

Predstavy o spektrálnej hustote korelačných časov z časti [2.4.2](#) [|sec:lokpole](#) môžeme pre skúmanie pomalých relaxačných procesov pomocou  $T_{1\rho}$  v makromolekulových systémoch uplatniť podobne, ako sme vyšetrili ich vplyv na spinovo-mriežkovú relaxáciu  $T_1$ . Použitie mFK funkcie spektrálnej hustoty vedie k úprave výrazu [\(2.77\)](#) [|eq:ro10](#) na tvar

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{3}{2} C \left( \frac{\alpha + \beta}{2\omega_1} \right) \sin \left( \frac{\alpha\pi}{\alpha + \beta} \right) \left[ \frac{(2\omega_1\tau_c)^\beta}{1 + (2\omega_1\tau_c)^{\alpha + \beta}} \right], \quad (2.82) \quad \text{eq:ro15}$$

pričom podmienka minima pre  $T_{1\rho}$  je splnená pre

$$\omega_1\tau_c = 0,5 \left( \frac{\beta}{\alpha} \right)^{1/(\alpha + \beta)}. \quad (2.83) \quad \text{eq:ro16}$$

Príspevok lokálnych polí na rezonujúce jadrá, ako sme to uviedli v časti [2.3](#) [|sec:stacspek](#), spôsobuje, že efektívne pole v RSS je v rozhodujúcej miere ovplyvnené týmito poľami. V prítomnosti  $\mathbf{B}_1$  je teda  $\mathbf{B}_{\text{ef}} = \mathbf{B}_L + \mathbf{B}_1$  a keď  $B_1 \geq B_L$ , potom je  $T_{1\rho}$  závislé od  $B_1$ . Pri týchto podmienkach je možné ukázať [\(DOUGLASS AND JONES, 1966\)](#) [|doug](#), že

$$\frac{1}{T_{1\rho}} \approx B_L^2 \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_1\tau_c)^2}. \quad (2.84) \quad \text{eq:dougj}$$

Významným dôsledkom rovnice je, že  $\tau_c$  diskutovaný v časti [2.4.2](#) [|sec:lokpole](#) je násobený  $\omega_1$ , uhlovou frekvenciou jadier v poli  $B_1$  a nie Larmorovou uhlovou frekvenciou  $\omega_0$ . Minimum  $T_{1\rho}$  sa teda prejavuje pri úplne inej frekvencii ako  $T_1$  a merania  $T_{1\rho}$  často poskytnú presnejšiu informáciu o molekulových pohyboch v nižších frekvenčných rozsahoch.

Presná teória relaxačných časov  $T_{1\rho}$  a  $T_1$  pre prípad pomalých pohybov je veľmi zložitá a v konečnom dôsledku ešte nie je dopracovaná [\(SLICHTER, 1981; ГАБУДА И ЛУНДИН, 1986\)](#) [|slichter2,gabuda](#). V tuhých látkach na vyčíslenie relaxačných časov je potrebné vypočítať mriežkové faktory s uvažovaním reálnej dynamiky častíc v kryštalickej mriežke, pričom výsledok môže v značnej miere závisieť od použitého modelu molekulového pohybu.

### Metodika merania spinovo-mriežkového relaxačného času $T_{1\rho}$

page:t1rhomer

V RSS je pole  $\mathbf{B}_1$  konštantné v smere a vo veľkosti. Môžeme teda použiť analógiu impulzného experimentu, ktorý sme už opísali na meranie  $T_1$ . V tejto analógii pole  $\mathbf{B}_1$  preberá úlohu vonkajšieho magnetického poľa  $\mathbf{B}_0$ . Keďže  $B_1 \ll B_0$ , precenesné frekvencie, ktoré sa vyskytujú

v experimente v RSS sú rádovo menšie ako frekvencie v experimente v LSS. Ako to vyplýva z úvah v časti <sup>sec:lokpole</sup> 2.4.2 na strane <sup>page:lokpole</sup> 26, podrobnejšie informácie o relaxačných procesoch môžeme získať, keď je spektrálna hustota molekulových pohybov blízko Larmorovej frekvencie jadrových momentov, v RSS sú to frekvencie rádovo desiatky až stovky kHz. Čiže získané informácie o molekulových pohyboch budú v omnoho menšom frekvenčnom rozsahu ako je ten, ktorý sa používa pri bežnom impulznom alebo spojitom meraní.

