měření bylo prováděno na deuterovaných vzorcích, což umožnilo zaměřit se výhradně na interakci vodíku z hydroxylové skupiny alkoholu s radikálem TEMPO. Pomocí porovnání spin-mřížkové a spin-spinové relaxační doby měla být potvrzena existence vodíkových vazeb a odhadnuta jejich doba života.

Kromě již dříve studovaného etanolu byl použit i butanol, aby bylo možné porovnat podobné systémy s odlišnou viskozitou.

1.3 Členění práce

Teoretický úvod začíná objasněním základů jaderného magnetismu a nastíněním fenomenologického a kvantového přístupu k popisu jevu NMR. Dále jsou popsány použité pulzní sekvence pro měření relaxačních dob. Text pokračuje teorií relaxací podle Bloembergena, Purcella a Pounda a její aplikací na roztok s paramagnetickou příměsí. Na závěr teoretické části je navržen jednoduchý model kinetiky tvorby a zániku komplexů alkohol-TEMPO.

Experimentální část popisuje výsledky měření spin-mřížkové (T_1) a spin-spinové (T_2) relaxační doby a rezonanční frekvence jader ¹H z hydroxylové skupiny etanolu a butanolu v závislosti na koncentraci radikálu TEMPO. Koncentrace se pohybovala od 0 do 1,5% hmotnosti směsi. Měření bylo provedeno při třech teplotách 250, 278 a 298K.

K měření byl použit spektrometr Bruker Avance s rezonanční frekvencí jader ¹H 500MHz, na některých místech práce jsou výsledky srovnány s doplňkovými měřeními na 200MHz spektrometru.

Na závěr je diskutována koncentrační a teplotní závislost, je navržena interpretace rozdílu spin-mřížkové a spin-spinové relaxační doby a možné přiřazení relaxačních příspěvků k relaxačním mechanismům.

Kapitola 2 Teorie

2.1 Princip jaderné magnetické rezonance

Z kvantové mechaniky je známo, že částice s daným magnetickým momentem, vložená do statického magnetického pole se může nacházet jen v diskrétních stacionárních stavech, charakterizovaných orientací vůči tomuto poli. Soubor těchto stavů se nazývá Zeemanův multiplet. Přidáním časově proměnného magnetického pole o vhodné frekvenci je možné indukovat přechody mezi stavy Zeemanova multipletu. Tento jev se nazývá magnetickou rezonancí.

V následujícím textu budou vysvětleny základní principy metody magnetické rezonance a používané názvosloví, související s touto prací. Text této podkapitoly, stejně jako podkapitoly 2.2 vychází z publikace [4].

2.1.1 Jaderný spin a jaderný magnetický moment

Atomové jádro je charakterizováno především svojí hmotností a atomovým číslem. Další důležitou veličinou je vlastní moment hybnosti jádra *I*, nazývaný obvykle jaderný spin. Je dán vektorovým součtem orbitálních momentů a spinů jednotlivých nukleonů. Na rozdíl od případu elektronu v atomovém obalu nelze se současnou znalostí struktury jádra tyto příspěvky spočítat a jaderný spin je nutno určovat experimentálně.

Jaderný spin je podřízen kvantově mechanickým pravidlům pro moment hybnosti. Jeho velikost je určena hodnotou kvantového čísla *I*.

$$|\boldsymbol{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)} \tag{2.1.1}$$

Kvantové číslo I může nabývat pouze polocelých hodnot 0, 1/2, 1, 3/2, 2...

Hodnota z-ové složky momentu hybnosti je určena magnetickým kvantovým číslem m_i .

$$I_z = \hbar m_I \tag{2.1.2}$$

Magnetické kvantové číslo m_I může nabývat pouze hodnot -I, -I+1, ..., I-1, I. Celkem tedy může mít 2I+1 hodnot.

Bylo experimentálně zjištěno, že jádra se sudým počtem neutronů i protonů (tzv. sudo-sudá jádra) mají nulový spin. Jádra s lichým hmotovým číslem mají spin poločíselný a některá licho-lichá jádra mají spin celočíselný.

Často používaná v magnetické rezonanci jsou jádra ¹H a ¹³C, obě se spinem I = 1/2. Celočíselný spin má například jádro deuteria (značeno ²H, nebo D), pro které I = 1.

S nenulovým spinem je svázaný nenulový magnetický dipólový moment. Magnetický dipólový momentu jádra μ_I a jaderný spin dává do souvislosti veličina, označovaná jako gyromagnetický poměr γ . Je konstantou, charakteristickou pro dané jádro v daném stavu a může nabývat kladných i záporných hodnot.

$$\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{I}} = \boldsymbol{\gamma} \boldsymbol{I} \tag{2.1.3}$$

Z rovnic (2.1.2) a (2.1.3) plyne vztah pro maximální hodnotu z-ové komponenty magnetického momentu, která bývá často označována stručně jako jaderný magnetický moment

$$\mu_{lz}^{max} = \gamma \hbar I \tag{2.1.4}$$

Analogicky Bohrovu magnetonu pro elektron definujeme jaderný magneton μ_N .

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,0505 \cdot 10^{-27} \text{J} \text{ T}^{-1}$$
(2.1.5)

Kde e je elementární náboj a m_p je hmotnost protonu.

Jaderný magnetický moment můžeme také vyjádřit pomocí tzv. jaderného g-faktoru, jehož význam je zřejmý z následující rovnice

$$|\boldsymbol{\mu}_I| = g \mu_B I \tag{2.1.6}$$

2.1.2 Chování magnetického dipólu ve statickém magnetickém poli

Při vložení částice s dipólovým magnetickým momentem μ do vnějšího magnetického pole B_0 nastává interakce, jejíž hamiltonián má tvar:

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}_{\mathbf{0}} \tag{2.1.7}$$

Zvolíme-li, jak je obvyklé, osu z ve směru vektoru magnetické indukce B_0 , výraz (2.1.7) se s pomocí (2.1.2) a (2.1.3) zjednoduší.

$$\mathcal{H} = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar B_0 m_I \tag{2.1.8}$$

Dostaneme 2I+1 stacionárních stavů s vlastními energiemi E_m , které tvoří tzv. Zeemanův multiplet (Obr. 2.1.1). Energetické hladiny multipletu jsou ekvidistantní.



Obr. 2.1.1: Orientace magnetického momentu a Zeemanův multiplet pro I = 3/2Vlastní funkce hamiltoniánu \mathcal{H} jsou tedy charakterizovány kvantovými čísly m_I . Částice ve stacionárním stavu se tedy vyznačuje ostrou hodnotou z-ové složky impulsu, respektive

magnetického momentu. Zmíněné vlastní funkce označíme s použitím braketové symboliky jako $|m_l\rangle$. Obecné řešení Schrödingerovy rovnice $|\Psi(t)\rangle$ pak můžeme napsat jako:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{m_I=-I}^{+I} c_{m_I} |m_I\rangle \exp\left(-\frac{iE_{m_I}}{\hbar}t\right)$$
(2.1.9)

Kde c_{ml} jsou obecně komplexní koeficienty. Je zajímavé se podívat, jak vypadá x-ová a yová složka magnetického momentu μ_x , μ_y . Je zřejmé, že nemohou mít ostré hodnoty. Můžeme ovšem zkoumat jejich střední hodnoty. Například pro x-ovou složku:

$$\langle \mu_{x} \rangle = \gamma \left\langle \Psi(t) | I_{x} | \Psi(t) \right\rangle = \gamma \int \Psi^{*}(\boldsymbol{x}, t) I_{x} \Psi(\boldsymbol{x}, t) d^{3}\boldsymbol{x}$$
(2.1.10)

Dosazením z rovnice (2.1.9) dostaneme

$$\langle \mu_x \rangle = \sum_{m_I = -I}^{+I} \gamma \, c_{m_I}^* \, c_{m_I} \, \langle m'_I | I_x | m_I \rangle \, \exp\left(-i \frac{E'_{m_I} - E_{m_I}}{\hbar} t\right) \tag{2.1.11}$$

Operátor I_x lze vyjádřit jako součet tzv. snižovacích a zvyšovacích operátorů I_z , I_z , známých z teorie kvantování momentu hybnosti. Tyto operátory jsou definované jako $I_z = I_x - iI_y$ a $I_z = I_x + iI_y$ a jejich působením na $|m_l\rangle$, vlastní funkci operátoru I_z , dochází ke snížení nebo zvýšení magnetického kvantového čísla m_l o 1.

Protože v operátoru I_x máme součet zvyšovacího a snižovacího operátoru, dostaneme jeho působením na stav $|m_l\rangle$ kombinaci stavů $|m_l -1\rangle$ a $|m_l +1\rangle$. Díky ortogonalitě pak bude maticový element v rovnici (2.1.11) nenulový jen v případě, že platí $m_l = m_l \pm 1$.

Výraz (2.1.11) se tedy zjednoduší a dostaneme zajímavý výsledek:

$$\langle \mu_x \rangle = \gamma \left(c_{m_I'}^* c_{m_I'-1} \exp\left(i\frac{\Delta E}{\hbar}t\right) + c_{m_I'}^* c_{m_{I'}+1} \exp\left(-i\frac{\Delta E}{\hbar}t\right) \right)$$
(2.1.12)

Kde jsme zavedli ΔE jako rozdíl energií sousedních hladin Zeemanova multipletu. Tvar rovnice nás přirozeně vede k tomu, vyjádřit energii jako $\Delta E = \hbar \omega_0$. Zavádíme tím úhlovou frekvenci ω_0 , kterou nazýváme Larmorovou frekvencí, nebo též frekvencí Larmorovy precese.

Střední hodnota x-ové složky magnetického momentu má tedy tvar harmonických oscilací o Larmorově frekvenci. Pro y-ovou složku je řešení analogické.

2.1.3 Vliv harmonicky proměnného pole

Uvažujme komplikovanější situaci – ke statickému poli B_{θ} přidejme časově proměnné pole B_I konstantní amplitudy, jehož vektor rotuje s úhlovou rychlostí ω v rovině x, y. Celkové pole je tedy po složkách:

$$\boldsymbol{B} = (B_1 \cos \omega t; B_1 \sin \omega t; B_0)$$
(2.1.13)

Hamiltonián interakce magnetického momentu μ s polem *B* můžeme rozložit na členy \mathcal{H}_0 a \mathcal{H}_1 . První popisuje interakci s polem B_0 a je dán rovnicí (2.1.8). Druhý popisuje interakci s polem B_1 a má tvar

$$\mathcal{H}_{1}(t) = -\gamma B_{1} \left(I_{x} \cos \omega t + I_{y} \sin \omega t \right) = -\frac{1}{2} B_{1} \gamma \left(I_{-} e^{i\omega t} + I_{+} e^{-i\omega t} \right)$$
(2.1.14)

Je-li pole $B_1 \ll B_0$, můžeme hamiltonián \mathcal{H}_1 považovat za malou poruchu v porovnání s \mathcal{H}_0 a úlohu řešit pomocí časově závislého poruchového počtu. V této metodě předpokládáme, že vlastní stavy $|m_I\rangle$ neporušeného hamiltoniánu \mathcal{H}_0 dobře popisují systém i po přidání malé poruchy. Ta se projeví jen tím, že může vyvolávat přechody mezi těmito vlastními stavy. Pravděpodobnost přechodu mezi stavy s kvantovými čísly m_I a m_I je úměrná čtverci maticového elementu poruchy, vyjádřeného v reprezentaci vlastních stavů neporušeného hamiltoniánu.

$$P_{m_I \to m_I} \approx |\langle m_I' | \mathcal{H}_1 | m_I \rangle|^2 \tag{2.1.15}$$

Podobně jako v případě rovnice (2.1.11) jsou maticové elementy nenulové jen, je-li splněno $m_{I} = m_{I} \pm 1$. Přechody jsou tedy možné jen mezi sousedními hladinami Zeemanova multipletu.

Protože elementy $\langle m_l \mid \mathcal{H}_1 \mid m_l \rangle$ jsou symetrické, je pravděpodobnost přechodu na vyšší a nižší hladinu stejná.

Při přechodech dochází k vyzáření nebo absorpci kvanta energie elektromagnetického pole o velikosti rozdílu hladin Zeemanova multipletu $\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_0$, kde ω_0 je dříve zmíněná Larmorova frekvence. Dostáváme pro ni podmínku

$$\omega_0 = |\gamma| B_0 \tag{2.1.16}$$

Tento vztah udává podmínku pro frekvenci pole B_I , nutnou pro vybuzení přechodů. Vidíme, že popisovaný jev má charakter rezonance. Malá porucha o vhodné frekvenci může vyvolat velkou odezvu.

2.1.4 Časový vývoj střední hodnoty magnetického momentu

Derivací rovnice (2.1.10) podle času dostaneme díky explicitní nezávislosti I_x na čase:

$$\frac{d}{dt}\langle\mu_{x}\rangle = \gamma \int \frac{\partial\Psi^{*}}{\partial t} I_{x}\Psi d^{3}x + \gamma \int\Psi^{*}I_{x}\frac{\partial\Psi}{\partial t}d^{3}x \qquad (2.1.17)$$

Dosazením za derivaci \varPsi z časově závislé Schrödingerovy rovnice

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \mathcal{H}\Psi = \gamma I_z B_0 \Psi \tag{2.1.18}$$

a jejího komplexního sdružení můžeme pokračovat ve výpočtu:

$$\frac{d}{dt}\langle\mu_x\rangle = \frac{i}{\hbar}\gamma^2 B_0 \int \Psi^* (I_z I_x - I_x I_z) \Psi d^3 \mathbf{x} = \gamma B_0 \langle\mu_y\rangle = \gamma (\langle\mu\rangle \times \mathbf{B_0})_x \qquad (2.1.19)$$

Použili jsme komutační relace $[I_z, I_x] = -i\hbar I_y$. Opakováním postupu pro zbývající složky dostaneme rovnici ve vektorovém tvaru:

$$\frac{d\langle \boldsymbol{\mu} \rangle}{dt} = \gamma(\langle \boldsymbol{\mu} \rangle \times \boldsymbol{B}_0) \tag{2.1.20}$$

2.2 Základy fenomenologické teorie

2.2.1 Magnetický dipól ve statickém magnetickém poli v klasickém pojetí

K problému částice s magnetickým momentem μ v magnetickém poli B_{θ} lze přistupovat i zcela klasicky. Na základě druhé impulsové věty a rovnosti $\mu = \gamma I$ (2.1.3) dostaneme rovnici pro časový vývoj magnetického momentu:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma(\boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B}_0) \tag{2.2.1}$$

Tato rovnice je shodná s kvantově mechanicky odvozenou rovnicí (2.1.20) pro střední hodnoty magnetického momentu. Vidíme, že klasická mechanika nám může dát o chování systému cenné informace. Když uvážíme, že problematika kolem spinů a chování momentu hybnosti na mikroškále obecně je kvantová už ze své podstaty, je tento fakt poměrně překvapivý.

Vidíme, že částice se chová gyroskopicky. Změna magnetického momentu je vždy kolmá na jeho současnou orientaci i na pole B_{θ} .

Je výhodné přejít do soustavy souřadné S', rotující s konstantní úhlovou rychlostí ω kolem osy z. Vztah (2.2.1) přetransformujeme způsobem obvyklým pro vektory. Laboratorní soustavu souřadnou značíme S a derivace vzhledem k soustavám odlišujeme indexy.

$$\left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}\right)_{S'} = \left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}\right)_{S} - \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\mu} = \gamma \left(\boldsymbol{\mu} \times \left(\boldsymbol{B} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}\right)\right) = \gamma \left(\boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B}_{ef}\right)$$
(2.2.2)

Částice se tedy chová tak, jako by na ni působilo efektivní magnetické pole B_{ef} .

