

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno – matematički fakultet

Tonči Cvitanić, Ivan Sudić

**Proučavanje stakla i kristala etanola  
širokopojasnom nuklearom magnetskom  
rezonancijom**

Zagreb, 2011.

Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za NMR čvrstoga stanja na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno–matematičkog fakulteta, pod vodstvom prof. dr. sc. Miroslava Požeka te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2010./2011.

## Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu

**$T_1$**  – spin-rešetka relaksacijsko vrijeme: karakteristično vrijeme kojim se pobuđene jezgre relaksiraju u ravnotežno stanje predavanjem energije rešetci.

**D-etanol** – Molekula etanola koja na mjestu vodikovih atoma ima deuterij – stabilni izotop vodika ( $C_2D_5OD$ ).

**NMR** – Nuklearna magnetska rezonancija.

**HE** – Impulsni slijed za opažanje Hahn spinske jeke (Hahn echo).

**SE** – Impulsni slijed za opažanje čvrste spinske jeke (solid echo).

**FID** – Impulsni slijed za opažanje slobodnog raspada magnetizacije (free induction decay).

**Saturation recovery** – Način pripreme spinskog sustava za mjerenje spin-rešetka relaksacije.

**Inversion recovery** – Način pripreme spinskog sustava za mjerenje spin-rešetka relaksacije.

**FWHM** – (eng. *Full Width at Half Maximum*) puna širina na polovici visine rezonantne linije.

**RF** – Radiofrekventno područje elektromagnetskih valova (tipično između 3 kHz i 300 GHz).

**EFG** – (eng. *Electric Field Gradient*) tenzor gradijenta električnog polja.

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teorijska podloga</b>	<b>4</b>
2.1	Općenito o NMR-u . . . . .	4
2.1.1	Nuklearni magnetizam i Zeemanov efekt . . . . .	4
2.1.2	Vremena relaksacije i Blochove jednačbe . . . . .	10
2.1.3	Spinske jeke . . . . .	11
2.1.4	Kvadrupolno cijepanje . . . . .	12
2.1.5	Praškasti uzorak . . . . .	14
2.2	Stakla . . . . .	16
2.3	Etanol . . . . .	17
2.3.1	Metilna skupina . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Eksperimentalni postav i metode</b>	<b>21</b>
3.1	Mjerni uređaj i oprema . . . . .	21
3.1.1	Kriostat i magnet . . . . .	22
3.1.2	NMR proba . . . . .	22
3.1.3	RLC titrajni krug . . . . .	23
3.1.4	Ostale komponente . . . . .	25
3.2	Uzorak i priprema stakla . . . . .	26
3.3	Opis mjerenja . . . . .	27
3.4	Obrada podataka . . . . .	29
3.5	Mjerenja . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Rezultati i rasprava</b>	<b>31</b>
4.1	Spektri . . . . .	31
4.2	Spin-rešetka relaksacijska vremena . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Zaključak</b>	<b>40</b>

<b>Zahvale</b>	<b>42</b>
<b>Literatura</b>	<b>43</b>
<b>Sažetak/Sumarry</b>	<b>46</b>
<b>Kratak životopis autora</b>	<b>48</b>

# 1 Uvod

Cilj ovog rada je proučavanje čvrstih stanja etanola, s naglaskom na staklasto i kristalno stanje, te prijelaza staklo-kristal. Etanol je idealni modelni spoj, budući da jednostavno tijekom pokusa može prelazati iz jednog čvrstog stanja u drugo zagrijavanjem ili hlađenjem. Iako se stakla proučavaju već mnogo godina, istraživanja u tom području još uvijek su itekako aktualna [1]. Pogotovo na niskim temperaturama – ne postoji jedinstvena teorija opisa dinamike u sustavu. Također, eksperimentalni podaci ukazuju na odstupanje od Debyejeve teorije.

Staklo je amorfno kruto stanje tvari koje nastaje brzim hlađenjem tekućine. Pri tom se hlađenju molekule ne stignu organizirati u pravilnu kristalnu strukturu pa se staklo često naziva i smrznuta tekućina. Velike su razlike između fizikalnih svojstava kristala i stakla iste tvari. Još je u prvoj polovici 20. stoljeća uspoređivano gušenje ultrazvučnih valova, toplinska vodljivost i toplinski kapacitet u staklima i kristalima [2, 3, 4]. Svojstva kristala su dobro objašnjena Debyevim modelom dok potpuna teorija za ponašanje stakala na niskim temperaturama ni do danas nije razvijena. Sustavni eksperimentalni rezultati mogli bi pomoći u razvoju teorijskih modela. Materijali na kojima se proučavaju stakla su raznoliki. Prvi materijali koji su proučavani su bili razni oksidi Na, Si, Se [2, 3, 4, 5] te oksidi B [5, 6]. Međutim, njihovi kristalni pandani pripremljeni su drugim postupcima pa se postavlja pitanje valjanosti usporedbe.

Proučavanje anorganskih stakala metodom nuklearne magnetske rezonancije (NMR) datira još od pionirskih radova Szeftela i Alloula [5] u kojima su pokazali značajne razlike u spin-rešetka relaksacijskim vremenima  $T_1$  između stakla i kristala. Kasnije se krenulo istraživati uzorke koji teže tvore stakla, kao npr. voda [7]. Također, proučavaju se organski spojevi koji su bliže temperaturi staklišta kao npr. glicerol [8] i etanol [9, 10, 11]. Etanol je zbog svojih niskih temperatura tališta i staklišta pogodan za ispitivanje samog prijelaza iz staklastog u kristalno stanje. Također, mjerenja u staklastom i u kristalnom stanju mogu se provoditi na istom uzorku.

Molekularna dinamika u organskim staklima proučavana je raznim metodama. Kalori-

metrijski radovi mjere toplinski kapacitet [12], a metode magnetskih rezonancija proučavaju izmjenu energije između spinskog sustava i rešetke. NMR mjerenja koncentriraju se na utjecaj staklaste strukture na spektralne parametre i vremena relaksacije atomskih jezgri [8, 9]. Nedavno je zagrebačka grupa metodom elektronske paramagnetske rezonancije (EPR) proučavala dinamička svojstva matrice etanola u staklu i kristalu [10, 11]. Ovisno o dinamičkim svojstvima okoline, ugrađena EPR proba pokazivala je razlike u relaksacijskim vremenima. U tom je istraživanju bilo potrebno uvesti paramagnetski centar u sustav, a to potencijalno može interferirati s promatranim svojstvima. Zbog toga smo odlučili primijeniti NMR metodu čija je prednost u direktnom promatranju jezgara molekula sustava. Na taj način mogli smo pomoću NMR metode direktno mjeriti relaksaciju jezgara vodika u etanolu.