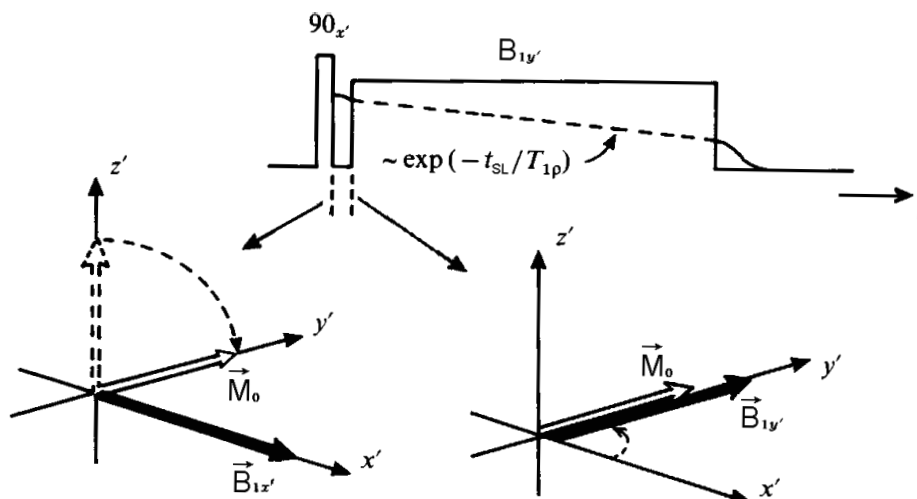
V časti <sup>sec:analyza</sup> 2.2 na strane <sup>page:efpole</sup> 9 sme uviedli to, že v RSS sa pri rezonancii pole  $\mathbf{B}_0$  kompenzuje fiktívnym poľom  $\omega/\gamma$  a na spiny pôsobí len pole  $\mathbf{B}_1$ . V prípade prítomnosti nehomogenít statického poľa  $\delta\mathbf{B}_0$  niektoré jadrá interagujú s poľom  $\mathbf{B}_0 + \delta\mathbf{B}_0$  a v RSS statické pole nebude úplne kompenzované. Za predpokladu, že  $B_1$  je dostatočne veľké, takže platí  $B_1 \gg \delta B_0$ , sa však efektívne pole málo líši od RF poľa a nehomogenita statického poľa vytvára len efekty druhého rádu. Vplyv nehomogenít statického poľa musíme brať do úvahy v prípadoch, keď sa vykonávajú experimenty v RSS mimo rezonancie (tzv. *off-resonance experiment*) (<sup>cornell</sup>CORNELL AND POPE, 1974).

Redfield ukázal, že keď je  $B_1 \gg B_L$ , potom sa  $\mathbf{M}$  nerozfézuje s časovou konštantou  $T_2$ , ale s  $T_{1\rho}$ . Táto podmienka orientovania vektora  $\mathbf{M}$  v poli  $\mathbf{B}_1$  sa označuje ako „zamknutie spinov“ (*Spin locking*), pričom hovoríme o *vynútenej prechodnej precesii spinov* (*Forced Transitory Precession: „Spin locking“*). Konverzia  $\mathbf{M}_0$  do stavu vynútenej precesie sa v tuhých látkach môže previesť metódou, ktorú použil Solomon <sup>solomon</sup>(1959) na študovanie precesie jadrových momentov v kvapalinách a pre tuhé látky ju aplikovali Hartmann a Hahn <sup>harthan</sup>(1962).