Je zřejmé, že lze zvolit ω tak, aby bylo $B_{ef} = 0$ a tedy magnetický moment byl v soustavě S´ nehybný. Tuto význačnou úhlovou rychlost označíme ω_{θ} a nazýváme ji Larmorova frekvence. Toto označení je korektní, neboť pro její velikost zjevně platí stejná podmínka, jako v předchozí podkapitole:

$$\boldsymbol{\omega}_{\mathbf{0}} = -\gamma \boldsymbol{B}_{\mathbf{0}} \tag{2.2.3}$$

Předpokládáme-li, že magnetický moment svírá úhel θ s osou z, okamžitě vidíme, že v laboratorní soustavě koná vektor μ precesní pohyb, tzv. Larmorovu precesi, s frekvencí ω_{θ} .

Opět vidíme vztah mezi klasickým a kvantovým popisem. Precese je jakousi obdobou vztahu (2.1.12). Úhel θ se zachovává – dostáváme obdobu stacionárních řešení. V klasickém případě může ale úhel θ nabývat libovolných hodnot, zatímco v kvantové mechanice může nabývat pouze 2I + 1 hodnot.

2.2.2 Vliv harmonicky proměnného pole v klasickém pojetí

Podobně jako v podkapitole 2.1.3 necháme na systém působit navíc slabé harmonické pole B_1 s frekvencí ω , kruhově polarizované v rovině x, y.

V soustavě souřadné S['], rotující s úhlovou rychlostí ω kolem osy *z* a natočenou tak, aby stále platilo $B_I \parallel x'$, bude mít efektivní pole, působící na magnetický moment tvar

$$\boldsymbol{B}_{ef} = \left(B_1; \ 0; B_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right) \tag{2.2.4}$$

Vidíme, že B_{ef} je časově neproměnné. Zavedením vhodné soustavy souřadné byl problém převeden na již vyřešený případ.

Magnetický moment preceduje v soustavě S´ kolem B_{ef} s Larmorovu frekvencí $\omega_{\theta} = -\gamma B_{ef}$. V laboratorní soustavě koná tedy složitý pohyb, precesi, doplněnou nutací.

Bude-li frekvence pole B_I rovna Larmorově frekvenci ve statickém poli B_0 , redukuje se efektivní pole na hodnotu $B_{ef} = B_I$. Magnetický moment pak preceduje klem osy x´ s úhlovou frekvencí ω_0 ´ = γB_I . Lze tedy pomocí malého pole o vhodné frekvenci měnit úhel precese θ . Tento stav odpovídá dříve popsanému stavu magnetické rezonance.

Necháme-li pole B_1 působit po krátký časový úsek τ , úhel precese se změní o

$$\Delta \theta = \gamma B_1 \tau \tag{2.2.5}$$

Tato vlastnost se využívá v pulzních metodách NMR. Pulsy, pro něž je $\theta = \pi/2$, π atd. se nazývají $\pi/2$, π pulsy, případně 90°, 180° pulsy.

2.2.3 Magnetizace, Blochovy rovnice

V reálném experimentu nestudujeme jednu částici, ale obrovský soubor jaderných spinů. Definujeme proto makroskopickou veličinu, magnetizaci M, jako součet magnetických momentů, připadajících na jednotku objemu.

Fenomenologické rovnice pro magnetizaci zformuloval F. Bloch.

Je zřejmé, že rovnice musí obsahovat člen z rovnice (2.2.1), aby se zohlednilo gyroskopické chování částice. To ovšem k popisu problému nepostačuje. V praktických případech nemůžeme zanedbat interakce mezi částicemi, ani s ostatními stupni volnosti v látce.

Po vybuzení systému spinů $\pi/2$ pulsem dojde po čase k ustavení tepelné rovnováhy mezi systémem spinů a mřížkou (mřížkou se v terminologii NMR rozumí ostatní stupně volnosti v látce). V případě spinů ve statickém poli B_0 a pro kladný gyromagnetický poměr bude zřejmě rovnovážná hodnota magnetizace M_0 orientována ve směru pole B_0 , tedy ve směru osy z, pokud se držíme konvenční orientace souřadných os.

Vyjdeme z předpokladu, že proces ustavení rovnováhy má relaxační charakter. Zavádíme dvě obecně různé relaxační doby. Pro složku magnetizace rovnoběžnou s magnetickým polem zavádíme tzv. podélnou relaxační dobu T_1 , pro zbylé dvě složky tzv. příčnou relaxační dobu T_2 .

Kombinací rovnic typu (2.2.1) a relaxačních členů získáme Blochovy rovnice.

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

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

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z - \frac{M_x - M_0}{T_1}$$
(2.2.6)

Platnost Blochových rovnic závisí na tom, zda je možné považovat magnetizaci za součet jednotlivých magnetických momentů, které se vyvíjejí nezávisle. Platí tedy pro systémy s navzájem slabě interagujícími spiny. Takové přiblížení je většinou možné v kapalinách. V pevných látkách často nastává situace, že je nutné se na systém spinů dívat jako na provázaný celek. Řešení je potom možné s pomocí pokročilých kvantově mechanických přístupů, jako je teorie matice hustoty.

O použitelnosti popsané fenomenologické teorie v praxi se v [4] píše: "Experiment ukazuje velmi dobrou použitelnost Bochových rovnic pro popis jaderné magnetické rezonance v kapalinách. V pevných látkách je však otázka jejich platnosti značně složitá."

2.2.4 Chemické stínění v kapalinách

Měříme-li jadernou magnetickou rezonanci v látce, magnetické pole v místě jader není stejné, jako makroskopické homogenní pole B_0 , které je buzeno magnetem spektrometru. Místo toho na jádra působí lokální magnetické pole B_{loc} . Hodnota tohoto pole je závislá na chemickém okolí jádra. Proto i rezonanční frekvence jádra je závislá na chemických vazbách.

Platí, že lokální pole jsou úměrná vnějšímu poli B_{θ} [4]. Rezonanční podmínku můžeme pak psát ve tvaru

$$\omega = \gamma B_0 (1 + \sigma) \tag{2.2.7}$$

Konstanta σ se nazývá stínící konstantou. Je závislá na parametrech jádra a na způsobu chemické vazby v molekule.

Jiný přístup k popsání tohoto jevu je zavedení chemického posuvu δ_{jk} . Definujeme jej jako poměr rozdílu lokálních polí na studovaných jádrech a na jádrech zvoleného standardu k celkové velikosti lokálního pole na jádrech standardu

$$\delta_{jk} = \frac{\sigma_k - \sigma_j}{1 + \sigma_j} \tag{2.2.8}$$

Typickým, často užívaným standardem je tetramethylsilan (TMS).

Chemické stínění se často udává v jednotkách 10^{-6} , pro které se používá označení ppm (z anglického parts per million).

2.3 Pulzní experiment NMR

Významnou skupinou metod jaderné magnetické rezonance jsou pulzní experimenty. Uspořádání takového experimentu je následující: Vzorek s jadernými spiny je umístěn do konstantního, homogenního magnetického pole B_0 . Na krátký časový úsek (výrazně kratší, než relaxační doby T_1 , T_2) je na vzorek pomocí radiofrekvenční cívky aplikováno střídavé pole B_1 v rovině kolmé na B_0 . Během tohoto krátkého pulsu je možné zanedbat relaxační procesy. Systém spinů se vyvíjí podle rovnice (2.2.5). Pulsy, pro něž se magnetizace otočí o úhel $\theta = \pi/2$, π atd. se nazývají $\pi/2$, π pulsy, případně 90°, 180° pulsy.

V delších časových intervalech mezi jednotlivými pulsy se naopak systém vyvíjí pod vlivem statického pole B_0 a je podroben relaxaci.

2.3.1 Signál volné precese

Aplikujeme-li na popsaný systém $\pi/2$ puls, výsledkem bude po jeho skončení magnetizace sklopená do roviny kolmé na B_0 . Jaderné spiny precedují v této rovině s Larmorovou frekvencí a takto vyvolané proměnné magnetické pole může být detekováno, k čemuž se zpravidla používá stejná cívka, jako pro generování proměnného pole B_1 . Získaný signál se nazývá signálem volné precese, neboli FID (z anglického free induction decay).

Intenzita signálu je úměrná průmětu magnetizace do roviny kolmé na B_0 . Tento průmět se zkracuje exponenciálně s relaxační dobou T_2^* , která je kratší, než relaxační doba T_2 . Příčinou rozdílu je v reálném experimentu nedokonalá homogenita pole B_0 , která působí rozfázování spinů.

2.3.2 Měření relaxační doby T₁

Pro měření spin-mřížkové relaxační doby T_1 byla použita pulzní sekvence Inversion recovery. Sestává z π pulsu a $\pi/2$ pulsu, aplikovaného po čase τ .

Po aplikaci prvního pulsu je magnetizace otočena podle (2.2.5) o 180°, složka kolmá k poli B_{θ} je tedy nulová a nepozorujeme žádný signál. Podélná složka relaxuje podle Blochových rovnic (2.2.6) v závislosti na čase *t* exponenciálně s relaxační dobou T_{l} :

$$M_z = M_0 \left[-1 + 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]$$
(2.3.1)

Kde M_0 je počáteční rovnovážná hodnota magnetizace. Tento vztah platí pro ideální případ, ve skutečném experimentu nebývá konstanta před exponenciálou přesně rovna dvěma, zejména kvůli obtížím s nastavením správné délky π pulsu.. Reálný vztah, který se používá pro fitování T_1 je

$$M_z = A + B \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \tag{2.3.2}$$

Druhý puls sklopí dosud nezrelaxovanou magnetizaci do roviny kolmé k poli B_{θ} . Po něm tedy pozorujeme signál volné precese, jehož intenzita je úměrná $M_z(\tau)$.

Naměřené intenzity pro různé hodnoty τ proložíme závislostí (2.3.2) (optimalizujeme hodnoty parametrů *A*, *B*) a získáme tak spin-mřížkovou relaxační dobu.



Obrázek 2.3.1: Pulzní sekvence Inversion Recovery

2.3.3 Měření relaxační doby T₂

Pro měření spin-spinové relaxační doby byla použita pulzní sekvence spinového echa, respektive její varianta CPMG, určená k potlačení vlivu difuse v kapalině.

Spinové echo vznikne po aplikaci dvou pulsů. První je $\pi/2$ puls, který vyvolá signál volné precese (FID). Kdyby bylo magnetické pole B_0 zcela homogenní, klesala by velikost příčné magnetizace M_x (a tedy i amplituda signálu FID) podle Blochových rovnic (2.2.6) exponenciálně s časem *t* s relaxační dobou T_2 :

$$M_x = M_0 \, \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \tag{2.3.3}$$

Nedokonalá homogenita pole způsobí rozdíly v Larmorových frekvencích jednotlivých spinů a tedy jejich rozfázování. Magnetizace se tak utlumí mnohem rychleji.

Aplikace π pulsu po čase τ způsobí otočení spinů o 180°. Díky tomu se začne obnovovat koherence a po čase 2τ od prvního pulsu budou spiny opět ve fázi. Kolem tohoto času pozorujeme signál spinového echa, intenzita v čase 2τ odpovídá intenzitě, jakou bychom v tomto čase pozorovali s dokonale homogenním polem. Naměříme-li tedy echa pro více dob τ , můžeme použít rovnice (2.3.3) a stanovit spin-spinovou relaxační dobu.

Rovnice (2.3.3) ovšem platí v ideálním případě. Pro potřeby skutečného experimentu je třeba přidat ještě absolutní člen D, protože kvůli šumu nepůjde hodnota M_x v nekonečnu k nule. Rovnice pak má tvar

$$M_{\chi} = C \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) + D \tag{2.3.4}$$

Popsaný postup ale dobře nefunguje, mění-li se v průběhu experimentu (mezi prvním pulsem a echem) magnetické pole B_0 . Zfázování spinů v echu pak není dokonalé, což působí ztrátu intenzity signálu echa a tedy k naměření kratší T_2 , než ve skutečnosti je.

V praxi bývá pole B_{θ} sice velmi stabilní, ale ne úplně dokonale homogenní. V kapalném vzorku pak vlivem difuse dochází k přenášení jader do oblastí s jinou hodnotou B_{θ} .

K potlačení vlivu difuse se používá pulzní sekvence CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill podle jejích autorů). Spočívá ve volbě krátkého konstantního odstupu pulsů τ (v nastavení spektrometru se tento parametr označuje zpravidla D20). Místo prodlužování τ pak

zvyšujeme počet π-pulsů. Pro potlačení špatného nastavení délky pulsu, na které by jinak metoda byla velmi citlivá, se první $\pi/2$ puls aplikuje s fázi odpovídající otočení magnetizace kolem osy x a následující π pulsy s fází odpovídající otočení kolem osy y. Díky tomu se sice při špatném nastavení délky π pulsu magnetizace neotočí přesně o 180°, ale po každém druhém pulsu se chyba vykompenzuje. Je tedy potřeba používat sudé počty pulsů *n*. Pulzní sekvence CPMG je vykreslena na obrázku 2.3.2.



Obrázek 2.3.2: Pulzní sekvence CPMG

2.4 Teorie relaxací

Tato podkapitola vysvětluje původ relaxačních mechanismů v NMR a ukazuje, co se lze z relaxačního chování spinového systému dozvědět o mikrostruktuře látky.

V první části bude popsána dipól-dipólová interakce podle tzv. BPP teorie (podle autorů N. Bloembergena, E. M. Purcella a R. V. Pounda), publikované v článku [5], ze kterého tato práce čerpá. Článek byl psán s použitím jednotkové soustavy c.g.s. Některé převzaté vzorce v této práci byly ponechány v původním tvaru, pouze byly odlišeny označením cgs.

2.4.1 Dipól-dipólová interakce

Z procesů, které by mohly zprostředkovávat interakci spinového systému s okolím lze bezpečně vyloučit termální vyzařování (pravděpodobnost spontánní emise je mizivá). Pro většinu případů je možní zanedbat i přímou interakci s elektrickým polem, protože jádra mají v normálním stavu nulový elektrický dipólový moment a jádra se spinem 1/2 mají nulový i moment kvadrupólový.

V úvahu připadají pouze interakce magnetické. V látce k nim může docházet jednak mezi jadernými spiny navzájem, jednak mezi jadernými spiny a elektrony s nenulovým magnetickým dipólovým momentem. Tuto interakci nazýváme dipól-dipólová.

Uvažujme soustavu *N* gyromagnetických částic, pevně ukotvených v prostoru. Hamiltonián soustavy má tvar:

$$\mathcal{H} = \sum_{i} \gamma_{i} \hbar \mathbf{I}_{i} \cdot \mathbf{H}_{0} + \sum_{i} \gamma_{i} \hbar \mathbf{I}_{i} \cdot \left[\sum_{j} \gamma_{j} \hbar \left(\frac{\mathbf{I}_{j}}{r_{ij}^{3}} - \frac{3r_{ij}(r_{ij} \cdot \mathbf{I}_{j})}{r_{ij}^{5}} \right) \right]$$
(2.4.1, cgs)

Kde γ_i a I_i značí gyromagnetický poměr a moment hybnosti i-té částice a H_0 statické magnetické pole. Dále budeme předpokládat, že jde o soustavu identických jader a gyromagnetické poměry jednotlivých částic nebudeme rozlišovat.

Druhý člen ve výrazu na pravé straně rovnice (2.4.1) popisuje dipól-dipólovou interakci mezi spiny. Bez druhého členu bychom dostali 2NI + 1 stacionárních řešení, kterým by odpovídal stejný počet diskrétních energetických hladi n, lišících se o $\Delta E = \gamma \hbar H_0$. Tyto hladiny by byly silně degenerované. Stav systému charakterizují kvantová čísla m_{ij} jednotlivých spinů. Zavádíme kvantové číslo $m = \Sigma_j m_{ij}$.