S time na umu krećemo u izradu ovoga rada. Želja nam je na pouzdan i reproducibilan način pripremiti staklo, odnosno kristal etanola kako bi se u kasnijim mjerenjima mogli proučavati kvantnomehanički procesi na niskim temperaturama i usporediti s kalorimetrijskim i EPR mjerenjima. Pokazalo se da ovaj cilj predstavlja veliki izazov. Iako je riječ o relativno jednostavnom spoju, prema našim saznanjima postoji samo jedna studija koja je NMR metodom proučavala svojstva na granici faznog dijagrama. Studija datira iz davne 1980. godine [9], a razvoj NMR tehnika tijekom vremena omogućuje da se rezultati ponove na suvremeniji način. Naša mjerenja bit će obavljena na višim frekvencijama i u širem temperaturnom području te samim time predstavljaju novi doprinos. Budući da je laboratorij nov i u njemu nisu još rađena ovakva mjerenja, trebat će testirati brzinu hlađenja o kojoj ovisi možemo li postići staklasto stanje ili ne. Treba utvrditi kriterije za raspoznavanje raznih stanja prema faznom dijagramu. Ono što ćemo promatrati u ovom radu je temperaturna ovisnost spektara i vremena relaksacije  $T_1$  na temperaturama od 80 K do tališta etanola na 159 K. Očekujemo drugačiju ovisnost za različita stanja, tj. gledamo li kristal ili staklo. Također, promatrat ćemo kako se temperaturna ovisnost  $T_1$  mijenja s magnetskim poljem, odnosno frekvencijom. Iz broja radova u uglednim časopisima, možemo zaključiti da postoji veliki interes u znanstvenoj zajednici za ovu problematiku budući da poznavanje ovisnosti omogućuje razumijevanje mehanizama i opisa dinamike u promatranom sustavu

te usporedbu različitih čvrstih stanja materije. Budući da je ovaj rad temelj daljnjih istraživanja u ovom laboratoriju, a područje istraživanja stakala veliko, od ključne je važnosti utvrditi načine dobivanja stakla i kristala te sigurni kriteriji za njihovo razlikovanje. To je preduvjet za mnoga buduća istraživanja, pogotovo na niskim temperaturama, gdje počinju kvantni efekti. U Laboratoriju za NMR čvrstoga stanja moguće je proučavati fenomene od 2-350 K. Premda je osnovni cilj rada bio ovladavanje tehnologijom proizvodnje staklastog stanja i kristalne faze etanola, pokazalo se da je zahvaljujući korištenju deuteriranog etanola moguće dobiti i niz informacija o dinamici metilnih skupina te temperaturi njihovog zamrzavanja.

Cijeli rad na ovom projektu započeo je odmah po osnivanju Laboratorija za NMR čvrstog stanja u Zagrebu pa je trebalo učiniti niz tehničkih koraka kako bi se eksperimenti uopće mogli započeti. Trebalo je baždariti temperaturne senzore, povezati vanjske uređaje s računalom, izraditi niz zavojnica, optimizirati parametre mjerenja, izraditi softver za obradu podataka itd.



## 2 Teorijska podloga

### 2.1 Općenito o NMR-u

Nuklearnu magnetsku rezonanciju prvi je otkrio Isidor Isaac Rabi. Rabi je istraživao prirodu sile koja veže protone za atomsku jezgru. Istraživanje je dovelo do stvaranja metode za mjerenje nuklearne magnetske rezonancije na snopovima molekula. Opisao je i izmjerio pojavu 1938. godine. Za svoja postignuća dobio je Nobelovu nagradu za fiziku 1944. godine. Osam godina nakon prvog opisa pojave, 1946. godine, Felix Bloch i Edward Mills Purcell poboljšali su metodu tako da se pojava mogla mjeriti i u tekućinama i krutinama. Za to postignuće dijele Nobelovu nagradu 1952. godine. Od tada se metoda ubrzo razvija i nalazi primjenu u mnogim granama znanosti. Veliku uporabu ima u kemiji gdje se koristi NMR spektroskopija, najčešće na organskim molekulama. Daljnjim usavršavanjem metode razvija se MRI (eng. Magnetic Resonance Imaging) kao najsavršenija (trenutno) metoda za proučavanje ljudskog tijela u medicini. Najvrjednija je kod razlikovanja vrlo sličnih, ali različitih tkiva, gdje ostale metode (poput rendgenskog CT-a) zakazuju. U ovom radu bavit ćemo se NMR-om krutina. Karakteristike spektrometra za NMR krutina (Solid state NMR) su jednoliko polje preko cijelog uzorka, mogućnost variranja magnetskog polja, širok raspon mjernih frekvencija, mogućnost mijenjanja impulsnih sekvenci, ali manja frekventna razlučivost. Najviše se koristi za analiziranje anizotropnih uzoraka.

#### 2.1.1 Nuklearni magnetizam i Zeemanov efekt

Uz klasičnu kutnu količinu gibanja kvantni objekti imaju i jednu dodatnu intrinzičnu kutnu količinu gibanja koju nazivamo spin. Ta veličina je potpuno kvantna pojava i nema analogon u klasičnoj fizici. Možemo ju zamišljati kao vrtnju čestice oko vlasite osi. Ta predodžba je često vrlo korisna, ali nekad potpuno kriva, pa treba biti oprezan. Ipak, pokazuje se da nabijene čestice koje imaju spin različit od nule slične klasičnim česticama u još jednoj pojavi. Naime, klasična nabijena čestica koja dobije kutnu količinu gibanja postat će magnetski dipol. Pokazalo se da i kvantne nabijene čestice sa spinom također imaju svojstva

magnetskog dipola. Štoviše, magnetski dipolni moment proporcionalan je spinu čestice.

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I}. \quad (1)$$

Konstanta proporcionalnosti  $\gamma$  naziva se giromagnetski omjer,<sup>1</sup> Kada magnetski dipol stavimo u magnetsko polje  $\mathbf{B}$ , pojavit će se zakretni moment na dipol,  $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$ , koji pokušava poravnati dipol paralelno s vanjskim magnetskim poljem  $\mathbf{B}$  (baš kao iglu na kompasu). Energija povezana sa zakretnim momentom je

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (2)$$

pa je hamiltonijan čestice u mirovanju<sup>2</sup>

$$\mathcal{H} = -\gamma \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}, \quad (3)$$

gdje je  $\mathbf{I}$  pripadajuća spinska matrica. Pripadna vremenski neovisna Schrödingerova jednažba je:

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = \mathcal{H} \chi. \quad (4)$$

Promatrajmo sada jezgru vodika  ${}^1\text{H}$ , odnosno proton. Proton ima spin  $I = \frac{1}{2}$ , a postavit ćemo ga u homogeno magnetsko polje u  $z$ -smjeru:

$$\mathbf{B} = B_0 \hat{z}. \quad (5)$$

Matrica hamiltonijana tada je:

$$\mathcal{H} = -\gamma(B_x I_x + B_y I_y + B_z I_z). \quad (6)$$

budući da je vanjsko magnetsko polje samo u  $z$ -smjeru vrijedi  $B_x = 0$ ,  $B_y = 0$ ,  $B_z = B_0$ , a

$$I_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

---

<sup>1</sup>Klasično, giromagnetski omjer krutog tijela je  $\frac{q}{2m}$  gdje je  $q$  naboj, a  $m$  masa tijela. Zbog razloga koji su potpuno objašnjeni tek u relativističkoj kvantnoj teoriji, giromagnetski omjer npr. elektrona je oko 2 puta veći od klasičnog, a protona oko 5.6 puta veći od klasičnog.

<sup>2</sup>Čestica se “vrti” ili ima spin, a ne giba se translatorno. Npr. postavimo se u sustav centra mase.