V časovom okamihu  $t = 0$  aplikujeme na vzorku  $90^\circ$ -ový RF impulz  $t_p = (\pi/2 \gamma B_1) \ll T_2, T_1$  v smere osi  $x'$ , ktorý otočí  $\mathbf{M}_0$  do roviny  $x'y'$ . V okamihu ukončenia  $90^\circ$ -ového impulzu sa za krátky čas  $t \ll 2\pi/\gamma B_1$  elektronicky posunie fáza RF poľa  $B_1$  o  $90^\circ$ -ov vzhľadom k frekvencii  $90^\circ$ -ového impulzu a udržiava sa ďalej s konštantnou amplitúdou. Druhá možnosť je tesne po ukončení  $90^\circ$ -ového impulzu v priebehu  $t \ll 2\pi/\gamma B_1$  zapnúť impulz vyplnený frekvenciou s fázou RF poľa posunutou o  $90^\circ$ -ov vzhľadom k frekvencii  $90^\circ$ -ového impulzu, takže  $\mathbf{B}_1$  je teraz nasmerovaný pozdĺž osi  $y'$  a jeho amplitúda sa udržiava počas trvania konštantná, ako je to znázornené na Obrázku <sup>fig:t1rmer</sup> 2–11.

Pretože  $\mathbf{M}_0$  a  $\mathbf{B}_1$  sú rovnobežné, na  $\mathbf{M}_0$  nepôsobí moment sily a  $\mathbf{M}_0$  zotrúva v preklopenom stave.<sup>29</sup> Keď je  $\mathbf{M}_0$  na začiatku experimentu v rovnovážnom stave v  $B_0$  pri teplote mriežky  $T$ , tak potom v stave vynútenej precesie bude táto teplota konvertovaná na nižšiu spinovú

<sup>29</sup> Pri vypnutom  $\mathbf{B}_1$  sa  $\mathbf{M}$  rozfézuje z dôvodu  $T_2$  procesov a nehomogenity  $\delta B_0$ .



**Obrázok 2–11** Znáznornenie impulznej sekvencie na meranie spinovo-mriežkového relaxačného času  $T_{1\rho}$ . Keďže amplitúda magnetizácie v čase trvania „spin-lock“ impulzu klesá podľa vzťahu  $M(t_{SL}) = M_0 \exp(-t_{SL}/T_{1\rho})$ , opakovaným použitím impulznej sekvencie, po čakacej dobe aspoň  $5T_1$ , s inou hodnotou  $t_{SL}$  môžeme zostrojiť relaxačnú krivku. Copyright © 1993 McBrierty and Packer

fig:tirme

teplotu  $T_S(0) = (B_1/B_0)T$  v RSS.<sup>30</sup> Po čase  $t$  sa spinový systém zohreje na teplotu

$$T_S(t) = T_S(0) \exp(t/T_{1\rho}), \quad (2.85)$$

eq:rho1

pri podmienke  $B_0 \gg B_1$ . Keď sa  $B_1$  vypne neadiabaticky po čase  $t$ , ktorý je porovnateľný s  $T_{1\rho}$ , potom môžeme merať signál voľnej precesie FID, ktorý sa objaví s amplitúdou vyjadrenou vzťahom