Předpokládejme, že kvantová čísla m_{lj} charakterizují stav systému i po přidání druhého členu z (2.4.1). Ten označíme $V = \sum_i \sum_j V_{ij}$ a budeme ho považovat za poruchu. Operátor V_{ij} vlastně popisuje interakci mezi i-tým a j-tým spinem. Podle [5] je možné ho vyjádřit s pomocí operátoru z-ové složky spinu i-tého jádra I_{iz} a jeho zvyšovacích a snižovacích operátorů I_{i+} , I_i , zavedených v podkapitole 2.2 takto:

$$V_{ij} = \gamma^2 \hbar^2 r_{ij}^{-3} (A + B + C + D + E + F)$$
(2.4.2, cgs)

Kde:

$$A = I_{iz}I_{jz}(1 - 3\cos^2\theta_{ij}) \qquad (\Delta m = 0)$$

$$B = -\frac{1}{4} \left(I_{i_{-}} I_{j_{+}} + I_{i_{+}} I_{j_{-}} \right) \left(1 - 3\cos^{2}\theta_{ij} \right) \qquad (\Delta m = 0)$$

$$C = -\frac{3}{2} \left(I_{i+} I_{jz} + I_{j+} I_{iz} \right) \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} e^{-i\varphi_{ij}} e^{+i\gamma H_0 t} \qquad (\Delta m = 1)$$

$$D = -\frac{3}{2} (I_{i_{-}} I_{j_{z}} + I_{j_{-}} I_{i_{z}}) \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} e^{+i\varphi_{ij}} e^{-i\gamma H_{0}t} \qquad (\Delta m = -1)$$
(2.4.3, cgs)

$$E = -\frac{3}{4} I_{i+} I_{j+} \sin^2 \theta_{ij} e^{-2i\varphi_{ij}} e^{+2i\gamma H_0 t} \qquad (\Delta m = 2)$$

$$F = -\frac{3}{4} I_{i-} I_{j-} \sin^2 \theta_{ij} e^{+2i\varphi_{ij}} e^{-2i\gamma H_0 t} \qquad (\Delta m = -2)$$

Kde θ_{ij} a φ_{ij} jsou úhly, vyjadřující obvyklým způsobem vektor spojnice dvou spinů r_{ij} ve sférických souřadnicích.

Výrazy A, B při aplikaci na soubor spinů ponechávají součet magnetických kvantových čísel *m* stejný. Zůstává proto stejná i celková energie soustavy spinů. Výrazy C, D mění *m* o 1 a výrazy C, D o 2, tedy zvyšují nebo snižují energii systému spinů. Také pozorujeme, že poruchy C, D, E, F jsou periodické v čase.

V izolovaném systému jsou kvůli zachování energie možné jen interakce typu A, B. Interakce A odpovídá změně z-ové složky magnetického pole v místě jádra *i* dipólovým polem jádra *j*. Ovlivnění magnetického pole okolními jádry působí rozdíly v Larmorových frekvencích mezi jednotlivými jádry. Rozdělení frekvencí bývá obvykle přibližně gaussovské.

Výraz B odpovídá procesům, kdy jádro *i* působí svou precesí v místě jádra *j* periodicky se měnící pole o rezonanční frekvenci, což může vyústit ve výměnu energie. Jedno jádro se pak dostane na vyšší hladinu, druhé na nižší.

Oba procesy přispívají k šířce čáry a způsobují, že je nenulová i pro dokonale rigidní mřížku.

2.4.2 Spektrum náhodného pohybu v kapalině

V kapalině nejsou pozice a orientace molekul neměnné. Gyromagnetická jádra jsou nesena molekulami, navzájem se přibližují a zase vzdalují a mění se orientace jejich spojnic vůči poli B_{θ} . Pohyb přisuzujeme vnějším silám (zejména elektrickým), vliv samotných magnetických interakcí na pohyb je zanedbatelný.

Náhodné fluktuace funkce F(t) popisujeme statisticky pomocí korelační funkce $K(\tau)$, která charakterizuje, zda spolu souvisí hodnoty F v časech t a $t + \tau$.

$$K(\tau) = \int F(t)F^*(t+\tau)dt \qquad (2.4.4)$$

Je rozumné předpokládat, že pro náhodné fluktuace se korelační funkce pro velká τ blíží 0. Fourierovou transformací získáme tzv. spektrální hustotu korelační funkce J(v).

$$J(\nu) = \int K(\tau) e^{2\pi i \nu \tau} d\tau \qquad (2.4.5)$$

V poruše V figurují faktory, závislé na vzájemné poloze dvojic jader, které se stávají díky fluktuacím funkcemi času

$$F_{0j}(t) = (1 - 3\cos^2 \theta_{ij}(t)) r_{ij}^{-3}(t)$$

$$F_{1j}(t) = \sin \theta_{ij}(t) \cos \theta_{ij}(t) e^{i\varphi_{ij}(t)} r_{ij}^{-3}(t)$$

$$F_{2j}(t) = \sin^2 \theta_{ij}(t) e^{2i\varphi_{ij}(t)} r_{ij}^{-3}(t)$$
(2.4.6)

Nyní nás budou zajímat pravděpodobnosti přechodu spinového systému mezi stavy charakterizovanými kvantovým číslem *m*. Ty udávají, jaký stav je rovnovážný a jak rychle systém k rovnováze spěje, tedy relaxaci. K popisu problému použijeme opět časový poruchový počet. Víme (rovnice (2.1.15)), že pravděpodobnost přechodu mezi hladinami je úměrná kvadrátu maticových elementů *V* v reprezentaci vlastních funkcí neporušeného hamiltoniánu. Navíc nás nezajímá pravděpodobnost přechodu jednoho jádra, ale pravděpodobnost změny celé magnetizace, tedy střední hodnota pravděpodobnosti přechodu pro všechna jádra v jednotkovém objemu. Protože jádra považujeme za nezávislá, můžeme ekvivalentně středování přes jádra (přes prostor) středovat přes čas. Na čase závisí z maticových elementů *V* pouze faktory udávající orientace a vzdálenosti jader $F_{0,1,2}$. Je tedy třeba vyjádřit časové střední hodnoty $|\Sigma_j F_{aj}(t)|^2 = |F_a(t)|^2$, což lze udělat pomocí spektrálních hustot korelačních funkcí K_a

$$\langle |F_a(t)|^2 \rangle_t = \int F_a(t)F_a^*(t)dt = K_{aj}(0) = \int J_{aj}(v)dv$$
 (2.4.5)

Kde zavádíme spektrální hustoty J_{0j} , J_{1j} , J_{2j} odpovídající funkcím (2.4.6).

Provedeme zjednodušující předpoklad o korelačních funkcích $K_a(\tau)$. Předpokládáme, že mají tvar

$$K_a = K_a(0) e^{-|\tau|/\tau_c}$$
(2.4.7)

Kde jsme zavedli tzv. korelační čas τ_c , který nyní charakterizuje rychlost náhodného pohybu.

Fourierovou transformací získáme spektrální hustotu

$$J_a(\nu) = K_a(0) \frac{2\tau_c}{1 + 4\pi^2 \nu^2 \tau_c^2}$$
(2.4.8)

2.4.3 Spin-mřížková interakce

Budou-li spektrální hustoty korelačních funkcí nenulové pro Larmorovu frekvenci v_0 , nebo pro její dvojnásobek, stanou se výrazy C, E časově nezávislými a mohou indukovat přechody. Stejný efekt platí pro frekvence $-v_0$ a $-2v_0$ a výrazy D, F.

Použitím časového poruchového počtu dostáváme pravděpodobnost přechodu jádra i mezi stavy m_i a m_i -1 jako

$$P_{m_i \to m_i - 1} = 2\gamma^4 \hbar^2 (I - m_i)(I + m_i + 1)I(I + 1) \left(J_1(\nu_0) + \frac{1}{2}J_2(2\nu_0) \right) (2.4.9, \text{cgs})$$

Kde v_0 je Larmorova frekvence jader. Výraz lze zobecnit pro částice s různým γ .

Systém spinů je skrze popsanou interakci v kontaktu s mřížkou, která plní funkci tepelného rezervoáru o dané teplotě *T*. Teplota mřížky se při interakci nezmění, bude-li její tepelná kapacita dostatečně velká. Rovnovážné populace hladin N_p musí mít proto Boltzmannovo rozdělení. Pro pravděpodobnosti přechodu mezi hladinami z toho plyne

$$\frac{P_{q \to p}}{P_{p \to q}} = \frac{N_p}{N_q} = e^{\frac{E_q - E_p}{k_B T}}$$
(2.4.10)

Kde k_B je Boltzmannova konstanta, T teplota mřížky a E_p , E_q energie hladin p a q. Pravděpodobnost jednoho přechodu $p \rightarrow q$ ale nemůže záviset na populaci hladiny q. Musíme tedy předpokládat, že W jsou spojena boltzmannovským faktorem (2.4.10) i když systém není v tepelné rovnováze s mřížkou. T je pak tzv. spinová teplota.

Pro jednoduchý případ spinu 1/2 má systém dvě hladiny. Pravděpodobnost přechodu jednoho spinu z vyšší na nižší P_{+} a z nižší na vyšší P_{+} bude

$$P_{+/-} = P \exp(\pm \frac{\gamma H_0 \hbar}{2k_B T}) \approx P\left(1 \pm \frac{\gamma H_0 \hbar}{2k_B T}\right)$$
(2.4.11, cgs)

Kde P vychází z rovnice (2.4.9)

$$P = \frac{9}{16}\gamma^4 h^2 \left(J_1(\nu_0) + \frac{1}{2}J_2(2\nu_0) \right)$$
(2.4.12, cgs)

Aproximace v rovnici (2.4.11) platí pro $\gamma H_0 \hbar \ll 2k_B T$. Pro časovou derivaci rozdílu populací $n = N_+ - N_-$ dostáváme

$$\frac{dn}{dt} = 2N_{-}P_{+} - 2N_{+}P_{-} = (N+n)P_{+} - (N-n)P_{-} = 2P(n_{0} - n)$$
(2.4.13)

Použili jsme aproximace (2.4.11), a vidíme, že *n* dosahuje své rovnovážné hodnoty $n_0 = N(\gamma H_0 \hbar)/(2k_B T)$ exponenciálně s charakteristickým časem $1/2P^{-1}$. Tento charakteristický čas je vlastně relaxační dobou T_1 . Ospravedlnili jsme tedy zavedení T_1 ve fenomenologické

teorii. Odvození lze provést i pro obecný spin *I* a pro systém různých gyromagnetických částic. Relaxační rychlost $R_I = 1/T_2$ pro jádra *i* dostaneme jako

$$(R_{1i})_{DIP} = 2\gamma_i^2 \hbar^2 I_i (I_i + 1) \sum_j \gamma_j^2 I_j (I_j + 1) \left(J_{1j}(\nu_{0i}) + \frac{1}{2} J_{2j} (\nu_{0i} + \nu_{0j}) \right) \quad (2.4.14, \text{cgs})$$

Kde γ_j , I_j a v_{0j} jsou gyromagnetický poměr, spin a Larmorova frekvence j-tého jádra.

2.4.4 Spin-mřížková relaxace v roztoku s paramagnetickými ionty

Relaxační doby pro roztoky s paramagnetickými ionty se obvykle uvádějí ve tvaru součtu relaxační doby bez vlivu paramagnetické příměsi a příspěvku od paramagnetické příměsi, který se označuje PRE (paramagnetic relaxation enhancement). V našem případě lze položit relaxační doby rovny PRE. Ostatní příspěvky k relaxaci jsou totiž malé. O tom se lze přesvědčit pohledem na grafy naměřené závislosti relaxačních dob na koncentraci paramagnetické příměsi. Závislost je lineární a začíná prakticky v nule.

V našem případě je paramagnetickou příměsí nitroxylový radikál TEMPO, který disponuje jedním volným elektronem. Rozpuštěn je v čistém etanolu nebo butanolu.

Dále tedy budeme uvažovat pouze relaxaci působenou elektrony radikálu. Navíc se zabýváme systémem s jedním druhem jader, konkrétně s jádry ¹H. Gyromagnetický poměr pro elektron značíme γ_S , pro vodíkové jádro γ_I . Zvláštností studovaného systému je deuterizace použitých alkoholů. Byly upraveny tak, že všechny atomy vodíku, kromě toho v OH skupině, byly nahrazeny deuterii.

Nejprve přepíšeme obecný výraz pro relaxační příspěvek od dipól-dipólové interakce (2.4.14) do soustavy jednotek SI (je nutno přidat permeabilitu vakua μ_0) a pro případ vodíkových jader, relaxovaných vlivem elektronů radikálu. Relaxační doby, označené horním indexem *K*, jsou relaxační doby pro protony vázané v komplexu s radikálem.

$$(R_{1K})_{DIP} = \frac{9}{16} \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \mu_0^2}{16\pi^2} \left(J_{1j}(\nu_{0i}) + \frac{1}{2} J_{2j}(\nu_{0i} + \nu_{0j}) \right)$$
(2.4.15)

Předpokládáme, že $J_{1,2}(v)$ mají tvar (2.4.8). Dostáváme:

$$(R_{1K})_{DIP} = \frac{9}{16} \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \mu_0^2}{16\pi^2} \left(\frac{K_1(0) \tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{K_2(0) 2\tau_c}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right)$$
(2.4.16)

Zbývá určit $K_{1,2}(0)$.

Abychom to mohli udělat, musíme vědět, co je vlastně zdrojem fluktuací orientací spojnic r_{ij} jader a elektronů radikálu.

V úvahu jistě připadá intermolekulární příspěvek od difuse. Molekuly radikálu se díky difusi náhodně pohybují vůči molekulám alkoholu a jsou tak pro vodíková jádra zdrojem fluktuujícího magnetického pole. V článku [3] se prof. Štěpánková a její spolupracovníci zabývali nedeuterovaným alkoholem s radikálem TEMPO a ukázali, že difusní příspěvek k relaxaci je pro proton z OH skupiny zanedbatelný. Ve svém článku konstatovali, že pro tyto protony musí být k dispozici efektivnější relaxační mechanismus a navrhli tvorbu

vodíkových můstků mezi molekulami alkoholu a radikálu. Dále se tedy difusním příspěvkem nebudeme zabývat. Jednoduchý model je navržen například v [5].

Další příspěvek k relaxaci je intramolekulární. Považujme molekulu za tuhou. Otáčení molekuly vlivem rotační difuse vede ke změnám orientace spojnic magnetických jader v molekule vzhledem k poli B_0 a tedy k relaxaci. V našem systému s deuterovanými alkoholy je intramolekulární relaxace silně potlačena. Stejný princip se ale může uplatnit pro komplex alkohol-radikál. Rotační příspěvek tedy blíže rozebereme.

 $K_{1,2}(0)$ získáme tak, že položíme $r_{ij} = r$ pevné a vystředujeme jen přes orientace jádra. Podle [5] platí, nemají-li orientace molekul nějaký význačný směr, vztahy

$$K_{0}(0) = \int F_{0}(t)F_{0}^{*}(t)dt = \frac{4}{5r^{6}}$$

$$K_{1}(0) = \int F_{1}(t)F_{1}^{*}(t)dt = \frac{2}{15r^{6}}$$

$$K_{2}(0) = \int F_{2}(t)F_{2}^{*}(t)dt = \frac{8}{15r^{6}}$$
(2.4.17)

Dosazením do (2.4.16) dostaneme

$$(R_{1K})_{DIP} = \frac{3}{10} \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \mu_0^2}{16\pi^2 r^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right)$$
(2.4.18)

Pro zjednodušení zápisu zavedeme ještě

$$b_{IS}^2 = \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \mu_0^2}{16\pi^2} \tag{2.4.19}$$

Platí-li mezi obecnou korelační dobou τ_c a rezonanční frekvencí jádra ω_I vztah $\omega_I \tau_c \ll 1$, a současně $\tau_c \omega_s \gg 1$, můžeme rovnici (2.4.18) aproximovat jako

$$(R_{1K})_{DIP} = \frac{3}{10} b_{IS}^2 r^{-6} \tau_c$$
 (2.4.20)

BPP teorie byla později vylepšena I. Solomonem. Do rovnice (2.4.18) byl ke dvěma členům v závorce přidán ještě třetí podobný člen, s rozdílem frekvencí ω_I a ω_S ve jmenovateli (podle [6, 7]). Ve výše zmíněné limitě krátkých korelačních dob dostaneme také rovnici (2.4.20). Pokud limitu použít nelze, s uvážením $\omega_I \ll \omega_S$ dostaneme

$$(R_{1K})_{DIP} = \frac{1}{10} b_{IS}^2 r^{-6} \left(\frac{3 \tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{7 \tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right)$$
(2.4.21)

Rezonanční frekvence elektronu v 500MHz spektrometru (označení je podle rezonanční frekvence vodíkových jader $v_I = 500$ MHz, tedy $\omega_I = 3,14 \cdot 10^9 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$) ω_S je $2 \cdot 10^{12} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$. Aproximace (2.4.20) tedy platí pouze pro korelační doby τ_c v řádu 10^{-10} a 10^{-11} s.

