

2.3 Spektrum JMR merané stacionárnou metódou

sec:stacspek

V tuhých látkach zväčša chýba rýchly izotropný pohyb typický pre kvapaliny. Na tvar spektier JMR majú preto najčastejšie vplyv priama dipólovo-dipólová interakcia, kvadrupólová interakcia a vlastne všetky interakcie, ktoré vykazujú anizotropný charakter. Výsledkom pôsobenia týchto interakcií je pomerne veľké rozšírenie spektier JMR (typicky niekoľko desiatok až stoviek kHz).

page: spektrum

V prvom priblížení je jav JMR charakterizovaný dvoma parametrami:

- pozdĺžnym časom relaxácie T_1
- a rozdeľovacou funkciou rezonančných frekvencií $g(\omega)$ (СЛОНИМ И ЛЮБИМОВ, 1966).

Tieto parametre sú zdrojom užitočných informácií, ktoré môžeme získať pri registrácii JMR, pretože sú viazané na štruktúru látky, na intramolekulové a intermolekulové tieniace a interakčné faktory a tiež na všetky pohyby v tuhej látke. *Prvý parameter* T_1 charakterizuje mechanizmus výmeny energie medzi spinovým systémom a tepelným pohybom magnetických momentov častíc v látke. Je viazaný s energetickým spektrom vnútorných premenných polí a teda závisí od charakteru molekulového pohybu.¹⁴ *Druhý parameter* $g(\omega)$ závisí od vnútorných statických (lokálnych) polí. Veličina $g(\omega) d\omega$ určuje pravdepodobnosť toho, že v statickom vonkajšom poli B_0 rezonančná frekvencia skúmaného jadra leží v rozmedzí $\omega \pm (d\omega/2)$. Teda aj pravdepodobnosť toho, že vnútorné (lokálne) statické pole bude rovné $B_L = (\omega/\gamma) \pm B_0$. V kvapalinách je chaotickým pohybom molekúl vplyv tohto lokálneho poľa spriemerovaný k nule.

Lokálne pole B_L závisí od magnetického momentu susedného jadra μ , ktoré tvorí s pozorovaným pár, od vzdialenosti $|\mathbf{r}|$ medzi jadrami, ktoré pozorujeme (v ktorého mieste lokálne pole pôsobí) a od uhla Θ , ktorý zvierá vektor \mathbf{r} s vonkajším magnetickým poľom B_0 podľa

¹⁴ Rovnica (2.51) vyjadruje túto väzbu s energetickým spektrom vnútorných premenných polí, čiže prvý parameter závisí od charakteru molekulového pohybu.

vztáhu (ПАКЕ, 1948)

$$B_L = \pm \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3|\boldsymbol{\mu}|}{2r^3} (3 \cos^2\Theta - 1), \quad (2.26) \quad \text{eq:ss1}$$

kde $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{H/m}$ je permeabilita vákua. Ak sú v látke v ohraničenej oblasti okolo sledovaného jadra všetky polohové vektory \mathbf{r} rovnobežné, potom v miestach všetkých jadier je rovnaké prídavné pole a teda pozorujeme namiesto jednej absorpčnej čiary JMR *doublet*, ktorého rozštiepenie je

$$\Delta B_D = 2B_L = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3|\boldsymbol{\mu}|}{r^3} (3 \cos^2\Theta - 1) \quad (2.27) \quad \text{eq:ss2}$$

e:deltaBd a závisí od orientácie oblasti vzhľadom na vonkajšie pole.¹⁵

Toto lokálne pole spôsobuje, že celkové vonkajšie pole $\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_L$, v ktorom registrujeme signál JMR, je v tuhých látkach značne nehomogénne, čo má za následok rozšírenie čiar JMR (СЛОНИМ и ЛЮБИМОВ, 1966). Keď sú jadrá nepohyblivé, potom je toto pole konštantné a jeho veľkosť a smer závisí od vzájomnej polohy jadier. V prípade, keď v tuhej látke prebieha molekulový pohyb (napr. pri zvýšení teploty, pri topení alebo pri rozpúšťaní v rozpušťadle), sú premenné vo výraze (2.26) funkciami času. Pri predpoklade, že s časom sa mení len Θ a $|\mathbf{r}|$ zostáva nemenné (napr. pár protónov v grupe CH_2), potom sa lokálne pole spriemerované podľa času vyjadří vztáhom