Matrica hamiltonijana tada se pojednostavi u:

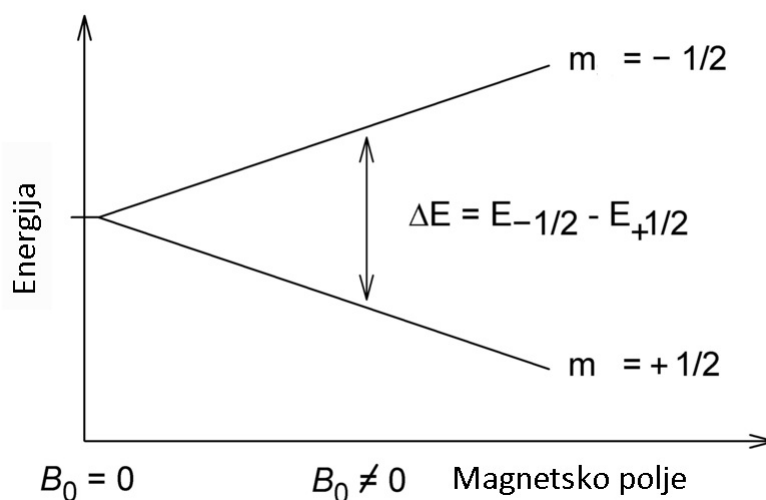
$$\mathcal{H} = -\frac{\gamma B_0 \hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Svojstvena stanja hamiltonijana ista su kao i svojstvena stanja operatora  $I_z$ :

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ s energijom } E_+ = -\frac{\gamma B_0 \hbar}{2},$$

$$\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \text{ s energijom } E_- = \frac{\gamma B_0 \hbar}{2}.$$

Očito, energija je najniža kada je dipolni moment<sup>3</sup> paralelan s poljem – kao što bi bio i klasični slučaj. Bitno je uočiti da umjesto dva degenerirana stanja iste energije nakon nametanja vanjskog magnetskog polja sada postoje dva stanja različitih energija. Nekad se kaže da je magnetsko polje rascijepilo stanje protona na dva stanja (Slika 1).



Slika 1: Cijepanje energetske nivoa zbog prisutnosti vanjskog magnetskog polja. Preuzeto iz [15]

<sup>3</sup>Potpunija izjava bi se odnosila na spin. U slučaju protona spin i dipolni magnetski moment gledaju u istom smjeru. Bitno je naglasiti da  $\gamma$  može biti i negativna veličina (npr. za elektron, jer ima negativan naboj), što onda znači da spin i dipolni moment gledaju u suprotnim smjerovima.

Za slučajeve kada je spin veći od  $I = \frac{1}{2}$ , magnetsko polje također rascjepljuje početno stanje na više stanja. Ako je spin npr.  $I = 1$ , javljaju se 3 stanja; ako je spin  $I = \frac{3}{2}$ , javljaju se 4 stanja, itd. Bitno je naglasiti da su energetske razmace između rascijepljenih Zeemanovih stanja ekvidistantni, neovisno o samome spinu.

Kad bismo pogodili proton elektromagnetskim valom koji ima energiju točno jednaku razlici ovih dvaju stanja

$$E_- - E_+ = \Delta E = h\nu = \hbar\omega = \gamma B_0 \hbar, \quad (9)$$

mogli bismo pobuditi proton iz stanja  $\chi_+$  u stanje  $\chi_-$ . Dakle, pogađanjem točne frekvencije

$$\omega = \gamma B_0$$

pobuđujemo proton u više energetske stanje. Najčešće su te frekvencije u radiofrekventnom (RF) području.

Sada možemo razumjeti što znači nuklearna magnetska rezonancija. **Nuklearna**, jer pobuđujemo jezgre atoma. **Magnetska**, jer magnetsko polje rascjepljuje stanja tako da možemo uopće pobuđivati. **Rezonancija**, jer moramo pogoditi točnu frekvenciju (negdje se naziva i rezonantna frekvencija) da bismo pobudili jezgru, tj. prebacili je u više energetske stanje.

### Larmorova precesija

Vratimo se sada na slučaj protona u jakom homogenom magnetskom polju. Do sada smo izračunali energije stanja. Sada nas zanima nešto više o ponašanju sustava. Budući da je hamiltonijan vremenski neovisan, općenito rješenje vremenski neovisne Schrödingerove jednadžbe (4) može se izraziti preko stacionarnih stanja:

$$\chi(t) = a\chi_+ e^{-iE_+ t/\hbar} + b\chi_- e^{-iE_- t/\hbar} = \begin{pmatrix} a e^{i\gamma B_0 t/2} \\ b e^{-i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Konstante  $a$  i  $b$  određene su početnim uvjetima

$$\chi(0) = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \quad (11)$$

gdje zbog uvjeta normiranosti mora biti zadovoljeno  $|a|^2 + |b|^2 = 1$ . Pretpostavljajući da su  $a$  i  $b$  realni,<sup>4</sup> možemo ih zapisati kao  $a = \cos(\frac{\alpha}{2})$  i  $b = \sin(\frac{\alpha}{2})$ , gdje je  $\alpha$  fiksni kut. Nije odmah jasno zašto bismo  $a$  i  $b$  tako zapisali. Fizikalno značenje kuta  $\alpha$  postaje jasno tek na kraju računa. Račun će pokazati da je to zapravo kut između osi u smjeru magnetskog polja i vektora  $\mathbf{I}$ , dakle kut pod kojim precesira magnetizacija. S ovim zamjenama dobiva se

$$\chi(t) = \begin{pmatrix} \cos(\frac{\alpha}{2})e^{i\gamma B_0 t/2} \\ \sin(\frac{\alpha}{2})e^{-i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Izračunajmo sada očekivanje od  $\langle \mathbf{I} \rangle$  po komponentama.

$$\begin{aligned} \langle I_x \rangle &= \chi(t)^\dagger I_x \chi(t) = \\ &= \begin{pmatrix} \cos(\frac{\alpha}{2})e^{-i\gamma B_0 t/2} & \sin(\frac{\alpha}{2})e^{i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\frac{\alpha}{2})e^{i\gamma B_0 t/2} \\ \sin(\frac{\alpha}{2})e^{-i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} = \\ &= \frac{\hbar}{2} \sin \alpha \cos(\gamma B_0 t). \end{aligned} \quad (13)$$

Isti postupak za  $y$  i  $z$  komponentu daje

$$\langle I_y \rangle = \chi(t)^\dagger I_y \chi(t) = -\frac{\hbar}{2} \sin \alpha \sin(\gamma B_0 t), \quad (14)$$

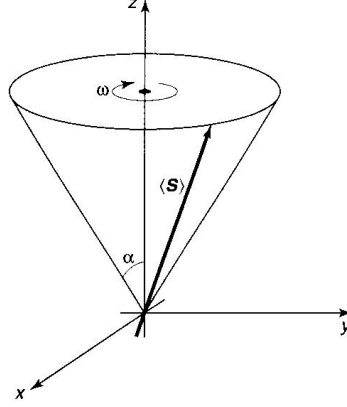
$$\langle I_z \rangle = \chi(t)^\dagger I_z \chi(t) = \frac{\hbar}{2} \cos \alpha. \quad (15)$$

Očito je da je  $\langle \mathbf{I} \rangle$  nagnut za konstantni kut  $\alpha$  od  $z$ -osi, a precesira oko smijera polja Larmorovom frekvencijom (Slika 2).

$$\omega = \gamma B_0. \quad (16)$$

---

<sup>4</sup>Kompleksni  $a$  i  $b$  samo bi nadodali konstantu na  $t$ , dok bi ostatak rješenja bio jednak.