Lze udělat jistý odhad korelační doby pro rotační příspěvek, který označíme τ_{RK} . Aproximujeme-li hrubě komplex jako tuhou kouli o poloměru *a* ve viskózní tekutině, můžeme odhadnout podle [5] korelační dobu τ_{RK} jako

$$\tau_{RK} = \frac{4\pi\eta a^3}{3k_B T} \tag{2.4.22}$$

Korelační doba rotace komplexů silně závisí na volbě poloměru *a*. Uvážíme-li, že by mohl být zhruba kolem 4 Å, použijeme viskozitu čistého etanolu $\eta \approx 1$ až 3 mPa·s a butanolu $\eta \approx 3$ až 11 mPa·s a teplotu T = 250 až 300 K, obdržíme odhad na τ_{RK} kolem 10⁻¹⁰s. Je tedy otázka, zda je možné použít aproximaci (2.9.20), protože rezonanční frekvence protonu je asi 3,14·10⁹ rad·s⁻¹.

Dalším procesem, který může k relaxaci přispět, je tvorba a rozpad komplexů neboli chemická výměna. Tímto termínem se označuje každý proces, při kterém se mění chemické okolí studovaného jádra. V podstatě se můžeme na situaci dívat jako na pohyb molekuly alkoholu mezi dvěma diskrétními stavy – v komplexu a volně. Korelační dobou pro takový proces je střední doba života komplexu τ_K . Podle [8] a [9] pro tento příspěvek platí střední hodnoty z rovnice (2.4.17) a má tedy tvar (2.4.21), na místě korelační doby τ_c je ale doba života komplexu τ_K .

Zdrojem změn lokálního magnetického pole a tedy relaxace může být také to, že samotný elektron radikálu relaxuje. Pokud si elektron může rychle vyměňovat energii s mřížkou, bude tak vlastně zprostředkovávat relaxaci jader. Podle [7] má tento příspěvek také tvar (2.4.21), kde ovšem zaměníme τ_c za elektronovou spin-mřížkovou relaxační dobu τ_{1e} v případě výrazu obsahujícího ω_I ve jmenovateli, nebo za elektronovou spin-spinovou relaxační dobu τ_{2e} pro výraz z ω_s ve jmenovateli.

Všechny tyto vlivy v systému působí. Jejich příspěvky se ale nesčítají, protože procesy si navzájem konkurují. Probíhá-li například chemická výměna rychleji, než se komplex stačí otáčet, rotační příspěvek se nemůže uplatnit.

Podle [10] a [9] se uplatní nejkratší z korelačních dob τ_{RK} , τ_{K} , τ_{e} . Podle [7] platí přesněji

$$\tau_{1c}^{-1} = \tau_{RK}^{-1} + \tau_K^{-1} + \tau_{1e}^{-1} \tag{2.4.23}$$

$$\tau_{2c}^{-1} = \tau_{RK}^{-1} + \tau_K^{-1} + \tau_{2e}^{-1}$$
(2.4.24)

Tvar dipól-dipólového příspěvku k relaxaci protonu, nacházejícího se v komplexu, je tedy nakonec

$$(R_{1K})_{DIP} = \frac{1}{10} b_{IS}^2 r^{-6} \left(\frac{3 \tau_{1c}}{1 + \omega_I^2 \tau_{1c}^2} + \frac{7 \tau_{2c}}{1 + \omega_S^2 \tau_{2c}^2} \right)$$
(2.4.25)

2.4.5 Vliv dipól-dipólové interakce na spin-spinovou relaxační dobu v roztoku s paramagnetickými ionty

Dipól-dipólová interakce přispívá ke spin-spinové relaxaci dvěma způsoby. Jednak prostřednictvím sekulárních členů A, B z rovnice (2.4.3), jednak k šířce čáry přispívají i ostatní, nesekulární, členy.

Jak bylo popsáno v oddílu 2.4.1, člen *A* odpovídá změně z-ové složky magnetického pole v místě daného jádra působením ostatních magnetických momentů v látce. Pro různá jádra je

tato změna různá, což způsobuje různé frekvence Larmorovy precese a tedy rozšiřuje spektrální čáru. Tento člen je dominantní, jsou-li polohy spinů pevné. Po zavedení fluktuací (2.4.6) bude člen A představovat stále sekulární poruchu, ale její vliv bude menší. Velikost členu A po zavedení fluktuací je úměrná integrálu ze spektrální hustoty korelační funkce $J_0(v)$ přes frekvence v blízké nule.

Člen *B* odpovídá tzv. flip-flop procesům, kdy si dvě jádra navzájem vytvářejí proměnné magnetické pole a mohou si tak vyměnit energii a prohodit orientace. Tento člen se může v rigidní mřížce uplatnit jen mezi jádry stejného druhu, protože aby mohlo dojít k přechodu, je nutné, aby proměnné pole mělo Larmorovu frekvenci. Po zavedení fluktuací poloh se může uplatnit i mezi odlišnými jádry s rezonančními frekvencemi v_I , v_S , je-li integrál spektrální hustoty korelační funkce $J_0(v)$ přes frekvence blízké frekvenci $v = v_I - v_S$ nenulový.

Příspěvek členů A, B k relaxační rychlosti R_2 značíme R_2 '. Podle [5] platí

$$R_2 = \sqrt{2/\pi} R_2' + 1/2 R_1 \tag{2.4.26}$$

 R_1 v rovnici (2.4.26) reprezentuje právě nesekulární členy z rovnic (2.4.3). Z klasického pohledu si můžeme tento příspěvek zdůvodnit tak, že sklápění magnetizace do osy z má za následek zmenšování průmětu do roviny x, y (příspěvek R_2 ' je pak ztráta fázové koherence precedujících spinů). Z kvantového pohledu jde o vliv toho, že spin má v daném stavu konečnou dobu života.

Celkově je problematika spin-spinové relaxace složitější, než v případě spin-mřížkové.

V našem systému je, jak bylo komentováno v předchozím oddílu, hlavním relaxačním příspěvkem interakce vodíkového protonu s volným elektronem radikálu TEMPO, se kterým je vázaný v komplexu.

Výsledkem podrobného rozboru problému spin-spinové relaxace, působené dipól-dipólovou interakcí dvou spinů I, S, vázaných v komplexu, pohybujícím se v kapalině, je výraz analogický k (2.4.25). Výraz vychází ze Solomonovy teorie, a má podle [7] tvar:

$$(R_{2K})_{DIP} = \frac{1}{20} \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \mu_0^2}{16\pi^2 r^6} \left(4\tau_c + \frac{\tau_{2c}}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_{2c}^2} + \frac{3 \tau_{1c}}{1 + \omega_I^2 \tau_{1c}^2} + \frac{6 \tau_{2c}}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_{2c}^2} + \frac{6 \tau_{2c}}{1 + \omega_S^2 \tau_{2c}^2} \right)$$
(2.4.27)

Korelační doby τ_{Ic} , τ_{2c} mají stejný význam, jako u rovnice (2.4.25). Jde tedy o kombinace korelační doby chemické výměny, rotace komplexu a elektronové relaxační doby podle rovnic (2.4.23), (2.4.24).

S uvážením $\omega_I \ll \omega_S$ a s použitím členu b_{IS} , zavedeného v rovnici (2.4.19), se výraz zjednoduší na

$$(R_{2K})_{DIP} = \frac{1}{20} b_{IS}^2 r^{-6} \left(4\tau_{1c} + \frac{3\tau_{1c}}{1 + \omega_I^2 \tau_{1c}^2} + \frac{13\tau_{2c}}{1 + \omega_S^2 \tau_{2c}^2} \right)$$
(2.4.28)

Člen $4\tau_c$ pochází od sekulárního členu A, zbylé dva členy jsou přibližně rovny $1/2(R_1^K)_{\text{DIP}}$.

Platí-li mezi korelační dobou τ_{lc} a rezonanční frekvencí jádra ω_l vztah ω_l $\tau_{lc} \ll 1$ a současně $\tau_{2c} \omega_S \gg 1$, můžeme rovnici (2.4.28) aproximovat podobně jako rovnici (2.4.18), jako

$$(R_{2K})_{DIP} = \frac{7}{20} \ b_{IS}^2 \ r^{-6} \ \tau_c \tag{2.4.29}$$

Potom dostáváme známý vztah

$$\frac{(R_{2K})_{DIP}}{(R_{1K})_{DIP}} \approx 1 \tag{2.4.30}$$

2.4.6 Hyperjemná interakce

Dochází-li k překryvu jádra s vlnovou funkcí elektronu, projeví se takzvaná Fermiho kontaktní interakce, někdy se používá také termín hyperjemná interakce (angl. hyperfine interaction).

Výměnnou interakci pozorujeme mezi atomy, které se výrazně přiblíží, například jsou-li spojeny chemickou vazbou. V případě směsi alkohol – radikál TEMPO k ní dochází mezi vodíkovým protonem a volným elektronem radikálu, tvořícími vodíkovou vazbu. Její příspěvek k relaxaci je dán chemickou výměnou, hraje v něm roli tedy (analogicky s případem dipól-dipólové interakce) kratší ze dvojice doba života komplexu τ_K a relaxační doba elektronu τ_{Ie} nebo τ_{2e} . Rotace komplexu se neuplatní, protože kontaktní interakce je izotropní, nezávisí na orientaci vůči vnějšímu magnetickému poli B_0 . Podle [7] definujeme korelační doby

$$\tau_{1h}^{-1} = \tau_K^{-1} + \tau_{1e}^{-1} \tag{2.4.31}$$

$$\tau_{2h}^{-1} = \tau_K^{-1} + \tau_{2e}^{-1} \tag{2.4.32}$$

Příspěvek výměnné interakce k relaxační rychlosti R_2 pro proton z alkoholu vázaného v komplexu s radikálem je

$$(R_{2K})_{HF} = \frac{1}{4} \frac{A^2}{\hbar^2} \left(\tau_{1h} + \frac{\tau_{2h}}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_{2h}^2} \right)$$
(2.4.33)

Kde *A* je takzvaná hyperjemná konstanta, která udává energii interakce. Protože rezonanční frekvence elektronů $\omega_s = 2\pi v_s$ je velká (asi 600 krát věší, než frekvence protonů), můžeme psát

$$(R_{2K})_{HF} = \frac{1}{4} \frac{A^2}{\hbar^2} \left(\tau_{1h} + \frac{\tau_{2h}}{1 + \omega_s^2 \tau_{2h}^2} \right)$$
(2.4.34)

Příspěvek kontaktní interakce k relaxační rychlosti R_I je

$$(R_{1K})_{HF} = \frac{1}{4} \frac{A^2 \tau_{2h}}{\hbar^2 (1 + \omega_S^2 \tau_{2h}^2)}$$
(2.4.35)

Kde jsme rovnou použili zjednodušení jmenovatele jako u předchozí rovnice.

Často nastává případ, že je příspěvek výměnné interakce k R_1 zanedbatelný oproti příspěvku k R_2 . V tom případě dostáváme spin-spinovou relaxační dobu kratší, než spin-mřížkovou.

V knize [8] je navíc uveden vztah pro změnu lokálního magnetického pole, působený hyperjemnou interakcí

$$(\Delta H_K)_{HF} = -A \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{H_0}{4k_B T}$$
(2.4.36, cgs)

Z něj snadno získáme pro frekvenční posuv vodíkového jádra v komplexu

$$(\Delta \nu_K)_{HF} = -A \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{\nu_I}{4k_B T}$$
(2.4.37)

Kde γ_S , γ_I jsou gyromagnetické poměry elektronu a protonu a v_I je Larmorova frekvence protonu bez vlivu výměnné interakce.

2.4.7 Spin-mřížková a spin-spinová relaxace v systému alkohol-radikál TEMPO

Byl diskutován dipól-dipólový a kontaktní příspěvek k relaxaci pro vodíkové jádro, nacházející se v alkoholu, který je v komplexu s radikálem. Příspěvky těchto interakcí k relaxační rychlosti se sčítají. Platí tedy

$$R_{1,2K} = (R_{1,2K})_{DIP} + (R_{1,2K})_{HF}$$
(2.4.38)

Zbývá vyjádřit, jakou relaxační dobu vlastně v experimentu naměříme. Molekuly alkoholů, nesoucí zkoumaná jádra, můžou v našem případě být ve dvou stavech – v komplexu, nebo volně. V těchto stavech má vodíkový proton odlišné chemické okolí a tedy odlišný chemický posuv. Mezi těmito stavy probíhá chemická výměna.

Když je tato výměna pomalá (korelační doba výměny τ_K je delší, než Larmorova perioda v_I^{-1}), vidíme ve spektru dvě čáry, jejichž intenzity odpovídají počtům navázaných a volných molekul. Pro každou čáru lze změřit separátně relaxační doby. Pro čáru odpovídající stavu v komplexu bychom naměřili hodnotu podle (2.4.25).

Když je naopak výměna rychlá, ve spektru se objeví jen jedna čára. Relaxační doby jsou pak kombinací relaxační doby v komplexu a volně. To je případ našeho systému. Podle [6] platí:

$$R_1 = \frac{p_K}{\tau_K + T_{1K}} \tag{2.4.39}$$

Kde p_K je pravděpodobnost, že daná molekula alkoholu se účastní vodíkové vazby. Jde tedy o podíl počtu rezonujících jader v molekulách vázaných a volných. T_{IK} je relaxační doba protonu v komplexu, v tomto případě je rovna převrácené hodnotě $(R_{IK})_{DIP} + (R_{IK})_{HF}$.

Je-li doba života komplexu τ_K podstatně kratší než relaxační doba protonu v komplexu T_{IK} , přejde rovnice (2.4.39) na tvar

$$R_1 = R_{1K} \, p_K \tag{2.4.40}$$

Podle [8] mohou v podobných systémech korelační doby být řádově 10^{-11} s. Uvážíme-li, jaké hodnoty R_{IK} můžeme dostat z popsaných příspěvků, nebo jakou hodnotu R_I jsme obdrželi z měření (řádově 1 až 10^2 s⁻¹), zjistíme, že platí přiblížení (2.4.40) a můžeme po dosazení za R_{IK} s použitím rovnic (2.4.25), (2.4.35) a (2.4.38) psát

$$R_{1} = \frac{3}{10} b_{IS}^{2} r^{-6} p_{K} \left(\frac{\tau_{1c}}{1 + \omega_{I}^{2} \tau_{1c}^{2}} + \frac{2\tau_{2c}}{1 + \omega_{S}^{2} \tau_{2c}^{2}} \right) + \frac{1}{4} \frac{A^{2} \tau_{2h} p_{K}}{\hbar^{2} (1 + \omega_{S}^{2} \tau_{2h}^{2})}$$
(2.4.41)

Kde $\tau_{1,2c}$ mají význam podle (2.4.23), (2.4.24), $\tau_{1,2h}$ podle (2.4.31), (2.4.32). Pro korelační doby $\tau_{1,2c}$, splňující $\tau_{1c}\omega_I \ll 1$, $\tau_{2c}\omega_S \gg 1$ a $\tau_{2h}\omega_S \gg 1$ potom dostaneme

$$R_1 = \frac{3}{10} b_{IS}^2 r^{-6} p_K \tau_{1c} \tag{2.4.42}$$

Pro spin-spinovou relaxační dobu platí podle [6] složitější vztah

$$R_{2} = \frac{p_{K}}{\tau_{K}} \left(\frac{R_{2K}^{2} + R_{2K}\tau_{K}^{-1} + \Delta\omega_{K}^{2}}{(R_{2K} + \tau_{K}^{-1})^{2} + \Delta\omega_{K}^{2}} \right)$$
(2.4.43)

Kde $\Delta \omega_K = 2\pi \Delta v_K$ je posuv rezonanční úhlové frekvence vodíkového jádra, nacházejícího se v komplexu s radikálem.