$$B_L = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{|\boldsymbol{\mu}|}{r^3} \frac{1}{T_2} \int_0^{T_2} (3 \cos^2\Theta - 1) dt, \quad (2.28) \quad \text{eq:ss3}$$

kde T_2 je doba pretrvania jadra v danom stave. Keď sa Θ mení veľmi rýchlo nadobúda pritom všetky možné hodnoty, spriemerovanie podľa času môžeme zameniť spriemerovaním podľa všetkých možných priestorových orientácií

$$B_L = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{|\boldsymbol{\mu}|}{r^3} \int_0^\pi (3 \cos^2\Theta - 1) \sin\Theta d\Theta. \quad (2.29) \quad \text{eq:ss4}$$

Takéto spriemerovanie má svoje opodstatnenie, keď sú korelačné časy veľmi krátke a teda vplyv magnetických polí susedných jadier v podstate vymizne, čo má za následok silné zúženie JMR čiary (prakticky 10^4 až 10^5 -krát) v porovnaní s čiarou pre tuhú štruktúru.

V niektorých orientovaných polyméroch, v ktorých prevažuje dipólovo-dipólová interakcia protónových párov, napr. grupa CH_2 v polyetyléne alebo v polypropyléne, môžeme

¹⁵ Podrobnejšie napr. v monografii (АНДРЕУ, 1955) na strane 277 ruského prekladu.

registrovať dubletovú štruktúru spektra s určitým rozšírením, ktoré je spôsobené intermolekulovou dipólovou interakciou a dubletové rozštiepenie bude závisieť od orientácie vonkajšieho poľa \mathbf{B}_0 podľa funkcie $3 \cos^2 \Theta - 1$ (MCBRIERTY AND PACKER, 1993). Napríklad Murín (1979) vo svojej dizertačnej práci ukázal, že interakcie medzi protónmi susedných reťazcov slabo vplyvajú na hodnoty druhých momentov spektra, pozri vzťah (2.30).^{leg:ss5}

V tuhých látkach vznikajú zložité interakcie medzi magnetickými momentmi jadier. Pri prechode jadra z vyššej energetickej hladiny na nižšiu, vyžiarený kvant energie môže vyvolať energetický prechod susedného jadra. To znamená, že pár jadier rovnakého druhu sa správa ako viazaný systém, ktorého zmena energetického stavu môže mať inú rezonančnú frekvenciu ako je rezonančná frekvencia jedného jadra. Jadrami emitované elektromagnetické žiarenie okrem toho môže, interagujúc s vnútornými premennými poľami, vytvárať kombinačné frekvencie, ktoré sa budú zhodovať s rezonančnými frekvenciami sledovaných jadier. Teda okrem zložiek energetickej spektra v oblasti rezonančnej frekvencie, môžu byť efektívne aj niektoré iné frekvencie tohto spektra. Niekedy je možné z týchto čiar usudzovať na veľkosť dipólovo-dipólovej interakcie a získať informácie o medzijadrových vzdialenostiach. V dôsledku tejto interakcie vznikajú procesy energetickej výmeny medzi spinmi, nazývané *spinovo-spinovou relaxáciou*. Obyčajne sa energetická rovnováha vo vnútri spinového systému ustalačuje oveľa rýchlejšie, ako rovnováha medzi spinovým systémom a mriežkou. Mechanizmy, ktoré odčerpávajú energiu sústave jadrových spinov (náhodne premenné elektrické a magnetické polia, pôsobiace na rezonujúce jadrá, na atomárnej a molekulej úrovni) spôsobujú relaxáciu, ktorá sa v danej látke nazýva *spinovo-mriežková relaxácia*, pričom výraz „mriežka“ je použitý vo všeobecnom význame, rozumieme pod ním každý stupeň voľnosti v danej látke, schopný výmeny energie s rezonujúcimi jadrami. Vlastne proces relaxácie prebieha vplyvom vzájomnej interakcie každého jadrového magnetického momentu v spinovom systéme s lokálnym magnetickým poľom $B_L(t)$, ktoré je vytvárané susednými jadrami, elektrónovými magnetickými momentmi a prúdmi a pod. Amplitúda $B_L(t)$ je modulovaná náhodným (fluktuujúcim) tepelným pohybom atómov a molekúl. Tieto fluktuácie ako sme to už uviedli, obsahujú zložky rôznych frekvencií, ale proces JMR ovplyvnia len tie zložky, ktorých hodnoty sú veľmi blízke k ω_0 . Tento efekt je podobný účinku vonkajšieho RF poľa s rezonančnou frekvenciou ω_0 aplikovaného na spinový systém, ale s tým rozdielom, že lokálne pole je nekoherentné (všetky frekvenčné zložky majú náhodné fázy). Spinový systém má teda tendenciu prechádzať do stavu tepelnej rovnováhy s mriežkou.¹⁶