Slika 2: Precesija  $\langle \mathbf{I} \rangle$  u uniformnom magnetskom polju.

### Rotirajući sustav

Uvidjeli smo da će prosječan smjer spina protona (što je proporcionalno magnetizaciji) rotirati konstantnom kutnom brzinom oko osi magnetskog polja. Da bismo bolje razumjeli postupak orijentiranja magnetizacije, promotrit ćemo opis vektora magnetizacije iz dva referentna sustava. Jedan je laboratorijski sustav (mirujući), a drugi rotira kutnom brzinom  $\omega$  (za sada proizvoljnom). Koordinate i jedinične vektore ( $\mathbf{e}'_i$ ) u rotirajućem sustavu zapisujemo s crticom:

$$\left. \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right|_{\text{mirni}} = \frac{d}{dt}(M'_i \mathbf{e}'_i) = \frac{dM'_i}{dt} \cdot \mathbf{e}'_i + M'_i \cdot \frac{d\mathbf{e}'_i}{dt}, \quad (17)$$

$$\left. \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right|_{\text{mirni}} = \left. \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right|_{\text{rot.}} + M'_i \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e}'_i = \left. \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right|_{\text{rot.}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M}, \quad (18)$$

$$\left. \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right|_{\text{rot.}} = \left. \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right|_{\text{mirni}} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} + \mathbf{M} \times \boldsymbol{\omega} = \gamma \cdot \mathbf{M} \times \left( \mathbf{B} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right). \quad (19)$$

Ako odaberemo  $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}_0 = \mathbf{B}_0 \gamma$  očito bi magnetizacija u rotirajućem sustavu mirovala. To smo i očekivali. Magnetizacija precesira Larmorovom frekvencijom. U sustavu koji se vrti tom istom frekvencijom, magnetizacija očito mora mirovati. Promotrimo što se dogodi ako uz osnovno magnetsko polje  $\mathbf{B}_0$  primijenimo još i polje  $\mathbf{B}_1$  koje rotira brzinom  $\omega$ :

$$\left. \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right|_{\text{rot.}} = \gamma \cdot \mathbf{M} \times \left( \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1 - \frac{\mathbf{B}_0 \gamma}{\gamma} \right) = \gamma \cdot \mathbf{M} \times \mathbf{B}_1. \quad (20)$$

Tako smo računom pokazali da će u rotirajućem sustavu magnetizacija početi vrtnju oko polja  $\mathbf{B}_1$ . Na taj način magnetizaciju možemo proizvoljno orijentirati u prostoru. Brzina rotacije oko osi je  $\gamma\mathbf{B}_1$ , a kut prevaljen za vrijeme  $t$ :

$$\vartheta = B_1\gamma t . \quad (21)$$

U NMR impulsnim slijedovima jakost polja  $B_1$  (proporcionalna korijenu iz snage elektromagnetnog impulsa) i duljina trajanja impulsa namještaju se tako da bi kut  $\vartheta$  bio ili  $\pi/2$  ili  $\pi$ . Impuls  $\pi/2$  stavlja komponentu vektora magnetizacije  $M_z$  u  $M_z = 0$ , a  $\pi$  impuls u  $M_z = -M_{z0}$ . To su jedina dva dobro definirana stanja.

### 2.1.2 Vremena relaksacije i Blochove jednadžbe

Sada znamo kako proizvoljno orijentirati magnetizaciju u prostoru koristeći impulse. Zanima nas kako će se magnetizacija ponašati nakon što primijenimo elektromagnetski impuls u radiofrekventnom rasponu frekvencija (RF-impuls). Nakon impulsa će magnetizacija biti pomaknuta iz ravnotežnog položaja pa će se relaksirati natrag. Zanima nas točno kako se to događa. Opis relaksacije svake komponente u vremenu daju nam Blochove jednadžbe[13]:

$$\frac{M_x}{dt} = \omega_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} , \quad (22)$$

$$\frac{M_y}{dt} = -\omega_0 M_x - \frac{M_y}{T_2} , \quad (23)$$

$$\frac{M_z}{dt} = -\frac{M_z - M_{z0}}{T_1} . \quad (24)$$

U jednadžbama zamjećujemo dva karakteristična vremena:  $T_1$  i  $T_2$ .

$T_1$  je spin-rešetka relaksacijsko vrijeme. Ono karakterizira brzinu kojom se longitudinalna  $M_z$  komponenta vektora magnetizacije eksponencijalno relaksira prema termodinamičkom ravnotežnom položaju. Zove se spin-rešetka relaksacijsko vrijeme jer spinovi prebačeni RF pulsom u pobuđeno stanje ( $-\hat{z}$  smjer) predaju energiju kristalnoj rešetci. U tom procesu vraćaju se u osnovno stanje ( $+\hat{z}$  smjer). Važno je napomenuti da se ovim procesom prenosi energija iz spinskog sustava na rešetku za razliku od spin-spin relaksacije.

$T_2$  je spin-spin relaksacijsko vrijeme. Ono određuje brzinu kojom transverzalna komponenta vektora magnetizacije ( $M_x$  i  $M_y$ ) eksponencijalno trne prema nuli. To je vrijeme

potrebno da signal padne na 37 % početne vrijednosti (stvoren zakretanjem  $M_z$  komponente za neki kut  $\vartheta$ ). Ovdje nema prijenosa energije na rešetku, već je samo riječ o dekoherenciji spinova.

Sada kada poznajemo Blochove jednadžbe i razumijemo što su  $T_1$  i  $T_2$  možemo opisati što se događa s proizvoljno orijentiranom magnetizacijom. Iz jednadžbe (24) vidimo da će komponenta magnetizacije  $M_z$  eksponencijalno trnuti prema ravnotežnom položaju  $M_{z0}$ . Iz prvog člana jednadžbi (22) i (23) vidimo da komponente magnetizacije  $M_x$  i  $M_y$  rotiraju (očito oko osi  $z$ ) kutnom brzinom  $\omega$ . Također, vidimo iz drugog člana jednadžbi (22) i (23) da komponente  $M_x$  i  $M_y$  trnu prema nuli. Magnetizacija se ponaša slično kao zvrk koji precesira i uspravlja se. Sada možemo razumjeti i način mjerenja. Ako oko uzorka postavimo zavojnicu, promjenjiva magnetizacija inducirat će napon. Iz ovisnosti tog napona o vremenu možemo saznati puno o relaksacijskim vremenima sistema. Nekad je za mjerenje dovoljno magnetizaciju pomaknuti iz stanja ravnoteže RF impulsom (najčešće  $\pi/2$  impuls) i mjeriti napon na krajevima zavojnice. Taj način mjerenja naziva se FID (engl. Free induction decay) i to je najjednostavniji način mjerenja u NMR tehnici.