Vztah se výrazně zjednoduší, když bude chemická výměna rychlá. Bude-li platit, že korelační doba chemické výměny (doba života komplexu) bude zanedbatelná oproti spinspinové relaxační době protonu v komplexu $\tau_K \ll T_{2K}$ a posuv frekvence protonu v komplexu bude dostatečně malý, aby platilo $\tau_K \Delta \omega_K \ll 1$, rovnice (2.4.43) přejde na

$$R_2 = p_K R_{2K} \tag{2.4.44}$$

Což odpovídá vztahu uvedenému v [8]. Podmínka pro provedení limity je v našem případě zřejmě splněna. Korelační doba τ_K je totiž podle [8] v řádu 10⁻¹¹s, frekvenční posuv $\Delta\omega_K$ maximálně v řádu 10⁵ rad·s⁻¹ a relaxační doba T_{2K} je jistě delší, než 10⁻⁵ s.

Dosazením za R_{2K} s použitím rovnic (2.4.28), (2.4.34) a (2.4.38) dostaneme

$$R_{2} = \frac{1}{20} p_{K} b_{IS}^{2} r^{-6} \left(4\tau_{1c} + \frac{3\tau_{1c}}{1 + \omega_{I}^{2}\tau_{1c}^{2}} + \frac{13\tau_{2c}}{1 + \omega_{S}^{2}\tau_{2c}^{2}} \right) + \frac{1}{4} \frac{A^{2} p_{K}}{\hbar^{2}} \left(\tau_{1h} + \frac{\tau_{2h}}{1 + \omega_{S}^{2}\tau_{2h}^{2}} \right)$$
(2.4.45)

Kde $\tau_{I,2c}$ mají význam podle (2.4.23), (2.4.24), $\tau_{I,2h}$ podle (2.4.31), (2.4.32). Provedeme-li opět limitu pro korelační doby $\tau_{I,2c}$, splňující $\tau_{Ic}\omega_I \ll 1$, $\tau_{2c}\omega_S \gg 1$ a $\tau_{2h}\omega_S \gg 1$, dostaneme

$$R_2 = \frac{7}{20} b_{IS}^2 r^{-6} \tau_{1c} p_K + \frac{1}{4} A^2 \hbar^{-2} \tau_{1h} p_K$$
(2.4.46)

V tomto přiblížení potom obdržíme jednoduchý výsledek pro rozdíl relaxačních rychlostí

$$R_2 - R_1 \approx \frac{1}{4} A^2 \hbar^{-2} \tau_{1h} p_K \tag{2.4.47}$$

Podle [6] platí pro frekvenční posuv

$$\Delta\omega = p_K \frac{\Delta\omega_K}{(\tau_K R_{2K} + 1)^2 + \tau_K^2 \,\Delta\omega_K^2} \tag{2.4.48}$$

Za stejných podmínek, jako pro podélnou relaxační dobu se výraz zjednoduší na tvar

$$\Delta \omega = p_K \Delta \omega_K \tag{2.4.49}$$

Dosazením z rovnice (2.4.37) dostaneme

$$\Delta \nu = -A \, p_K \, \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \, \frac{\nu_I}{4k_B T} \tag{2.4.50}$$

2.5 Model tvorby komplexů alkohol-TEMPO

Příspěvky k relaxaci, které souvisí s tvorbou komplexů alkohol-radikál, jsou úměrné koncentraci komplexů ve směsi. Tato koncentrace závisí na rychlostních konstantách reakcí, při nichž komplexy vznikají a rozpadají se. Pro účely této práce byl vypracován jednoduchý model chování koncentrace komplexů v závislosti na počáteční koncentraci radikálu a na rychlostních konstantách.

Model je založen na jednoduché představě o interakci molekul alkoholu a radikálu. Jako základ byla použita rychlostní rovnice chemické reakce [11], která pro jednoduchou chemickou reakci se dvěma reaktanty *A*, *B*, které v poměru *n:m* reagují za vzniku produktu *C* $(nA + mB \rightarrow C)$ má tvar:

$$\frac{d[C]}{dt} = k(T)[A]^{n}[B]^{m}$$
(2.5.1)

Kde hranaté závorky značí molární zlomek a k(T) je takzvaná rychlostní konstanta, obecně závislá na teplotě.

Předpokládáme, že ve směsi dochází v rychlém sledu k srážení dvojic molekul. Pravděpodobnost, že se při dané srážce jedná o jeden alkohol a jeden radikál je úměrná součinu počtů molekul obou typů ve směsi. Místo počtu molekul zde používáme ekvivalentně molární zlomky (poměr počtu molekul daného typu k celkovému počtu molekul ve směsi). Setkají-li se molekuly alkoholu a radikálu, s určitou pravděpodobností dojde ke vzniku komplexu, což se vyjadřuje pomocí rychlostní konstanty k_+ . Její význam je pravděpodobnost vytvoření komplexu při srážce alkoholu a radikálu, vztažená na jednotku času.

Musíme ještě stanovit podmínku pro zánik komplexu. Předpokládáme, že k roztržení vodíkové vazby je nutná energie ze srážky komplexu s jinou rozměrnou molekulou, s dalším komplexem, nebo s radikálem. Vliv srážek s menšími molekulami alkoholu zanedbáváme. Dojde-li ke zmiňované srážce, komplex s určitou pravděpodobností zanikne, což vyjádříme rychlostní konstantou *k*.

Další zjednodušující předpoklad je, že uvažujeme pouze tvorbu dvojic alkohol-TEMPO. Obecně nemusí být vyloučena tvorba větších komplexů. Jistě také dochází k vazbám mezi alkoholy navzájem. Ovšem jakýkoliv příspěvek protonů k relaxaci je v roztoku spolehlivě překryt efektem interakce s radikálem, který je mnohem silnější díky velkému gyromagnetickému poměru elektronu.

Celkem dostáváme pro časovou derivaci molárního zlomku komplexů X_K:

$$\frac{dX_K}{dt} = X_T X_A k_+ - X_K (X_K + X_T) k_-$$
(2.5.2)

Kde X_T a X_A jsou molární zlomky radikálu TEMPO a alkoholu.

V rovnováze musí být derivace nulová. Molekuly radikálu mohou být jedině samostatné, nebo v komplexu, takže dosadíme $X_T = X_T^0 - X_K$, kde X_T^0 je celková molární koncentrace radikálu. Obdržíme

$$X_T^0 X_K k_- = (X_T^0 - X_K) X_A k_+$$
(2.5.3)

V této chvíli uděláme ještě jednu aproximaci. Protože koncentrace radikálu je mnohem menší, než koncentrace alkoholu (kolem 1% oproti 99%), můžeme předpokládat, že koncentrace alkoholu se prakticky nemění. Nabízela by se aproximace $X_A = 1$, ale protože chceme sledovat systém v závislosti na celkové koncentraci radikálu, raději se omezíme na menší aproximaci

$$X_A = 1 - X_T^0 \tag{2.5.4}$$

Po dosazení do rovnice (2.5.3) a po menších úpravách dostaneme

$$X_{K} = \frac{(1 - X_{T}^{0})X_{T}^{0}}{\left(\frac{k_{-}}{k_{+}} - 1\right)X_{T}^{0} + 1}$$
(2.5.5)

V rovnicích (2.4.18) a (2.4.24) se vyskytuje koeficient p_K , který má význam podílu počtu molekul alkoholu vázaných v komplexech k počtu volných. Snadno vyjádříme

$$p_{K} = \frac{X_{K}}{X_{A}} = \frac{X_{T}^{0}}{\left(\frac{k_{-}}{k_{+}} - 1\right)X_{T}^{0} + 1}$$
(2.5.6)

Nyní je třeba ještě převést molární zlomek X_T^0 na hmotnostní zlomek radikálu c_T , protože právě ten byl znám. Hmotnostní zlomek je podíl hmotnosti dané látky ve směsi k hmotnosti celé směsi. V textu je dále označován rovněž jako "koncentrace radikálu TEMPO". Lze snadno ukázat, že

$$X_T^0 = \frac{M_A}{M_T} \frac{c_T}{\frac{M_A}{M_T} c_T + 1}$$
(2.5.7)

Kde M_A a M_T jsou molární hmotnosti alkoholu a radikálu. Odtud pak dosazením do rovnice (2.5.6) dostaneme pro p_K :

$$p_{K} = \frac{\frac{M_{A}}{M_{T}}c_{T}}{\frac{k_{-}}{k_{+}}\frac{M_{A}}{M_{T}}c_{T} + 1} = \frac{M_{A}}{M_{T}}c_{T}\alpha\left(c_{T};\frac{k_{-}}{k_{+}}\right)$$
(2.5.8)

Kde jsme zavedli bezrozměrnou funkci α , která má význam podílu celkového počtu radikálů ku počtu molekul radikálu, účastnících se vazby v komplexu.

$$\alpha = \frac{1}{\frac{k_{-}}{k_{+}}\frac{M_{A}}{M_{T}}c_{T} + 1}$$
(2.5.9)

Bude-li podíl rychlostních konstant k/k_+ malý oproti c_T^{-1} , přesněji, bude-li platit $c_T k/k_+ \ll 1$, dostaneme jednoduchý výsledek $\alpha = 1$ a p_K bude na počáteční koncentraci radikálu záviset lineárně. V kapitole 5 je diskutována shoda výsledků s teorií a to, že skutečně platí popsané přiblížení.
Kapitola 3 Zkoumané vzorky

3.1 Etanol

Pro měření byl použit deuterovaný etanol od výrobce Sigma-Aldrich.

Jednalo se konkrétně o etyl-d5 alkohol. To znamená, že vodíkové atomy na všech pozicích kromě hydroxylové skupiny byly zaměněny za deuteria. Vlastnosti použitého vzorku shrnuje tabulka 3.1.1 (zdroj: výrobce).

Chemický vzorec	CD ₃ -CD ₂ -OH
Stupeň deuterizace na požadovaných pozicích	99,5%
Molekulová hmotnost	51,11 g mol ⁻¹
Hustota při 25°C	0,871 g cm ⁻³

Tabulka 3.1.1: Vlastnosti deuterovaného etanolu

3.2 Butanol

Použitý deuterovaný butanol byl od stejného výrobce, firmy Sigma-Aldrich.

Jednalo se konkrétně o butyl-d9 alohol. Vlastnosti použitého vzorku shrnuje tabulka 3.2.1 (zdroj: výrobce).

Chemický vzorec	CD ₃ -CD ₂ -CD ₂ -CD ₂ -OH
Stupeň deuterizace na požadovaných pozicích	98%
Molekulová hmotnost	83,00 g mol ⁻¹
Hustota při 25°C	0,907 g cm ⁻³

Tabulka 3.1.1: Vlastnosti deuterovaného butan	olu
---	-----

3.3 Radikál TEMPO

Jedná se o stabilní radikál, běžně používaný v chemii a biochemii. V běžných podmínkách je pevnou látkou. Jedná se o heterocyklickou sloučeninu založenou na pyridinu. Strukturní vzorec vidíme na obrázku 3.3.1. Informace pocházejí z [12].

Díky volnému elektronu na atomu kyslíku, který má nevykompenzovaný spin, je TEMPO paramagnetické. Často se používá v experimentech elektronové paramagnetické rezonance.



Obrázek 3.3.1: Radikál TEMPO (zdroj obrázku: [12]) Tečka u atomu kyslíku značí volný elektron s nevykompenzovaným spinem

Název	2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl
Sumární vzorec	$C_9H_{18}NO$
Molekulová hmotnost	156,25 g mol ⁻¹

Tabulka 3.1.1: Vlastnosti radikálu TEMPO

3.4 Parametry zkoumaného systému

Použité vzorky byly roztoky deuterovaného etanolu nebo butanolu s radikálem TEMPO. Vzorky byly připraveny na Katedře fyziky nízkých teplot [13].

Koncentrace radikálu TEMPO byla poměrně malá. Tabulka 3.4.1 uvádí hmotnostní zlomky (podíl hmotnosti rozpuštěné látky a celkové hmotnosti roztoku) radikálu pro použité vzorky. V některých případech bylo v této práci použito zkrácené označení pomocí přibližných koncentrací, které jsou rovněž vypsány v tabulce.

		Hmotnostní zlomek radikálu TEMPO c_T [%] (±5%)					
Etanol	0,0	0,057	0,12	0,22	0,50	1,0	1,6
Butanol	0,0	0,082	0,12	0,19	0,57	1,0	1,5
Zkrácené označení	0	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5

Tabulka 3.4.1: Koncentrace radikálu TEMPO, rozpuštěného v etanolu a butanolu

Je známo, že etanol i butanol tvoří v kapalném stavu komplexy vázané vodíkovou vazbou [1]. Vodík, vázaný na silně elektronegativním kyslíku, získává kladný parciální náboj, který se může navázat na volný elektronový pár kyslíku jiné molekuly alkoholu. Protože radikál TEMPO disponuje na kyslíku rovněž volným elektronem, může se také stát akceptorem vodíkové vazby.

Předpokládáme, že v roztocích dochází k tvorbě komplexů alkohol-TEMPO podle podkapitoly 2.5. Vidíme, že použité koncentrace jsou malé a opravňují k aproximaci konstantní koncentrace alkoholu.

Kapitola 4 Experimentální výsledky

4.1 Parametry experimentů

4.1.1 Nastavení spektrometrů

Měření bylo provedeno na dvou spektrometrech NMR.

Na spektrometru Bruker s rezonanční frekvencí vodíku 200MHz byly měřeny relaxace za pokojové teploty (297K). Stanovení teploty nebylo bohužel zcela přesné, protože teploměr nemohl být umístěn přímo u vzorku.

Rezonanční frekvence ¹ H	201,652800 MHz
Délka π pulsu	60 µs
Délka $\pi/2$ pulsu	30 µs
parametry τ, použité v metodě CPMG (parametr D20 v nastavení spektrometru)	(0,2; 0,5; 1; 2; 10; 20) ms

Tabulka 4.1.1: Parametry měření na spektrometru Bruker, 200MHz

Na spektrometru vysokého rozlišení Bruker Avance 500 byly měřeny relaxace při teplotách 298K, 278K a 250K. Tyto údaje o teplotě jsou spolehlivější, protože byla k dispozici kalibrační křivka, udávající vztah mezi teplotou ve vzorku a na teplotním čidle.

Spektrometr byl vybaven funkcí Lock, která na základě kontrolování rezonanční frekvence deuteria v průběhu měření automaticky stabilizuje pomocnými cívkami homogenitu pole B_0 .

Rezonanční frekvence ¹ H	500,1313375 MHz
Délka π pulsu	25 μs
Délka $\pi/2$ pulsu	12,5 µs
parametry τ, použité v metodě CPMG (parametr D20 v nastavení spektrometru)	(0,2; 0,5; 1) ms

Tabulka 4.1.2: Parametry měření na spektrometru Bruker, 500MHz

4.1.2. Odhad chyby měření

Při provedení jednoho měření relaxační doby T_1 nebo T_2 na spektrometru NMR se může zdát, že výsledky jsou velmi přesné. Relativní chyba pro relaxační dobu, určenou fitem závislostí (2.3.2), (2.3.4), se pohybovala kolem 0,5% pro měření na 500MHz spektrometru a kolem 1% pro měření na 200MHz spektrometru.

Byla provedena série měření relaxační doby T_1 etanolu při 278K za účelem porovnání reprodukovatelnosti. Výsledky naznačují chybu kolem 0,5%.

Chyba měření relaxačních dob T_1 , T_2 je ale dána především nepřesností v nastavení teploty. V průběhu experimentu je teplot stabilní v rozmezí 0,25°C, ale po změně teploty a jejím opětovném nastavení nedostaneme stejný výsledek. Dle zkušeností s reprodukovatelností výsledků po delší době [14] je relativní chyba měření kolem 5%.