¹⁶ Nakoľko fluktuujúce lokálne pole $B_L(t)$ je v určitom zmysle podobné poľu B_1 , môžeme stručne analyzovať

V dôsledku týchto javov sa systém interagujúcich spinov správa ako jediný systém so širokým spektrom rezonančných frekvencií. Širokočiarové spektrum JMR je charakterizované svojou šírkou, tvarom a druhým momentom (VAN VLECK, 1948). Pri vyhodnocovaní širokočiarových spektier sa najčastejšie používa druhý moment čiary $\langle \Delta B^2 \rangle$. Táto veličina charakterizuje šírku čiary v experimentálnom spektre a predstavuje strednú kvadratickú šírku čiary. Van Vleckove rovnice sú vo vzťahu s párnymi momentmi čiary JMR, v ktorej sa, ako sme to už spomenuli, odrážajú všetky intermolekulové vzdialenosti. Pre absorpčnú čiaru opísanú funkciou $f(B)$, je n -tý moment vyjadrený vzťahom

$$\langle \Delta B^2 \rangle = \langle (B - B_r)^n \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} f(B) (B - B_r)^n d(B - B_r)}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(B) d(B - B_r)}, \quad (2.30) \quad \text{eq:ss5}$$

kde $f(B)$ je normovaná funkcia opisujúca tvar čiary, B_r je indukcia vonkajšieho magnetického poľa v rezonancii, $(B - B_r)$ predstavuje odchýlku indukcie vonkajšieho poľa od jeho hodnoty v rezonancii (alebo uhlovej frekvencie budiaceho RF poľa od rezonančnej hodnoty), t. j. súradnicu meranú od stredu spektrálnej čiary a v menovateli výrazu je normujúci integrál.

Druhý moment podľa Van Vlecka môžeme vyjadriť rovnicou

$$\langle \Delta B^2 \rangle = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{3I(I+1)\gamma^2}{N} \sum_{j>k} r_{jk}^{-6} (3\cos^2\Theta_{jk} - 1)^2, \quad (2.31) \quad \text{eq:ss6}$$

kde I je jadrové spinové číslo, N je počet rezonujúcich jadier, cez ktoré vykonávame sumáciu, r_{jk} je dĺžka vektora medzi jadrom j a k a Θ_{jk} je uhol medzi vektorom r_{jk} a smerom statického magnetického poľa \mathbf{B}_0 . Rovnica (2.31) však nezohľadňuje interakcie s nerezonujúcimi jadrami a môžeme sa na ňu pozerat', ako na priame zovšeobecnenie rovnice (2.27). Nie je ťažké použiť vzťahy (2.27) a (2.31) na opis zmien tvaru čiary JMR pre izolovaný pár protónov alebo monokryštálu tuhej látky, ktorého smer sa voči vonkajšiemu poľu \mathbf{B}_0 mení. Polyméry obyčajne nie sú úplne orientované (usporiadané), ale môžu byť charakterizované distribúciou jednotiek s molekulovou orientáciou, ktorá súvisí s ich technológiou výroby. Na

vplyv lokálneho poľa na pohyb \mathbf{M} , keď \mathbf{B}_L vyjadříme pomocou jeho zložiek $\mathbf{M} \times \mathbf{B}_L = (M_y B_{Lz} - M_z B_{Ly}) \mathbf{i} + (M_z B_{Lx} - M_x B_{Lz}) \mathbf{j} + (M_x B_{Ly} - M_y B_{Lx}) \mathbf{k}$. Z rovnice vyplýva: 1. fluktuácia zložky B_{Lz} má účinok na zložky M_x a M_y , t. j. tieto fluktuácie lokálneho poľa sa prejavujú na spinovo-spinovom relaxačnom čase T_2 ; 2. fluktuácia zložiek B_{Lx} a B_{Ly} má účinok na zložky M_x , M_y a M_z , t. j. prejavujú sa na spinovo-spinovom relaxačnom čase T_2 ako aj na spinovo-mriežkovom čase relaxácie T_1 .