### 2.1.3 Spinske jeke

Nekada su vremena relaksacije prekratka da bi se moglo mjeriti FID tehnikom. Najčešći razlog tome je kratko vrijeme  $T_2$ . Nakon pobudnog RF impulsa još se neko vrijeme događa istitravanje RLC kruga pa transverzalna magnetizacija utrne prije početka detekcije. Tada jedan RF impuls nije dovoljan nego se mora koristiti više dobro odabranih impulsa. Takav niz pulseva nazivamo impulsni slijed. Impulsnih slijedova ima mnoštvo različitih, te postoje knjige koje se bave samo njima. Ovdje ćemo detaljnije opisati impulsni slijed Hahnova jeka[14], što je zorno najjednostavniji primjer spinske jeke. Impulsni slijed Hahnova jeka (HE) sastoji se od dva impulsa. Prvi je  $\pi/2$ , a drugi  $\pi$ . Ako je magnetsko polje i početna magnetizacija u  $+\hat{z}$  smjeru, prvi puls prebaci magnetizaciju u XY ravninu. Ako se postavimo u rotirajući sustav, rotacije komponenata  $M_x$  i  $M_y$  nestanu, jer se sada sustav vrti istom kutnom brzinom kao i komponente  $M_x$  i  $M_y$ . Sustav i komponente rotiraju se



upravo frekvencijom  $\omega$ . Također, da bismo pomoću Hahnove jeka mogli postići smislene rezultate,  $T_2$  mora biti puno manji od  $T_1$ . U protivnom se ovaj impulsni slijed ne može koristiti. U rotirajućem sustavu vidimo samo vraćanje magnetizacije prema ravnotežnom položaju, koje se događa relativno sporo spram  $T_2$ .

Zbog nehomogenosti materijala u uzorku javljaju se različite Larmorove frekvencije za različite domene uzorka. U nekim domenama ta frekvencija je veća a u nekima manja. Stoga će neke komponente magnetizacije kasniti, a neke raniti ispred osnovne frekvencije. Iz rotirajućeg sustava to će izgledati kao da se magnetizacija širi poput lepeze te će se defokusirati. Komponente sa većom frekvencijom rane u fazi, a sa manjom frekvencijom kasne u fazi. Određeno vrijeme nakon  $\pi/2$  impulsa šalje se i drugi impuls koji je sada  $\pi$  impuls. Vrijeme između dva impulsa označava se s  $\tau$ . Nakon što je impuls okrenuo komponente magnetizacije za  $\pi$ , sada su komponente s manjom frekvencijom dobile pomak u fazi prema naprijed, te obrnuto, komponente s većom frekvencijom pomak u fazi prema natrag. Zbog toga se komponente počinju refokusirati. Nakon još jednog intervala  $\tau$  komponente su potpuno refokusirane, te mjerimo magnetizaciju. Time smo postigli da je magnetizacija potpuno fokusirana nakon vremena  $2\tau$ . To nam omogućava mjerenje magnetizacije nakon što su sva istitravanja RLC kruga završila.

Ako u materijalu postoji dipolno vezanje, što je često u kristalima, Hahnova jeka neće producirati refokusiranje magnetizacije. U tom slučaju koristi se kruta jeka (solid echo ili SE), koja refokusira dipolarna i kvadrupolna vezanja. Impulsni slijed sličan je kao i Hahnova jeka. Razlika je u tome što je i drugi impuls  $\pi/2$ , umjesto  $\pi$  impulsa. Ovaj impulsni slijed nije toliko zoran, te se moraju provesti kvantnomehanički računi da bi se pokazalo zašto on refokusira magnetizaciju.

#### 2.1.4 Kvadrupolno cijepanje<sup>5</sup>

Do sada smo za opis nuklearne magnetske rezonancije u hamiltonijanu promatrali član koji dolazi od interakcije magnetskog polja sa spinom jezgre, tj. Zeemanov član. Osim

---

<sup>5</sup>U pisanju ovog i sljedećeg poglavlja korištena je literatura [13, 15]

vanjskog polja moramo promotriti i lokalno električno polje koje se javlja u kristalu ili molekuli. Velik broj jezgri ima raspodjelu naboja koja odstupa od sferne pa posjeduju i električni kvadrupolni moment. To su sve jezgre spina  $I > \frac{1}{2}$ . Interakcija kvadrupolnog momenta s gradijentom električnog polja dovodi do popravke energetske nivoa dobivenih razmatranjem čistog Zeemanovog efekta: stanja koja su prije bila ekvidistantna sada to prestaju biti. Uvedemo li tenzor gradijenta električnog polja (EFG, eng. *Electric Field Gradient*)  $V_{\alpha\beta}$  te operator kvadrupolnog momenta jezgre  $Q$  definiran s:

$$Q = \langle I, m_I = I | \sum_{k \in \text{protoni}} (3z_k^2 - r_k^2) | I, m_I = I \rangle, \quad (25)$$

tada je kvadrupolni hamiltonijan:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(I-1)} [V_{zz}(3I_z^2 - \mathbf{I}^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2)]. \quad (26)$$

Drugi član u hamiltonijanu iščezava u slučaju aksijalne simetrije ( $V_{xx} = V_{yy}$ ). Radi jednostavnosti ćemo nastaviti proučavanje kvadrupolne interakcije bez tog člana. Ako uzmemo standardni zapis

$$eq = V_{zz},$$

hamiltonijan prelazi u:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{qe^2Q}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - \mathbf{I}^2) \quad (27)$$

i dijagonalan je u bazi  $| I' m_I' \rangle$ . Ova baza je identična bazi u kojoj je lineariziran Zeemanov član hamiltonijana do na rotaciju, tj. zarotirana je u odnosu na nju. O čemu se tu zapravo radi? Nemamo osnove pretpostaviti da je  $z$ -os koju definira vanjsko magnetsko polje  $B_0$  ista kao i  $z$ -os koju definira gradijent polja  $V_{zz}$ . Ta  $z$ -os, koju ćemo sada nazvati  $z'$  odgovara orijentaciji pojedine okoline (skupa molekula) u prostoru, a kut između  $z'$  i  $z$  označimo s  $\vartheta$ . Ako uzmemo da je kvadrupolna interakcija puno manja od Zeemanove (na polju od nekoliko tesla to možemo uzeti sa sigurnošću za jako puno sustava) tada je možemo tretirati kao smetnju na osnovni hamiltonijan. Sada jednostavnim računom možemo izračunati popravku u energiji koju unosi ovaj član. Ukupna energija stanja koje ima projekciju spina  $m$  sada je:

$$E_m = -\gamma\hbar B_0 m + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left( \frac{3 \cos \vartheta - 1}{2} \right) [3m^2 - I(I+1)] \quad (28)$$

i ovisi o kutu odklona osi  $z$  prema  $z'$ .