Hodnota 5% je tedy korektní relativní chybou měření relaxačních dob.

4.2 ¹H spektrum etanolu a butanolu

Naměřená spektra čistého deuterovaného etanolu a butanolu (pro teplotu 278K) jsou vykreslena v grafech 4.2.1 a 4.2.2. V obou grafech vidíme výrazný pík vodíku z OH skupiny na 5,6ppm (etanol) a 4,8ppm (butanol). Vedle něj signál zbytkové vody ve vzorku na 4,8ppm, respektive na 4,5ppm. Dále jsou patrné málo výrazné píky, pocházející od vodíků z CH₂ a CH₃ skupin, které nebyly nahrazeny deuterii. Deuterizace vzorku totiž nikdy nemůže být dokonalá. Tyto signály vidíme na 3,6ppm a 1,2ppm pro etanol a na 3,3ppm, 1,3ppm, 1,1ppm a 0,7ppm pro butanol.



Graf 4.2.1: ¹H spektrum čistého etanolu při 278K



Graf 4.2.2: ¹H spektrum čistého butanolu při 278K

Protože relativní integrální intenzita píku odpovídá zastoupení vodíku s danou hodnotou chemického posuvu v molekule, můžeme odečtením integrálů zjistit stupeň deuterizace vzorku. Například pro normální etanol je poměr integrálů pod píkem od CH₂ skupiny a od OH skupiny 2:1. V použitém vzorku deuterovaného etanolu byl poměr těchto integrálů 0,0064:1. Zastoupení deuteria na této pozici je tedy 99,68%. Stejným způsobem byl stanoven stupeň deuterizace na ostatních pozicích v etanolu i butanolu, výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.2.1 (skupiny CH₂ v butanolu jsou číslovány směrem od OH skupiny).

Výpočtem průměru byl zjištěn stupeň deuterizace (99,540 \pm 0,005)% u etanolu a (99,499 \pm 0,004)% u butanolu.

Výrobce Sigma-Aldrich udává stupeň deuterizace 99,5% pro etanol a 98% pro butanol.

poloha H v etanolu	CH ₂	CH ₃		
stupeň deuterizace [%]	$99,\!68 \pm 0,\!006$	$99,\!447\pm0,\!008$		
poloha H v butanolu	CH_2^{1}	$\mathrm{CH_2}^2$	CH_2^3	CH_3
stupeň deuterizace [%]	$99,525 \pm 0,008$	$99,\!415 \pm 0,\!009$	$99,\!53 \pm 0,\!008$	$99{,}517 \pm 0{,}007$

Tabulka 4.2.1: Stupeň deuterizace na jednotlivých polohách v molekule

4.3 Závislost relaxačních rychlostí na koncentraci radikálu TEMPO

Spin-mřížková relaxační doba byla měřena metodou inversion recovery, spin-spinová relaxační doba metodou CPMG. Použité metody ilustrují grafy 4.3.1 a 4.3.2. Relaxační doby byly určeny fitem závislostí (2.3.2), (2.3.4). Jako veličina, úměrná příčné magnetizaci byl brán integrál pod píkem ve spektru.

Grafy 4.3.1 a 4.3.2 ilustrují principy měření spin-mřížkové a spin-spinové relaxační doby.



Graf 4.3.1: Ilustrace metody inversion recovery

Na dolním obrázku vidíme vybraná spektra naměřená s různými odstupy π a π/2 pulsu (sekvence na Obr. 2.3.1), měřené na čistém butanolu při teplotě 278K pro fit závislosti (2.3.2), vykreslená v perspektivě (časová osa míří dozadu). Na horním vidíme exponenciální návrat podélné složky magnetizace k rovnovážné hodnotě podle závislosti (2.3.2)



Graf 4.3.2: Ilustrace metody CPMG

Na dolním obrázku vidíme vybraná spektra naměřená s různým počtem opakování základní sekvence (Obr. 2.3.2), měřené na čistém butanolu při teplotě 278K pro fit závislosti (2.3.4), vykreslená v perspektivě (časová osa míří dozadu). Na horním vidíme exponenciální návrat příčné složky magnetizace k rovnovážné hodnotě podle závislosti (2.3.4)

Při všech teplotách a na obou spektrometrech byla naměřena lineární závislost relaxačních rychlostí R_1 , R_2 na koncentraci radikálu TEMPO. Naměřené závislosti jsou znázorněny v grafech 4.3.3, 4.3.4, 4.3.5 a 4.3.6. Všechny naměřené hodnoty relaxačních dob a vypočtené hodnoty relaxačních rychlostí jsou zapsány v tabulkách v příloze.

Podle teorie (podkapitoly 2.3 a 2.4) by skutečně měla být závislost relaxačních rychlostí pro malé koncentrace radikálu na jeho počáteční koncentraci lineární. Výsledky měření tedy odpovídají očekávání.

V grafech pozorujeme odchylky od přímkové závislosti. Vidíme, že naměřené body leží nad i pod regresní přímkou, na první pohled jsou kolem přímky náhodně rozmístěné. Lze se domnívat, že může jít o vliv nepřesného namíchání koncentrací radikálu. Tomu nahrává fakt, že jedno rozložení odchylek naměřených bodů od regresní přímky je společné pro R_1 i R_2 etanolu (grafy 4.3.3 a 4.3.4) a jiné rozložení je zase společné pro R_1 a R_2 butanolu (grafy 4.3.5 a 4.3.6).



Graf 4.3.3: R1 etanolu v závislosti na koncentraci radikálu TEMPO



Graf 4.3.4: R2 etanolu D5 v závislosti na koncentraci radikálu TEMPO



Graf 4.3.5: $\rm R_1$ butanolu D9 v závislosti na koncentraci radikálu TEMPO



Graf 4.3.6: R_2 butanolu D9 v závislosti na koncentraci radikálu TEMPO

Měření bylo provedeno pro tři teploty (298, 278 a 250K) na 500MHz spektrometru s kalibrovaným teplotním čidlem a pro teplotu 297K na 200MHz spektrometru, kde bylo přesné měření teploty problematické. Vidíme, že data se liší poměrně výrazně od dat získaných na 500MHz. Zřejmě šlo o špatné nastavení teploty. Relaxační rychlosti sice obecně závisí na rezonanční frekvenci, ale jen v případě korelačních dob srovnatelných s Larmorovou periodou vodíkových protonů v_I^{-1} , nebo volných elektronů radikálu v_S^{-1} (tj. mezi 10⁻⁹ a 10⁻¹²s). V tomto případě by ale měly korelační doby být mezi těmito hodnotami a relaxační doby by neměly proto na frekvenci záviset.

Na tento fakt se lze podívat i z druhé strany, protože pokud by se závislosti pro 500 a 200MHz lišily výrazněji, bylo by zřejmé, že korelační doby leží v oblasti, kdy relaxace závisí na frekvenci. To, že tomu tak nebylo, můžeme tedy považovat za signál, že korelační doby opravdu leží v očekávaném intervalu mezi v_I^{-1} a v_S^{-1} .

Metodou lineární regrese byly zjištěny sklony *K* naměřených závislostí, které jsou uvedeny v tabulkách 4.3.1, 4.3.2. Pro porovnání je uvedena relaxační rychlost $R_{1,2}(0)$, která byla naměřena pro čisté alkoholy. Relaxační rychlosti R_1 etanolu byly na 200MHz spektrometru při teplotě 297K měřeny dvakrát (297K (1,2)).

	Spin-mřížková relaxační rychlost <i>R</i> ₁		Spin-spinová relax	kační rychlost R ₂
Teplota	$K_1 [10^3 \text{ s}^{-1}]$	$R_{l}(0) [s^{-1}]$	$K_2 [10^3 \text{ s}^{-1}]$	$R_2(0) [s^{-1}]$
298K	$3,2 \pm 0,3$	$0,\!35\pm0,\!02$	$4,9 \pm 0,3$	
297K (1)	$3,5 \pm 0,3$	$0{,}56\pm0{,}03$		
297K (2)	$3,6 \pm 0,3$	$0{,}34\pm0{,}02$		
278K	$5,1 \pm 0,4$	$0{,}52\pm0{,}03$	$6,9\pm0,4$	$3,2 \pm 0,2$
250K	$8{,}7\pm0{,}7$	$0{,}87\pm0{,}04$	$13,6 \pm 0,7$	$2,1 \pm 0,1$

 $R_{1,2} = K_{1,2}c_T \tag{4.3.1}$

Tabulka 4.3.1: Parametry závislostí relaxačních rychlostí etanolu na koncentraci radikálu

	Spin-mřížková rel	laxační rychlost R ₁	Spin-spinová relax	ační rychlost <i>R</i> ₂
Teplota	$K_1 [10^3 \text{ s}^{-1}]$	$R_{l}(0) [s^{-1}]$	$K_2 [10^3 \text{ s}^{-1}]$	$R_2(0) [s^{-1}]$
298K	$7,1\pm0,6$	$0,\!67 \pm 0,\!03$	$11,1\pm0,7$	
297K	$8,7\pm0,7$	$0{,}76\pm0{,}04$	14 ± 1	
278K	12 ± 1	$0{,}97 \pm 0{,}05$	19 ± 1	$1,\!36\pm0,\!07$
250K	20 ± 2	$1{,}24\pm0{,}06$	40 ± 2	$2,4\pm0,1$

Tabulka 4.3.2: Parametry závislostí relaxačních rychlostí butanolu na koncentraci radikálu

Vidíme, že relaxační rychlosti pro nulovou koncentraci radikálu jsou malé i ve srovnání s relaxačními rychlostmi pro nejmenší koncentraci radikálu. Relaxace prostřednictvím radikálu je velmi efektivní, což odpovídá tomu, že magnetický moment elektronu je asi 600 krát větší, než jaderný magnetický moment.

Víme (rovnice (2.4.21)), že relaxační příspěvky od rotace jsou úměrné výrazu η/T , viskozitě dělené teplotou. Taková závislost se dá očekávat i u ostatních relaxačních příspěvků, protože teplota a viskozita jsou určující parametry pro rychlost veškerého molekulárního pohybu.

Porovnáme-li sklony závislostí R_1 nebo R_2 na koncentraci radikálu pro etanol $K_{1,et}$, $K_{2,et}$ a butanol $K_{1,but}$, $K_{2,but}$, vidíme, že jsou v poměru 1:2,2 až 1:3. To zhruba odpovídá podílu viskozit těchto alkoholů η_{but}/η_{et} (byla použita viskozita pro čistý etanol, zdroj: [15]) Podíly pro všechny teploty jsou zapsány v tabulce 4.3.3.

<i>T</i> [K]	298	297	278	250
$K_{1,but}/K_{1,et}$	$2,\!22\pm0,\!06$	$2,\!35\pm0,\!05$	$2,\!49\pm0,\!05$	$3,06 \pm 0,06$
$K_{2,but}/K_{2,et}$	$2,\!27\pm0,\!04$	$2,\!08\pm0,\!05$	$2,\!75\pm0,\!03$	$3,\!09\pm0,\!03$
η_{but}/η_{et}	2,41	2,42	2,82	3,77

Tabulka 4.3.3: Porovnání podílů směrnic K_1 a K_2 závislosti (4.3.1) a podílů viskozit etanolu a butanolu

Vidíme, že podíly směrnic $K_{1,but}/K_{1,et}$ a $K_{2,but}/K_{2,et}$ se s podíly viskozit η_{but}/η_{et} přibližně shodují a vykazují podobnou závislost na teplotě. Rozdíl relaxačních rychlostí etanolu a butanolu lze tedy zřejmě vysvětlit jejich různými viskozitami. Pomalejší molekulární pohyby viskóznějšího butanolu mají totiž delší korelační doby a jsou tedy efektivnějším relaxačním mechanismem.

V grafech 4.3.7 a 4.3.8 jsou vykresleny závislost směrnice spin-mřížkové a spin-spinové relaxační rychlosti K_1 , K_2 na podílu η/T . Vidíme, že závislost je přibližně lineární a že hodnoty pro etanol a butanol leží na stejné přímce. Rozdíl mezi nimi je tedy z hlediska relaxací dán opravdu pouze viskozitami.

Relaxační rychlosti rostoucí s podílem η/T jsou v souladu s výsledky z práce [5], kde byla na glycerinu naměřena závislost spin-spinové relaxační rychlosti rostoucí s podílem η/T . Závislost spin-mřížkové relaxační rychlosti glycerinu na η/T byla zjištěna rostoucí a od jisté hodnoty klesající, ovšem pro naše hodnoty η/T a při naší velké rezonanční frekvenci jader bychom se měli nacházet v první části závislosti.

Pouze na grafu 4.3.7 pro spin-mřížkovou relaxaci se od přímkové závislosti odchyluje bod pro butanol při 250K, který vidíme vpravo nahoře. K rozlišení, zda se jedná o chybu, by bylo nutné provést další měření. Na grafu 4.3.8 pro směrnice spin-spinových relaxačních rychlostí bod pro butanol při 250K na přímce závislosti v rámci chyby leží.





4.4 Závislost relaxačních rychlostí na teplotě

Jak bylo diskutováno v minulém oddíle, měření pro teploty 298, 278 a 250K bylo provedeno na 500MHz spektrometru s kalibrovaným teplotním čidlem a pro teplotu 297K na 200MHz spektrometru, kde bylo přesné měření teploty problematické. Na grafech 4.4.1, 4.4.3 a 4.4.5 vidíme, že teplota vzorku v 200MHz spektrometru byla pravděpodobně o přibližně 3K nižší, než udával teploměr. Taková odchylka je možná, neboť teploměr nebyl umístěn přímo u vzorku. Uvážíme-li tuto korekci, dostáváme relaxační doby nezávislé na frekvenci, což souhlasí s teorií.

Spin-mřížkové i spin-spinové relaxační rychlosti s teplotou klesaly (v daném rozsahu teplot), jak je vidět z grafů 4.4.1 - 4.4.4. Naměřené body jsou proloženy křivkami pouze pro přehlednost, nejedná se o fit nějaké závislosti, protože počet naměřených bodů není dostatečný na podrobnější analýzu, než je konstatování sestupného trendu.







Graf 4.4.3: R₁ butanolu v závislosti na teplotě



Graf 4.4.4: R₂ butanolu v závislosti na teplotě

Z poklesu relaxačních dob s teplotou lze vyvodit několik závěrů.

Korelační doba chemické výměny τ_K by se měla na základě známých termodynamických zákonitostí zkracovat s rostoucí teplotou, zatímco chování relaxační doby T_{IK} vodíku pevně vázaného v komplexu s radikálem (viz oddíly 2.4.4, 2.4.7) s teplotou může být různé. Podle rovnice (2.4.39) je naměřená relaxační rychlost dána převrácenou hodnotou součtu τ_K a T_{IK} . Pokud by korelační doba chemické výměny byla delší, než T_{IK} , musela by výsledná, naměřená relaxační rychlost s teplotou růst. Fakt, že R_I s teplotou klesá tedy potvrzuje aproximaci (2.4.40).

Předpokládáme-li, že je splněna podmínka pro korelační doby $\tau_{Ic}\omega_I \ll 1$, $\tau_{2c} \omega_S \gg 1$ a $\tau_{2h} \omega_S \gg 1$ (což, jak bylo diskutováno v oddílu 2.4.4 znamená, že $\tau_{Ic} \leq 10^{-10}$ s a τ_{2c} , $\tau_{2h} \geq 10^{-12}$ s), platí aproximace (2.4.42) a (2.4.46). Spolu s aproximací (2.4.40) to znamená, že relaxační rychlosti závisí na korelačních dobách lineárně. Potom se tedy i korelační doby budou zřejmě zkracovat s rostoucí teplotou. Toto platí pro rotace komplexu, kdy korelační doba τ_{RK} je podle (2.4.22) úměrná podílu viskozity a teploty $\eta(T)/T$, což je přinejmenším ve zkoumaném rozsahu klesající funkce. Stejně tak lze očekávat s teplotou klesající dobu života komplexu τ_K . U relaxační doby elektronů je situace komplikovanější. Charakter závislosti na

teplotě se může být různý, podle převládajícího mechanismu relaxace. Pro většinu mechanismů je spíše typický růst relaxační doby s teplotou. Kdyby tomu tak bylo i v případě volného elektronu radikálu TEMPO, bylo by možné elektronovou relaxaci jako zdroj relaxace jader vyloučit.