$$M(t_{SL}) = M_0 \exp(-t_{SL}/T_{1\rho}), \quad (2.86)$$

eq:rho2

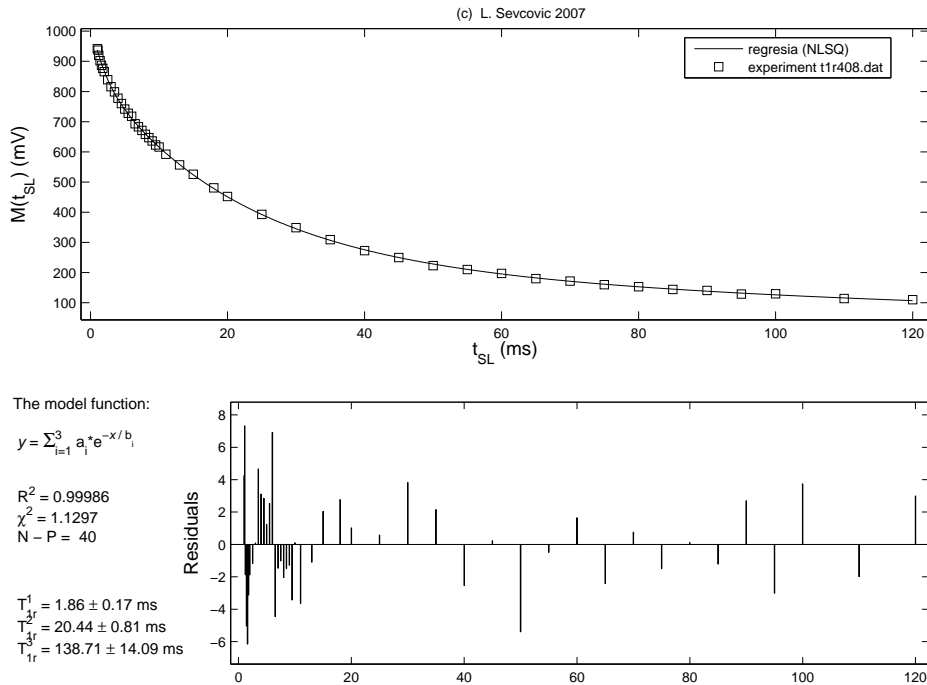
kde  $t_{SL}$  je dĺžka trvania „spin-lock“ impulzu a  $M_0$  je amplitúda magnetizácie pre  $t_{SL} = 0,1$  až  $1\text{ms}$ , keď je magnetizácia po zmene fázy RF impulzu v „ustálenom“ stave. Keď systému umožníme vrátiť sa do rovnovážneho stavu tým, že počkáme aspoň  $5T_1$  a zopakujeme impulznú sekvenciu s inou hodnotou  $t_{SL}$ , môžeme určiť rýchlosť tlmenia  $M(t_{SL})$ .  $T_{1\rho}$  určíme fitovaním rovnice (2.86) použitím nelineárnej metódy najmenšieho súčtu štvorcov odchýlok

<sup>30</sup> Hypotéza spinovej teploty je zavedená na základe predpokladu, že v systéme interagujúcich spinov, ktoré sú izolované od okolia sa ustáľuje rovnováha, ktorá sa charakterizuje teplotou (ABRAGAM AND GOLDMAN, 1982). Pri adiabatickej demagnetizácii spinov, t. j. zmenšení  $B_0$  na nulovú hodnotu, pri vylúčení výmeny energie medzi spinovým systémom a mriežkou, teda pri zachovaní začiatočnej obsadenosti energetických hladín, sa entropia spinového systému zachováva. Z toho plynie  $k(B_0^2 + B_L^2)/T^2 = k B_L^2/T_S^2$ , pre  $B_0 \gg B_1$  je teda  $T_S = (B_L/B_0)T$ . Podmienky adiabatickej demagnetizácie sú:  $(1/B_L)(dB_0/dt) \gg 1/T_1$ ;  $(1/B_L)(dB_0/dt) \ll \gamma B_L$ .

pre modelovú funkciu  $y = a \exp(-x/b)$ . Na Obrázku 2-12 je znázornená relaxačná krivka pre typický viacfázový systém, akým je aj heterogénny izotaktický PP. V takýchto systémoch môžu jednotlivé štruktúrne fázy relaxovať nezávisle, čiže každej môžeme priradiť vlastný relaxačný čas  $T_{1\rho}$  a amplitúdu signálu voľnej precesie vyjadriť vzťahom

$$M(t_{SL}) = M_0 \sum_i p_i \exp(-t_{SL}/T_{1\rho}^i), \quad (2.87) \quad \text{eq:rho4}$$

kde  $p_i$  sú relatívne intenzity jednotlivých zložiek magnetizácie, pričom platí  $\sum_i p_i = 1$ .



**Obrázok 2–12** Graf zobrazuje polyexponenciálny priebeh relaxačnej krivky pre vlákno z izotaktického PP pri teplote 408 K. Takúto krivku môžeme vyjadriť ako superpozíciu troch exponenciálnych zložiek

fig:t1r408