Kvadrupolni član u jednadžbi unosi neekvidistantne popravke na svojstvene energije pojedinih nivoa deuterija, pa prijelazi između stanja  $m = 1$  i  $m = 0$  ne nose istu energiju kao prijelazi između  $m = -1$  i  $m = 0$ . Zbog toga će spektar umjesto jedne centralne linije na očekivanoj frekvenciji  $\nu_0 = \gamma B_0/2\pi$  imati dvije linije, na frekvencijama  $\nu_- = \nu_0 - 3K$  i  $\nu_+ = \nu_0 + 3K$ , gdje je  $K$  dan s desnim članom jednadžbe (28), za  $I = 1$  i  $m = 1$  (kako ovisi o  $m$  kvadratno,  $m = -1$  se isto može uvrstiti):

$$K = \frac{C_q}{8}(3 \cos^2 \vartheta - 1) ,$$

gdje smo definirali veličinu  $C_q = e^2 q Q/h$ , konstantu kvadrupolnog vezanja. Razmak tih dviju linija je

$$6K = \frac{3}{4}C_q(3 \cos^2 \vartheta - 1) . \quad (29)$$

### 2.1.5 Praškasti uzorak

Gornji rezultati vrijede za specifičan položaj mjerenog sustava u odnosu na magnetsko polje, koji je definiran kutem odklona  $\vartheta$ . U realnom laboratorijskom slučaju uzorak najčešće nije monokristal u kojem je kut dobro definiran i jednak u svakoj molekuli kristala. Kada imamo polikristale koji su raspodijeljeni u prostoru na sve moguće načine (s jednakom vjerojatnosti, jer jednostavno nemamo težinski faktor za neku specijalnu orijentaciju) tada govorimo o praškastom uzorku. Takav uzorak u spektru pokazuje odaziv na svaki pojedini kut položaja, no ne s jednakim intenzitetom, sukladno količini jezgara koje su na povoljnim mjestima. Izvod započinjemo razmatranjem kutno ovisnog člana  $f(\vartheta) = 3 \cos^2 \vartheta - 1$ . Iskoristimo li pokratu  $z = -\cos \vartheta$  imamo:

$$f(z) = 3z^2 - 1 .$$

Već smo spomenuli da je orijentacija kristala jednako vjerojatna za svaki prostorni kut, pa infinitezimalnu gustoću vjerojatnosti u prostornom kutu pišemo kao:

$$dP = \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{d\varphi dz}{4\pi} .$$

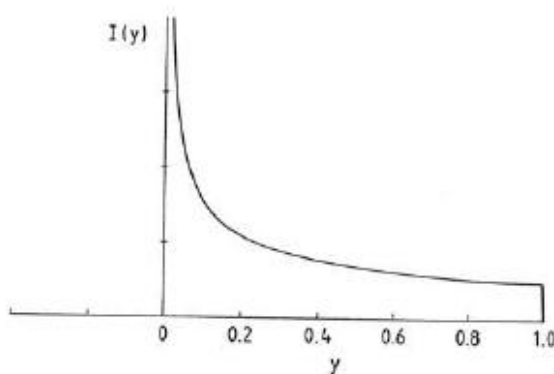
Promotrimo sada  $\varphi - z$  ravninu. Ona se sastoji od točaka od kojih svaka predstavlja  $n$  kristalića (dijelova polikristala) koji se nalaze u istom prostornom kutu  $\Omega$ . Svaka pripadna točka osim svog položaja ima i dobro definiranu frekvenciju (danu preko funkcije  $f(z)$ ), zbog čega možemo ucrtati linije konstantnih frekvencija. Zbog jednostavnog oblika funkcije  $f(z)$  nama je situacija prilično jednostavna - te linije su pravci  $z = \text{const}$ . U  $\varphi - z$  ravnini možemo ucrtati linije koje spajaju točke jednake frekvencije. Između  $\nu$  i  $\nu + d\nu$  linije nalazi se polovina kristalića koje doprinose toj frekvenciji u spektru. Druga polovina kristalića se nalazi na  $-z$  položaju (zbog kvadratne ovisnosti funkcije  $f$ ). Intenzitet te linije će dakle biti:

$$I(\nu)d\nu = \frac{dA}{4\pi},$$

gdje je  $dA$  površina između te dvije linije, i iznosi  $dA = 2 \cdot 2\pi dz$ . Faktor 2 nam govori da postoji i druga vrijednost  $z$ -a koja će dati istu frekvenciju ( $-z$ ). Na kraju vidimo jednostavnu ovisnost intenziteta linije o frekvenciji:

$$I(\nu) = \frac{dz}{d\nu}. \quad (30)$$

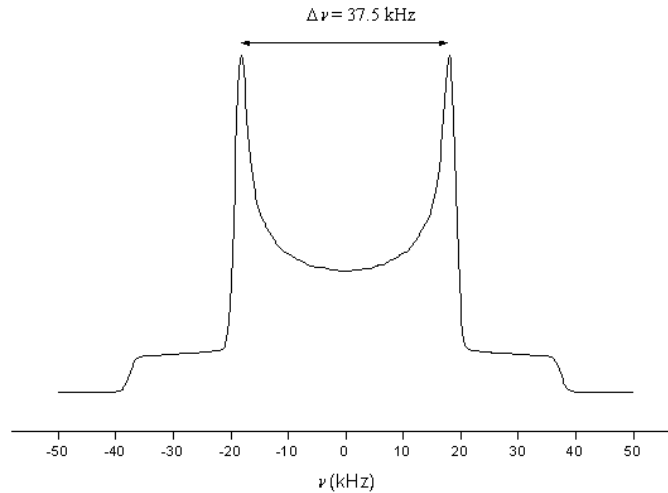
Veza između  $z$  i  $\omega$  dana je funkcijom  $f$ . Vodeći računa o tome da  $z$  poprima vrijednosti od -1 do 1 imamo i ograničenje na  $\nu$ . Intenzitet  $I(\nu)$  sada možemo bolje proučiti (slika 3).



Slika 3: Spektar praškastog uzorka.  $y = \nu - \nu_-$ . Slika preuzeta iz [13]

On ima integrabilni singularitet točno na frekvenciji na kojoj bi se pojavila ravna linija u jednostavnim razmatranjima kada se zanemaruje kutna ovisnost (prethodno poglavlje).

Za sustave koji imaju dva prijelaza (kao što mi imamo u slučaju deuterija) drugi spektar se pojavljuje na mjestu druge očekivane frekvencije  $\nu_+$ , ali je osnosimetričan s obzirom na os intenziteta. To je stoga što je prijelaz u jednom slučaju ( $-1 \rightarrow 0$ ) ili kako je u jednadžbi bitan samo  $|m|$ : ( $1 \rightarrow 0$ ), a u drugom slučaju je  $0 \rightarrow 1$ . To invertira funkciju  $f$ , odnosno  $\omega$ , pa  $I(\omega) \rightarrow I(-\omega)$ . Spektar koji se dobije je dan na slici 4.



Slika 4: Teorijsko predviđanje praškastog spektra za jezgru spina  $I = 1$ . U simulaciji je stavljeno  $C_q = 50$  kHz, pa je razmak među rogovima 37.5 kHz. Da se izbjegn timer singulariteti linije su proširene gausijanom širine 2 kHz.

Vidi se superpozicija dva karakteristična praškasta spektra. Singulariteti podsjećaju na rogove, pa ćemo ih tako i mi nazivati. Razmak između rogova dan je s  $\Delta\nu = \nu_+ - \nu_-$  i iznosi:

$$\Delta\nu = 6K = \frac{3}{4}C_q \quad (31)$$

Tu smo iskoristili činjenicu da član s kosinusom na rogu poprima vrijednost 1.