4.5 Porovnání R₂ se šířkou čáry

Z dat, naměřených na spektrometru Bruker Avance 500 byla zjištěna pološířka (tzv. FWHM – plná šířka v polovině výšky) píků vodíku ze skupny OH. Pološířka je nepřímo úměrná spin-spinové relaxačí době T_2^* , která není oproštěná od vlivu nehomogenity pole **B**₀:

$$R_2^* = \frac{1}{T_2^*} = \pi(FWHM) \tag{4.5.1}$$

Kde *FWHM* je pološířka píku v Hz a R_2^* je relaxační rychlost příslušející k T_2^* . Porovnáním s hodnotami spin-spinové relaxační rychlosti R_2 bylo zjištěno, že obě hodnoty jsou velmi blízké. Pro ilustraci byly hodnoty R_2 a R_2^* pro butanol vyneseny do grafu 4.5.1.



Graf 4.5.1: Porovnání R_2 a R_2^* pro butanol

4.6 Posuv frekvence OH protonu

V datech naměřených na spektrometru Bruker Avance 500 je patrná přibližně lineární závislost rezonanční frekvence protonu z OH skupiny na koncentraci radikálu, což je v souhlasu s rovnicí (2.4.48). Chování spektra v závislosti na koncentraci radikálu je znázorněno v grafu 4.6.1. na příkladu etanolu při teplotě 278K. Pro butanol a pro ostatní teploty bylo chování podobné.



Graf 4.6.1: ¹H Spektrum etanolu při teplotě 278K a různých koncentracích radikálu TEMPO (poměr výšek píku OH protonu odpovídá jen kvalitativně, skutečný rozdíl byl větší)

Závislosti posuvu Larmorovy frekvence Δv pro etanol a butanol na koncentraci radikálu jsou vykresleny v grafech 4.6.2 a 4.6.3. Jsou uvažovány jako relativní, nulový posuv je položen do rezonanční frekvence při nulovém obsahu radikálu TEMPO pro danou teplotu. Vidíme, že sklon závislosti v daném rozsahu prakticky nezávisel na teplotě.

Chybu rezonanční frekvence, tedy chybu stanovení polohy maxima píku ve spektru, jsem odhadnul jako 1/4 šířky maxima v polovině výšky.

Vidíme, že velmi výrazné chyby jsou vyznačeny u posuvů pro 250K. Je to způsobeno tím, že šířka píku se, v souladu s R_2 , výrazně zvětšovala s klesající teplotou.



koncentraci radikálu TEMPO



koncentraci radikálu TEMPO

Metodou lineární regrese byly zjištěny parametry naměřených závislostí. Sklony Q regresní přímky (4.6.1) jsou uvedeny v tabulce 4.6.1.

$$\Delta v = Qc_T \tag{4.6.1}$$

	Etanol	Butanol
Teplota	Q [kHz]	Q [kHz]
298K	$6,0\pm0,6$	$8,2 \pm 0,4$
278K	$7,2 \pm 0,4$	$8,3 \pm 0,7$
250K	6 ± 2	$8,5\pm0,7$

Tabulka 4.6.1: Sklon závislosti posuvu rezonanční frekvence Δv OH protonu na koncentraci radikálu TEMPO

Kapitola 5 Interpretace experimentálních výsledků

5.2 Odhad hmotnostního zlomku *p_k*

Každý příspěvek k relaxaci, související s komplexy je úměrný relativnímu zastoupení komplexů vůči volným alkoholům p_k . V podkapitole 2.5 jsme dospěli k rovnici (2.5.8), která určuje příspěvek k relaxaci až na faktor $\alpha \in (0, 1)$. Faktor α má vlastně význam podílu počtu komplexů k celkovému počtu všech molekul radikálu TEMPO ve směsi.

$$p_{K} = \frac{\frac{M_{A}}{M_{T}}c_{T}}{\frac{k_{-}}{k_{+}}\frac{M_{A}}{M_{T}}c_{T} + 1} = \frac{M_{A}}{M_{T}}c_{T}\alpha(c_{T},\kappa)$$
(2.5.8)

Odhad α můžeme vylepšit. Byly naměřeny lineární závislosti relaxačních dob na c_T . Vztah (2.5.8) není obecně lineární v c_T . Zakřivení funkce $p_K(c_T)$ závisí na parametru $\kappa = k/k_+$ poměru rychlostních konstant tvorby a zániku komplexů. Pro $\kappa \to 0$ je vztah zcela lineární.

Porovnáním s naměřenými daty můžeme říci, že bezpečně $\kappa < 100$ pro etanol a $\kappa < 60$ pro butanol. Jinak by se musela nelinearita v získaných datech znatelně projevit. Pro kontrolu byl proveden nelineární fit funkce (2.4.44) $R_{2\kappa} p_{\kappa}(c_T)$ se dvěma parametry $R_{2\kappa}$ a κ v programu Gnuplot. Pro všechny sady dat se odhad κ ohyboval kolem 70 pro etanol a kolem 40 pro butanol a jejich standardní relativní odchylka kolem 90%. Když vezmeme v úvahu asymetrické chování tvaru křivky vůči κ , kdy pro menší κ na daném intervalu křivku nerozlišíme od přímky, zatímco pro velké κ se její tvar mění značně, že zmíněný horní odhad není špatný.

Srovnáním s grafem 5.2.1 můžeme dojít k závěru, že by bylo možné provedený odhad spíše ještě zpřísnit. V grafu jsou vykresleny naměřené relaxační rychlosti pro butanol při 298K, proložené závislostmi (2.4.44), kde hmotnostní zlomek p_k nebyl aproximován, ale vypočten podle (2.5.8), přičemž $\kappa = k/k_+$ bylo užito jako pevný parametr a fitován byl pouze parametr $R_{2\kappa}$. Vidíme, že na data zřejmě nejlépe sedí lineární závislost. Pro malé zakřivení by rozdíl nebyl znatelný, pro hodnotu $\kappa = 60$ už je zakřivení velké a naměřená data by měla být pravděpodobně jiná.

Užijeme-li podmínku $\kappa < 100$ pro etanol a $\kappa < 60$ pro butanol v předpisu pro α , zjistíme, že pro oba alkoholy platí $\alpha \in (0,7; 1)$. V dalších výpočtech položíme pevně $\alpha = 0.9 \pm 0.05$.



Graf 5.2.1: Fit závislosti R_1 butanolu na koncentraci radikálu TEMPO závislostí (2.5.8) při různém nastavení parametru κ

5.3 Odhad hodnoty konstanty hyperjemné interakce

Nyní předpokládejme platnost předpokladu rychlé chemické výměny. Tedy že korelační doba chemické výměny (doba života komplexu) bude zanedbatelná oproti spin-spinové i spin-mřížkové relaxační době protonu v komplexu $\tau_K \ll T_{IK}$, T_{2K} a posuv frekvence protonu v komplexu bude dostatečně malý, aby platilo $\tau_K \Delta \omega_K \ll 1$. Jak bylo popsáno v oddílu 2.4.7, tento předpoklad pravděpodobně splněn je.

Závislost posuvu resonanční frekvence OH protonu na koncentraci radikálu je v přiblížení rychlé chemické výměny podle rovnic (2.4.50) a (2.5.8)

$$(\Delta \nu)_{HF} = -A \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{\nu_I}{4k_B T} \frac{M_A}{M_T} \alpha c_T$$
(5.3.1)

Dosazením hodnot z tabulky (5.3.1) a porovnáním se sklony naměřené závislosti Q z tabulky 4.6.1 můžeme spočítat hyperjemnou konstantu A interakce vodíkového jádra z OH skupiny alkoholu s volným elektronem radikálu TEMPO. Výsledky shrnuje tabulka 5.3.2.

Směrodatné odchylky byly určeny metodou přenosu chyb. Konstanty z tabulky 5.3.1 byly s výjimkou koeficientu α ve srovnání se směrnicí Q a s teplotou T považovat za přesné. Směrodatná odchylka určení teploty byla odhadnuta na 0,5°C. Největší příspěvek ke směrodatné odchylce pochází od nepřesnosti v určení koeficientu α .

gyromagnetický poměr jádra ¹ H	γı	2,67513·10 ⁸ rad s ⁻¹ T ⁻¹
gyromagnetický poměr elektronu	γs	1,75882·10 ¹¹ rad s ⁻¹ T ⁻¹
resonanční frekvence jádra ¹ H v poli spektrometru Bruker Avance 500	VI	500,131 MHz
Boltzmannova konstanta	k_B	1,3806504·10 ⁻²³ J K ⁻¹
molární hmotnost alkoholu	M_A	společné označení pro M_{et} a M_{but}
molární hmotnost etanolu	M_{et}	51,11 g mol ⁻¹
molární hmotnost butanolu	M_{but}	83,00 g mol ⁻¹
molární hmotnost radikálu TEMPO	M_T	156,25 g mol ⁻¹
podíl počtu komplexů k celkovému počtu molekul radikálu TEMPO (odhadnuto)	α	$0,9\pm0,05$

Tabulka 5.3.1: Použité konstanty

	Etanol	Butanol
Teplota	$A [10^{-28} \text{ J}]$	$A \ [10^{-28} \ J]$
298K	$10,2 \pm 0,6$	$8,5\pm0,8$
278K	$11,4 \pm 0,7$	$8,1\pm0,7$
250K	$8{,}6\pm0{,}5$	$7,5\pm0,7$

Tabulka 5.3.2: Hyperjemná konstanta

Pro srovnání, v [10] se udává $A \approx 2 \cdot 10^{-29}$ J pro interakci iontů Mn⁺⁺ s vodíkovými jádry vody a [8] udává pro systém alkoholů a radikálu TEMPO hodnoty $A \approx 7 \cdot 10^{-28}$ J. Výsledky se tedy dobře shodují.

5.4 Odhad korelační doby au_{1h}

Předpokládejme splnění podmínky pro korelační doby $\tau_{Ic}\omega_I \ll 1$, $\tau_{2c}\omega_S \gg 1$ a $\tau_{2h}\omega_S \gg 1$. Jak bylo diskutováno, tato podmínka je značně omezující. Nicméně pro náš studovaný systém by podle [8] mohla platit. Její splnění implikuje současně možnost použít limitu rychlé chemické výměny.

Rovnice (2.4.47) udává závislost rozdílu relaxačních dob na koncentraci radikálu ve zmíněném přiblížení

$$R_2 - R_1 = \frac{1}{4} \frac{A^2}{\hbar^2} \tau_{1h} \frac{M_A}{M_T} \alpha c_T$$
(2.4.47)

Dosazením do rovnice (2.4.47) a porovnáním se sklony naměřených závislostí R_1 a R_2 , uvedenými v tabulkách 4.3.1, 4.3.2, získáme součin $A^2 \tau I_h$. Dosazením hodnot hyperjemné konstanty z tabulky 5.3.2 získáme korelační doby τ_{Ih} chemické výměny, nebo spin-mřížkové relaxace elektronu v radikálu (záleží na tom, která je kratší). Ty jsou uvedeny v tabulce 5.4.1.

	Etanol	Butanol
Teplota	$ au_{1h} [10^{-11} \mathrm{s}]$	$ au_{Ih} [10^{-11} \mathrm{s}]$
298K	4 ± 1	8 ± 3
278K	$3,3 \pm 0,4$	16 ± 6
250K	16 ± 4	58 ± 25

Tabulka 5.4.1: Korelační doba au_{1h}

Vidíme, že korelační doby vyšly závislé na teplotě. S klesající teplotou výrazně rostou. Takové chování bychom na základě termodynamických úvah očekávali od korelační doby chemické výměny. U relaxační doby elektronu záleží charakter teplotní závislosti na mechanismu relaxace, pro většinu z nich je spíše opačný. Kdyby byl tento mechanismus znám, bylo by možné na základě této teplotní závislosti určit, který z příspěvků z rovnice (2.4.31) je pro korelační dobu τ_{1h} významnější.

Hodnot je ale příliš málo na podrobnější diskusi. Hodnoty leží v intervalu $10^{-11} - 10^{-10}$ s. To znamená, podle (2.4.31), že ani korelační doba chemické výměny, ani elektronová podélná relaxační doba není kratší, než tato hodnota. Toto zjištění není v rozporu s počátečním předpokladem o korelačních dobách.

5.5 Odhad korelační doby au_{1c}

Předpokládejme opět platnost podmínky na korelační doby $\tau_{1c}\omega_I \ll 1$, $\tau_{2c}\omega_S \gg 1$ a $\tau_{2h}\omega_S \gg 1$.

Potom pro spin-mřížkovou relaxační dobu platí jednoduchý vztah (2.4.42):

$$R_1 = \frac{3}{10} b_{IS}^2 r^{-6} p_K \tau_{1c} \tag{2.4.42}$$

Dosazením γ_I , γ_S , \hbar , μ_0 , M_A , M_T a α do rovnice (2.4.42) a porovnáním s naměřenou závislostí R_I , uvedenou v tabulkách 4.3.1, 4.3.2 získáme hodnoty výrazu τ_{Ic} r⁻⁶. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.5.1.

	Etanol	Butanol
Teplota	$\tau_{lc} r^{-6} [10^{-13} \text{ s Å}^{-6}]$	$ au_{Ic} r^{-6} [10^{-13} \text{ s Å}^{-6}]$
298K	$1,5 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,5$
297K (1)	$1,6 \pm 0,2$	$4,0\pm0,5$
297K (2)	$1,7 \pm 0,2$	
278K	$2,3 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,8$
250K	$4,0\pm0,5$	9 ± 1

Tabulka 5.5.1: Hodnoty výrazu $\tau_{1c}r^{-6}$

Délka *r* je vzdálenost vodíkového jádra alkoholu od volného elektronu radikálu. Odhadneme-li ji délkou vodíkové vazby, což je přibližně 2Å [1], dostaneme korelační doby τ_{lc} , které jsou uvedeny v tabulce 5.5.2. Chyba odhadu délky vazby byla brána jako 0,1Å.

	Etanol	Butanol
Teplota	$\tau_{lc} [10^{-11} \mathrm{s}]$	$ au_{Ic} [10^{-11} { m s}]$
298K	$0,\!9 \pm 0,\!3$	$2,0 \pm 0,7$
297K (1)	$1,0 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,8$
297K (2)	$1,1\pm0,4$	
278K	$1,5 \pm 0,5$	4 ± 1
250K	$2,5 \pm 0,8$	6 ± 2

Tabulka 5.5.1: Odhad korelační doby τ_{1c}

Korelační doby z tabulky 5.5.1 leží v intervalu $10^{-11} - 10^{-10}$ s. To znamená, podle (2.4.23), že ani korelační doba chemické výměny, elektronová podélná relaxační doba, ani korelační doba rotace komplexu není kratší, než tato hodnota. Toto zjištění není v rozporu s počátečním předpokladem o korelačních dobách.

Interpretace výsledku ale není jednoznačná. Korelační doba τ_{Ih} , odhadnutá v předešlém oddílu, je kratší a především má výraznější závislost na teplotě, než τ_{Ic} . Podle (2.4.23) a (2.4.31) by mohly být rozdílné, jen kdyby τ_{Ic} byla určena převážně rotačním příspěvkem a platilo by $\tau_{Ic} \approx \tau_{RK}$. V tom případě můžeme podle rovnice (2.4.22), použijeme-li viskozitu podle [15] (předpokládáme, že pro deuterovaný etanol a butanol s malým množstvím radikálu je viskozita stejná, jako pro etanol a butanol čistý), odhadnout efektivní poloměr

komplexu *a*. Ten odpovídá poloměru tuhé koule, která by se vlivem tepelných fluktuací pohybovala se stejnou korelační dobou v kapalině o stejné viskozitě.