makromolekulové látky sa môžeme teda pozerat' ako na zoskupenie (agregáciu) anizotropných jednotiek, ktoré tvoria jej štruktúru a majúce vlastnosti úplne orientovaného polyméru. Keďže druhý moment čiary JMR v prevažnej miere závisí od interakcií spinov z blízkeho okolia (r_{jk}^{-6}) je nutné počítať s interakciami v oblasti s rozmerom okolo 0,5 μm (pozri Obrázok 6-5). To znamená, že kvantitatívne štúdium JMR anizotropie môže byť použiteľné (rozšírené) na kvapalnokryštalické polyméry a dokonca aj na amorfné polyméry.

V tuhých látkach sú rezonančné čiary spravidla veľmi široké a zložité, ich šírka sa potom nedá jednoznačne stanoviť. Okrem toho, druhý moment vypočítaný z meraného spektra je odrazom pohybov v celom objeme skúmanej vzorky a pomocou neho nemôžeme vo všeobecnosti posudzovať viacfázový systém tuhej látky. V takýchto prípadoch je spektrum JMR superpozíciou spektier odpovedajúcich rôznym formám pohyblivosti a štruktúry. Môžeme predpokladať, že takéto zložené spektrum bude mať niekoľko elementárnych zložiek.¹⁷ Každé môže byť priradené elementárne spektrum, ktoré charakterizuje istý súbor izolovaný od okolia. Aby sme analýzu mohli vykonať a výsledok fyzikálne interpretovať je bezpodmienečne potrebné verne (neskreslene) zaregistrovať tvar čiary JMR skúmanej látky, pozri napr. (ЗЕР И ДР., 1991). Takéto analýzy boli vykonané v prácach (OLČÁK ET AL., 1996; OLČÁK ET AL., 2000; MURÍN ET AL., 2005) spektrometrom, ktorého konštrukcia je opísaná v časti 5.1.1 (SEVČOVIČ, 2006; SEVČOVIČ A MEDE, 1991). Tvar elementárneho spektra môže byť určený buď kvantovomechanickými výpočtovými metódami, empiricky z meraní na modelových vzorkách, napr. vzorka so 100% kryštalinitou, pre široké zložky tiež meranie spektier pri nízkych teplotách alebo matematickým modelovaním tvaru čiar na Lorentzov typ: $L(x; \alpha, \mu, \sigma) = \frac{\alpha}{1 + (\frac{x-\mu}{\sigma})^2}$, Gaussov typ: $G(x; \alpha, \mu, \sigma) = \alpha e^{-\frac{1}{2}(\frac{x-\mu}{\sigma})^2}$, prípadne na kombináciu oboch typov, pričom α je amplitúda funkcie (výška píku), μ a σ sú parametre, ktoré ovplyvňujú tvar krivky; μ určuje, kde má krivka maximum, parameter σ zase určuje, ako sú po oboch stranách od hodnoty μ vzdialené inflexné body, teda ako je krivka rozťahnutá do šírky (na obe strany). Elementárne spektrá však budú v dôsledku interakcií s okolím rozšírené. Variáciou parametrov šírky a intenzity každej zložky, môžeme sa fitovaciou metódou dopracovať k primeranej zhode s experimentálnym spektrom.

¹⁷ Analýzu tvaru čiary JMR prvý raz previedli Wilson a Pake (1953) na vzorke čiastočne kryštalického polyméru. Získali spektrum, ktoré bolo superpozíciou úzkej a širokej rezonančnej čiary a tieto priradili pohyblivej amorfnej a tuhej kryštalickej oblasti polyméru. Viacerí autori vylepšovali túto metódu separácie, najpoužívanejšou sa stala metóda vypracovaná Bergnannom (1978) a Unterforshuberom (1979).