## 2.2 Stakla

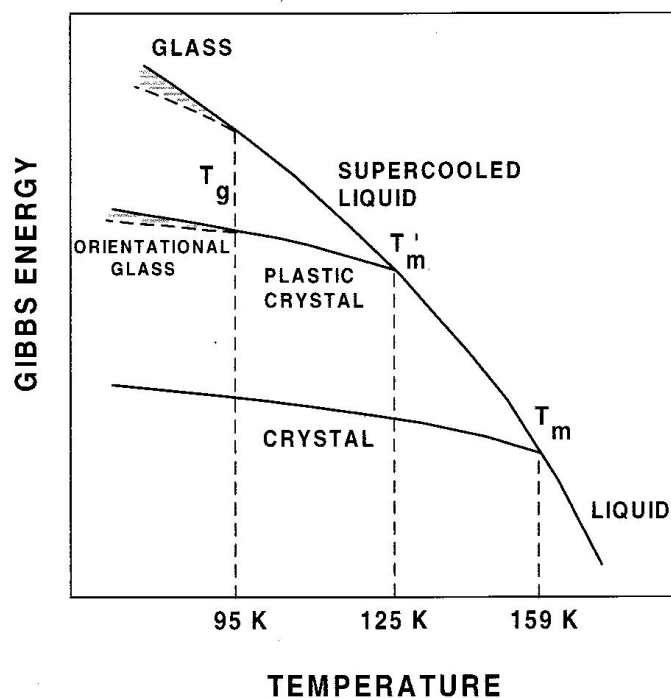
Staklo je amorfno kruto stanje tvari koje nastaje naglim hlađenjem (kaljenjem) iz tekućine. Zbog brzine hlađenja molekule se ne stignu organizirati u pravilnu kristalnu strukturu pa

se staklo često naziva i smrznuta tekućina. Za mnoge potrebe staklo se može promatrati kao tekućina s jako velikom (gotovo beskonačnom) viskoznošću. Kittel je predložio model stakla koji se vrlo lako može primijeniti i na tekućine [2]. Ono što je u modelu bitno je da srednji slobodni put fonona bude kratak, a taj put je u tekućinama reda veličine molekule. Skoro svi materijali mogu formirati staklo. Neki materijali će formirati staklo tek pod vrlo specifičnim uvjetima. To su najčešće materijali koji vrlo lako formiraju kristalnu strukturu kao npr. voda i metali. Neki materijali tek pod vrlo specifičnim uvjetima formiraju kristalnu strukturu. Takvi materijali relativno lako formiraju staklo. Primjer takvih materijala su razni oksidi (npr.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) te etanol koji proučavamo u ovom radu. Stakla su vrlo zanimljiva jer nisu u termodinamičkoj ravnoteži. Postizanje ravnotežnog stanja može trajati i stotinama tisuća godina, tako da se stakla mogu koristiti za praktične primjene. Budući da se ne može primijeniti standardna statistička fizika, koja od početka pretpostavlja termodinamičku ravnotežu, njihov fizikalni opis je znatno otežan. Iz tog razloga kompletna teorija stakala ne postoji, te ih je zato vrlo zanimljivo proučavati.

## 2.3 Etanol

Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) je modelni spoj za proučavanje vremena relaksacije u različitim stanjima. Na lako dostupnim temperaturama između 90 K i 160 K postoji 6 različitih stanja tvari. Ovisno o temperaturi i termičkoj povijesti, etanol može biti u jednom od sljedećih stanja: tekućina, pothlađena tekućina, potpuno uređeni kristal, plastični kristal, orijentacijsko staklo i potpuno neuređeno staklo. Ova raznolikost čini ga odličnim kandidatom za proučavanje razlika među pojedinim fazama. Fazni dijagram (slika 5) prikazuje na kojim temperaturama se javlja koja faza.

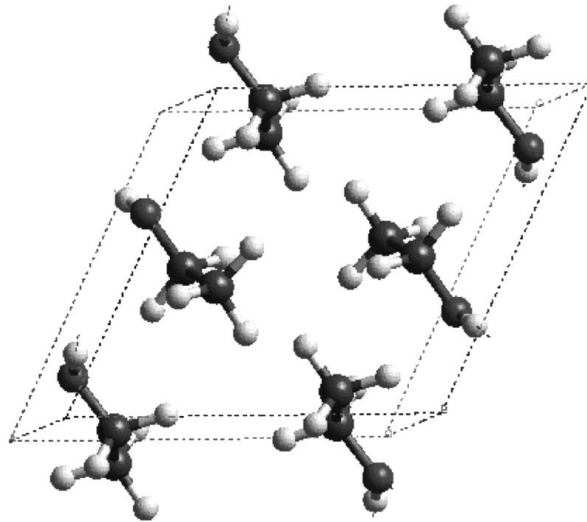
Iz dijagrama možemo vidjeti da kristal ima najmanju Gibbsovu energiju što znači najveće uređenje. Molekule su potpuno pravilno postavljene u rešetku te su sve orijentirane u istom smjeru. Strukturu kristala možemo vidjeti na slici (6). To je pravilan monoklin-ski kristal. Ako sustav ima veću Gibbsovu energiju, a time i veću neuređenost, javlja se plastični kristal. U tom stanju struktura je još uvijek dovoljno uređena da su molekule pra-



Slika 5: Shematski prikaz faza etanola. Graf preuzet iz [21].

vilno raspoređene u rešetku, međutim nisu potpuno fiksirane. Molekule su pravilno složene u rešetku, ali imaju rotacijski ili konformacijski stupanj slobode. Kada bi neuređenost još malo porasla javili bi se i ostali stupnjevi slobode te bismo dobili pothlađenu tekućinu. Ako pak to stanje dovoljno brzo ohladimo, zamrznut ćemo taj dodatni stupanj slobode, ali molekule se neće stići posložiti u pravilnu kristalnu strukturu. Tako ćemo dobiti orijentacijsko staklo, u kojem su molekule u pravilnoj kristalnoj strukturi, ali nasumičnih orijentacija. Najneuređeniji sustav je staklo u kojem su i položaji i orijentacije molekula nasumični. Razumijevanje faznog dijagrama pomaže nam i u tumačenju rezultata dobivenih NMR-om.

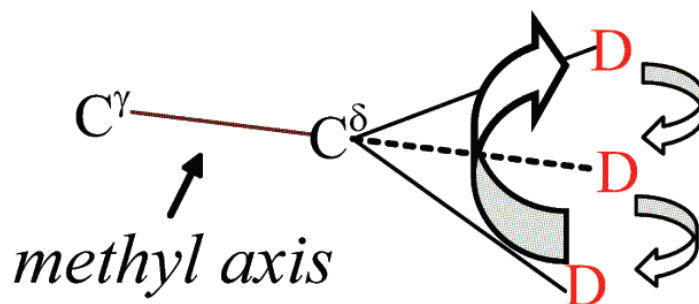
Ako zamijenimo sav vodik u etanolu sa deuterijem, dobivamo D-etanol ( $C_2D_5OD$ ). Budući da jezgra deuterija ima spin  $I = 1$ , NMR spektar će biti praškasti spektar s dva roga, umjesto jednog centralnog kod običnog vodika (čija jezgra ima spin  $I = \frac{1}{2}$ ). Bogatiji spektar nam može dati dodatne informacije o sustavu kojeg mjerimo. Iz tog razloga koristili smo D-etanol u eksperimentu.



Slika 6: Prikaz strukture kristala etanola. Graf preuzet iz [22]

### 2.3.1 Metilna skupina

U radu će nam od posebne zanimljivosti biti metilna skupina ( $\text{CD}_3$ ) molekule etanola. Struktura te skupine je tetraedarska, sa zanemarivim odstupanjima [16, 17]. U takvoj strukturi poznato je [18] da svaka jezgra deuterija vidi jednaki, lokalni tenzor  $V_{zz}$ , koji je isključivo vezan uz kovalentnu vezu ( $\text{C} - \text{D}$ ).