Po dosazení hodnot z tabulky 5.5.1 obdržíme pro efektivní poloměr komplexu výsledek kolem 2Å. Podle geometrie molekul komplexu by měl být poloměr asi dvakrát větší.

Závěr

Byly naměřeny spin-mřížové a spin-spinové relaxační rychlosti v systémech deuterovaného etanolu a butanolu s malým množstvím (od 0,05-1,5% hmotnosti) rozpuštěného radikálu TEMPO. Byla zjištěna lineární závislost na koncentraci radikálu, což odpovídá teorii.

Porovnáním naměřených výsledků pro etanol a butanol a při různých teplotách byla ověřena přibližně lineární závislost relaxačních dob a podílu viskozity a teploty η/T . Rozdílné relaxační doby pro etanol a butanol lze tedy podle očekávání vysvětlit různými viskozitami těchto látek.

Rozdíl mezi naměřenými spin-mřížkovými a spin-spinovými relaxačními rychlostmi nasvědčuje tomu, že se v roztoku skutečně tvoří komplexy alkohol-radikál přes vodíkovou vazbu.

Byl zformulován jednoduchý model kinetiky vzniku a zániku komplexů alkohol-radikál, který byl využit při interpretaci výsledků. Podle něj se minimálně 70% molekul radikálu nachází v komplexu s alkoholem.

Bylo ukázáno, že je-li korelační doba chemické výměny (doba života komplexu) zanedbatelná oproti spin-spinové relaxační době protonu v komplexu $\tau_K \ll T_{2K}$ a posuv frekvence protonu v komplexu je dostatečně malý, aby platilo $\tau_K \Delta \omega_K \ll 1$, jsou relaxační doby i posuv frekvence, naměřené na roztoku, přímo úměrné relaxační rychlosti a posuvu frekvence pro jádro účastnící se vodíkové vazby s radikálem. Konstantou úměrnosti je molární zlomek radikálu v roztoku.

V tomto přiblížení "rychlé chemické výměny" byly z frekvenčních posuvů vypočteny hyperjemné konstanty pro kontaktní interakci volného elektronu radikálu a vodíkového jádra, účastnícího se vodíkové vazby. Jejich velikost se pohybovala kolem 8·10⁻²⁸J.

Byl učiněn pokus o přiřazení relaxačních příspěvků k relaxačním mechanismům, které by v systému mohly fungovat. Doba života komplexů je pravděpodobně v řádu 10⁻¹¹s, nebo delší. Přiřazení hlavního mechanismu relaxace ale není jednoznačné.

Cesta k přesnějším informacím o relaxačních mechanismech by mohla vést přes měření pro více teplot ve větším rozsahu. Různé relaxační mechanismy mohou mít totiž různo teplotní závislost. Další možnost pro zpřesnění výsledků by mohlo být provedení počítačové simulace pro lepší odhad korelační doby rotace komplexu, protože aproximace tuhou koulí je u komplexu alkohol-TEMPO poměrně hrubá. Odhad korelační doby rotace komplexu by mohl potvrdit nebo vyvrátit její roli v procesu relaxace.

Literatura

[1] *Wikipedia, The Free Encyclopedia – Hydrogen Bond* [online], editováno 24. 4. 2011 [citováno 8. 5. 2011], http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_bond

[2] S. Mango: Early target material research with chemical dopants, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, A 526, 1-6

[3] H. Štěpánková et al.: Nuclear spin-lattice relaxations in etanol with dissolved TEMPO radicals, *Acta Physica Slovaca*, 2000, Vol. 56, No. 2, P. 141-144.

[4] J. Englich, J. Pilař, B. Sedlák: *Experimentální metody biofyziky II, Metody magnetické rezonance*, 1983, SPN Praha.

[5] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound: Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, *Physical Review*, 1948, Vol. 73, No. 7, P. 679-712.

[6] J. Kowalewski, L. Mäler, *Nuclear Spin Relaxation in Liquids: Theory, Experiments, and Applications*, 2006, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton (U.S.A.)

[7] L. Banci, I. Bertini, C. Luchinat: *Nuclear and Electron Relaxation, The Magnetic Nucleus-Unpaired Electron Coupling in Solution*, 1991, VCH, Weinheim

[8] A. L. Butshatshenko, A. M. Vassermann, Stabilnyje Radikaly, Chimia, Moskva, 1973

[9] J. King, N. Davidson: On the T_1/T_2 Ratio for Protons in Aquaeous Solutions, *The Journal of Chemical Physics*, 1958, Vol. 29, No. 4, P. 787-791.

[10] N. Bloembergen: Proton Relaxation Times in Paramagnetic Solutions, *The Journal of Chemical Physics*, 1957, Vol. 27, No. 2, P. 572.

[11] *Wikipedie, Otevřená encyklopedie – Rychlostní rovnice* [online], editováno 30. 4. 2011 [citováno 7. 5. 2011], <http://cs.wikipedia.org/wiki/Rychlostní_rovnice>

[12] *Wikipedia, The Free Encyclopedia – TEMPO* [online], editováno 13. 5. 2011 [citováno 17. 5. 2011], < http://en.wikipedia.org/wiki/TEMPO>

[13] E. Bunyatova, Interní sdělení Katedry fyziky nízkých teplot MFF UK

[14] Ústní sdělení v rámci NMR sekce Katedry fyziky nízkých teplot MFF UK

[15] M. Jahoda, O. Holeček., L. Schreiberová: *E-tabulky, Fyzikální vlastnosti látek,* internetové stránky Ústavu chemického inženýrství VŠCHT Praha [online], citováno 8. 5. 2011, http://www.vscht.cz/uchi/e_tabulky/index.html

Přílohy

A. Relaxační doby naměřené na 200MHz spektrometru

c_T [%]	T_1 [ms]	$R_{1} [s^{-1}]$
0,0	3000 ± 100	$0,34 \pm 0,01$
0,057	370 ± 20	$2,7 \pm 0,2$
0,12	145 ± 7	6,9 ± 0,3
0,12	147 ± 7	6,8 ± 0,3
0,22	90 ± 5	$11,1 \pm 0,6$
0,22	94 ± 5	$10,6 \pm 0,6$
0,50	55 ± 3	18 ± 1
0,50	57 ± 3	$17,5 \pm 0,9$
1,0	22 ± 1	46 ± 2
1,0	22 ± 1	46 ± 2
1,6	$17,9 \pm 0,9$	56 ± 3
1,6	$18,2 \pm 0,9$	55 ± 3

Tabulka A.1: Závislost spin-mřížkové relaxační doby T₁ etanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 297K

c_T [%]	T_{I} [ms]	$R_{1} [s^{-1}]$
0	1310 ± 70	$0,76 \pm 0,04$
0	1230 ± 60	$0,81 \pm 0,04$
0,082	130 ± 10	$7,9 \pm 0,6$
0,082	140 ± 10	$7,4 \pm 0,5$
0,12	90 ± 5	$11,1 \pm 0,6$
0,19	63 ± 3	$15,9 \pm 0,8$
0,19	64 ± 3	$15,6 \pm 0,7$
0,56	$14,8 \pm 0,7$	67,6 ± 3
0,56	$15,3 \pm 0,8$	65 ± 3
1	$13,6 \pm 0,7$	74 ± 4
1,5	$7,7 \pm 0,4$	130 ± 7
1,5	$7,27 \pm 0,4$	138 ± 8

Tabulka A.2: Závislost spin-mřížkové relaxační doby *T*₁ butanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 297K

c_T [%]	T_1 [ms]	$R_{I} [s^{-1}]$
0,082	85,4 ± 4	11,7 ± 0,5
0,12	60 ± 3	$16,7 \pm 0,8$
0,19	33 ± 2	31 ± 2
0,19	32 ± 2	32 ± 2
0,56	$8,6 \pm 0,4$	120 ± 5
1	$6,9 \pm 0,3$	140 ± 6
1,5	$4,8 \pm 0,2$	210 ± 9

Tabulka A.3: Závislost spin-spinové relaxační doby T₂ butanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 297K

B. Relaxační doby naměřené na 500MHz spektrometru

$c_T[\%]$	T_1 [ms]	$R_{I} [s^{-1}]$
0	2800 ± 100	$0,35 \pm 0,01$
0,057	440 ± 20	$2,3 \pm 0,1$
0,12	168 ± 8	$5,9 \pm 0,3$
0,22	106 ± 5	$9,5 \pm 0,5$
0,5	68 ± 3	$14,7 \pm 0,7$
1	25 ± 1	40 ± 2
1,6	20 ± 1	49 ± 2

Tabulka B.1: Závislost spin-mřížkové relaxační doby T₁ etanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 298K

c_T [%]	T_1 [ms]	$R_{1} [s^{-1}]$
0	1920 ± 100	$0,52 \pm 0,03$
0,057	290 ± 10	$3,4 \pm 0,1$
0,12	111 ± 6	$9,0 \pm 0,5$
0,22	69 ± 3	$14,5 \pm 0,6$
0,5	45 ± 2	22 ± 1
1	$15,5 \pm 0,8$	65 ± 3
1,6	$12,9 \pm 0,6$	78 ± 4

Tabulka B.2: Závislost spin-mřížkové relaxační doby T₁ etanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 278K

c_T [%]	T_1 [ms]	$R_{I} [s^{-1}]$
0	1180 ± 60	$0,85 \pm 0,04$
0,057	$164,4 \pm 8$	$6,1 \pm 0,3$
0,12	$62,2 \pm 3$	$16,1 \pm 0,8$
0,22	$38,41 \pm 2$	26 ± 1
0,5	$25,09 \pm 1$	40 ± 2
1	$9,1 \pm 0,5$	110 ± 6
1,6	$7,454 \pm 0,4$	134 ± 7

Tabulka B.3: Závislost spin-mřížkové relaxační doby *T*₁ etanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 250K

c_T [%]	$T_2 [\mathrm{ms}]$	$R_2 [s^{-1}]$
0,057	320 ± 20	$3,1 \pm 0,2$
0,12	122 ± 6	$8,2 \pm 0,4$
0,22	76 ± 4	$13,2 \pm 0,7$
0,5	49 ± 2	$20,4 \pm 0,8$
1	$18,3 \pm 0,9$	$9 55 \pm 3$
1,6	13,0 ± 0,	7 77 ± 4

Tabulka B.4: Závislost spin-spinové relaxační doby T₂ etanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 298K

c_T [%]	$T_2 [\mathrm{ms}]$	$R_2 [s^{-1}]$
0	320 ± 20	$3,2 \pm 0,2$
0,057	202 ± 10	$5,0 \pm 0,2$
0,12	78 ± 4	$12,8 \pm 0,7$
0,22	50 ± 3	20 ± 1
0,5	31 ± 2	33 ± 2
1	$11,4 \pm 0,6$	88 ± 5
1,6	$9,4 \pm 0,5$	107 ± 6

Tabulka B.5: Závislost spin-spinové relaxační doby T₂ etanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 278K

c_T [%]	T_2 [ms]	$R_2 [s^{-1}]$
0	480 ± 24	$2,1 \pm 0,1$
0,057	107 ± 5	$9,3 \pm 0,4$
0,12	39,6 ± 2	25 ± 1
0,22	$23,7 \pm 1$	42 ± 2
0,5	$14,9 \pm 0,7$	67 ± 3
1	6,04 ± 0,3	166 ± 8
1,6	4,69 ± 0,2	213 ± 9

Tabulka B.6: Závislost spin-spinové relaxační doby T_2 etanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 250K

c_T [%]	T_1 [ms]	$R_1 [s^{-1}]$
0	1490 ± 70	$0,67 \pm 0,03$
0,082	163 ± 8	$6,1 \pm 0,3$
0,12	106 ± 5	$9,4 \pm 0,4$
0,19	68 ± 3	$14,6 \pm 0,6$
0,56	$17,3 \pm 0,9$	58 ± 3
1	$15,0 \pm 0,7$	67 ± 3
1,5	$9,2 \pm 0,5$	109 ± 6

Tabulka B.7: Závislost spin-mřížkové relaxační doby *T*₁ butanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 298K

c_T [%]	$T_1 [\mathrm{ms}]$	$R_{1} [s^{-1}]$
0	1030 ± 50	$0,97 \pm 0,05$
0,082	101 ± 5	$9,9 \pm 0,5$
0,12	66 ± 3	$15,2 \pm 0,7$
0,19	42 ± 2	24 ± 1
0,56	$10,6 \pm 0,5$	94 ± 4
1	$9,2 \pm 0,5$	109 ± 6
1,5	$5,7 \pm 0,3$	176 ± 9

Tabulka B.8: Závislost spin-mřížkové relaxační doby T₁ butanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 278K

c_T [%]	$T_1 [\mathrm{ms}]$	$R_{I} [s^{-1}]$
0	810 ± 40	$1,24 \pm 0,06$
0,082	60 ± 3	$16,5 \pm 0,8$
0,12	39 ± 2	26 ± 1
0,19	25 ± 1	40 ± 2
0,56	$6,2 \pm 0,3$	160 ± 8
1	$5,4 \pm 0,3$	185 ± 10
1,5	$3,3 \pm 0,2$	302 ± 18

Tabulka B.9: Závislost spin-mřížkové relaxační doby T₁ butanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 250K

c_T [%]	T_2 [ms]	$R_2 [s^{-1}]$
0,082	107 ± 5	$9,3 \pm 0,4$
0,12	71 ± 4	$14,1 \pm 0,8$
0,19	46 ± 2	$21,8 \pm 0,9$
0,56	$11,9 \pm 0,6$	84 ± 4
1	$10,4 \pm 0,5$	96 ± 5
1,5	$5,8 \pm 0,3$	172 ± 9

Tabulka B.10: Závislost spin-spinové relaxační doby T₂ butanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 298K
c_T [%]	$T_2 [\mathrm{ms}]$	$R_2 [{ m s}^{-1}]$
0	740 ± 40	$1,36 \pm 0,07$
0,082	66 ± 3	$15,3 \pm 0,7$
0,12	42 ± 2	$23,6 \pm 1,1$
0,19	28 ± 1	36 ± 1
0,56	$7,1 \pm 0,4$	141 ± 8
1	6,0 ± 0,3	168 ± 8
1,5	$3,5 \pm 0,2$	280 ± 20

Tabulka B.11: Závislost spin-spinové relaxační doby T₂ butanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 250K

c_T [%]	$T_2 [\mathrm{ms}]$	$R_2 [s^{-1}]$
0	421 ± 4	2,38 ± 0,02
0,082	29 ± 1	35 ± 2
0,12	$17,9 \pm 0,9$	56 ± 3
0,19	$11,9 \pm 0,6$	84 ± 4
0,56	$2,9 \pm 0,1$	340 ± 10
1	$2,6 \pm 0,1$	390 ± 20
1,5	$1,59 \pm 0,08$	630 ± 30

Tabulka B.12: Závislost spin-spinové relaxační doby T₂ butanolu na koncentraci radikálu TEMPO při teplotě 250K

C. Frekvenční posuv

	298K Δν [Hz]	278K Δν [Hz]	250K Δν [Hz]
0,057	4 ± 2	5 ± 1	3 ± 4
0,12	11 ± 2		11 ± 5
0,22	17 ± 3		20 ± 10
0,5	29 ± 3	32 ± 4	30 ± 10
1	82 ± 6	86 ± 8	
1,6	82 ± 6	110 ± 10	

Tabulka C1: Rozdíly rezonanční frekvence OH protonu etanolu v závislosti na koncentraci radikálu TEMPO od frekvence pro čistý etanol

	298K Δν [Hz]	278K Δν [Hz]	250K Δν [Hz]
0,082	8 ± 2	7 ± 3	7 ± 4
0,12	11 ± 2		12 ± 6
0,19	15 ± 3	15 ± 4	18 ± 8
0,57	66 ± 8	70 ± 10	74 ± 28
1	76 ± 9	70 ± 10	66 ± 32
1,5	120 ± 10	120 ± 20	130 ± 50

Tabulka C1: Rozdíly rezonanční frekvence OH protonu butanolu v závislosti na koncentraci radikálu TEMPO od frekvence pro čistý butanol