Slika 7: Rotacija metilne skupine, preuzeto iz [16]

Pri niskim temperaturama metilna skupina je “zamrznuta”: nema dovoljno energije da bi se aktivirali rotacijski stupnjevi slobode, ne rotira. Spektar te skupine tada ima oblik praškastog spektra s kvadrupolnom konstantom  $C_q = 152 \text{ kHz}$  (svaka od tri jezgre daje isti spektar). Na višim temperaturama dolazi do rotacija metilne skupine, svaki deuterij



provodi jednako vremena na sva tri mjesta u tetraedru. Zbog specifične tetraedarske koordinacije  $CD_3$  skupine EFG tenzor se smanji na trećinu početne vrijednosti [18, 19]. To rezultira sužavanjem rogova s teorijske  $\Delta\nu = 114$  kHz na  $\Delta\nu = 38$  kHz.

Iz temperature na kojoj se rotacije aktiviraju može se saznati nešto o okolini metilne skupine. Aktivacijska temperatura može biti niska, kao 30 K, a može biti i 90 K, ovisno o spoju u kojem se nalazi [17, 20], tj. o okolini metilne skupine. U nekim spojevima deuteroni su jače vezani za okolne molekule (ili atome) nego u drugim, i to se izravno vidi iz aktivacijske temperature (jače vezanje – viša temperatura), pa određivanje te temperature daje informaciju o okolini promatrane jezgre.

## 3 Eksperimentalni postav i metode

### 3.1 Mjerni uređaj i oprema

Za mjerenje nuklearne magnetske rezonancije potrebno je imati jako, statično, homogeno magnetsko polje ( $B_0$ ) i rezonantni titrajni krug sa zavojnicom u koju se umeće uzorak. Uloga zavojnice je dvostruka: njome se na uzorak dovodi impuls radiofrekventnog signala, čime se pobuđuju nuklearni spinovi, a zatim se tom istom zavojnicom detektira odgovor uzorka na pobudu. Impuls je kvadratni električni signal dobro definirane frekvencije, dužine trajanja te snage. Sve tri vrijednosti se namještaju preko računala koje je spojeno s mjernim uređajem. Frekvencijom impulsa određujemo koje jezgre će biti pobuđene. Finijim ugađanjem frekvencije možemo selektivno pobuđivati samo jezgre atoma koje se nalaze u sličnoj okolini. Snaga i dužina trajanja impulsa određuju kut zakretanja magnetizacije (jednadžba (21)) ( $B_1$  je vezan uz korijen snage pulsa).

Za spektroskopske potrebe važno je imati što kraći puls. Kako kraći impulsi u inverznom (Fourierovom) prostoru daju širi spektar, pobuđivat će više atoma. Na taj način “gledamo kroz veći prozor” i “vidimo” više. Empirijska formula za frekventnu širinu pobude je  $\Delta\nu = 0.6/\Delta t$ , pri čemu je  $\Delta t$  duljina trajanja impulsa. Mana skraćivanja impulsa je u sve većoj snazi koju trebamo primijeniti na zavojnici: u nekom trenutku električni potencijal na ulazu u zavojnicu toliko naraste da električna iskra probije sa zavojnice na uzemljenu točku na nosaču. Ta pojava se naziva iskrenje. Zbog toga je potrebno dobro izolirati sve visokonaponske vodove nosača. Rijedi plin helija u ovom specifičnom slučaju snižava napon proboja, pa smo za potrebe sprječavanja iskrenja osim izolacije morali ventilom precizno kontrolirati tlak. Trebao nam je što viši tlak, a trebali smo održavati konstantnu struju helija (strujanje helija se dobiva snižavanjem tlaka) kako bi se uzorak hladio. Budući da nismo imali precizni ventil, održavanje dobrog tlaka se pokazalo izazovom.

### 3.1.1 Kriostat i magnet

Za izvor snažnog magnetskog polja  $B_0$  koristi se supravodljivi magnet hlađen tekućim helijem (na temperaturi 4.2 K). Magnet je supravodljiva zavojnica u čijem se središtu nalazi kriostat koji osigurava atmosferu i hlađenje za uzorak. Unutar kriostata se stavlja proba s uzorkom. Proizvođač magneta i kriostata je Oxford Instruments. Kriostat s magnetom tvori jednu kompletnu cjelinu i sastoji se od višeslojnih stijenki od inoxa. Vanjska dvoslojna stijenka (između koje je vakuum) odvaja laboratorij od spremnika tekućeg dušika (77 K). Nakon toga se ponovno nalazi dvoslojna stijenka koja odvaja spremnik dušika od spremnika helija. Dušik se koristi kao međusloj jer je mnogostruko jeftiniji od helija, a svojom temperaturom znatno usporava isparavanje helija. Unutar spremnika helija nalazi se supravodljiva zavojnica koja može stvoriti polje do 12 T.

Spremnik helija spojen je s dnom kriostata preko igličastog ventila. Tim ventilom i stvaranjem podtlaka u kriostatu može se precizno regulirati protok helija iz magneta u kriostat. Na taj način hladimo uzorak. Na dnu kriostata nalazi se CERNOX temperaturni senzor i grijač kojim se grije uzorak. Kombinacijom protoka helija, snage grijača i očitavanja temperature preko senzora kontrolira se temperatura uzorka. Za grube pomake u temperaturi ručno smo otvarali igličasti ventil, a za stabilizaciju temperature smo koristili Oxford ITC503 uređaj koji automatski praćenjem temperature na senzoru i mijenjanjem snage grijača održava zadanu temperaturu do na  $\pm 0.1$  K.

### 3.1.2 NMR proba

NMR proba je nosač dugačak otprilike 180 cm. Proba sadrži zavojnicu s uzorkom. Svrha probe je dovesti zavojnicu s uzorkom u sredinu supravodljivog magneta. Duljina joj je precizno namještena tako da zavojnica bude u sredini statičkog homogenog magnetskog polja ( $B_0$ ), a os zavojnice okomita na to polje. U probi je, pokraj zavojnice, smješten i ostatak električnog titrajnog kruga za mjerenje: promjenjivi kondenzator i promjenjiva zavojnica ili kondenzator (ovisi o specifičnoj izvedbi probe), čija je svrha namještanje rezonantne frekvencije te prilagodba impedancije tog titrajnog kruga. U blizini uzorka se

nalazi i temperaturni senzor CERNOX baždaren između 1.4 i 325 K. Na drugoj strani probe nalaze se konektori za CERNOX senzor i za strujni krug zavojnice. Osim toga tu se nalaze i dva prilagodljiva vijka (koji su spojeni na promjenjive elemente titrajnog kruga): vijak za namještanje rezonantne frekvencije i za namještanje impedancije, koji omogućavaju promjenu frekvencije bez izvlačenja cijele probe iz kriostata. Kako je cilj postići što veću snagu, bilo je potrebno izolirati visokonaponske dijelove probe. Za izolaciju smo se koristili teflonskom vrpcom jer je dobar izolator, lako se koristi i dobro podnosi niske temperature.



Slika 8: LIJEVO: NMR proba s teflonskom izolacijom. Zavojnica se može primijetiti sasvim lijevo, dok se u sredini slike vidi bijeli cilindrični promjenjivi kondenzator. DESNO: uzorak D-etanola. Tekućina je u lijevom dijelu epruvete, a desni dio epruvete je ispunjen staklenim štapićem.

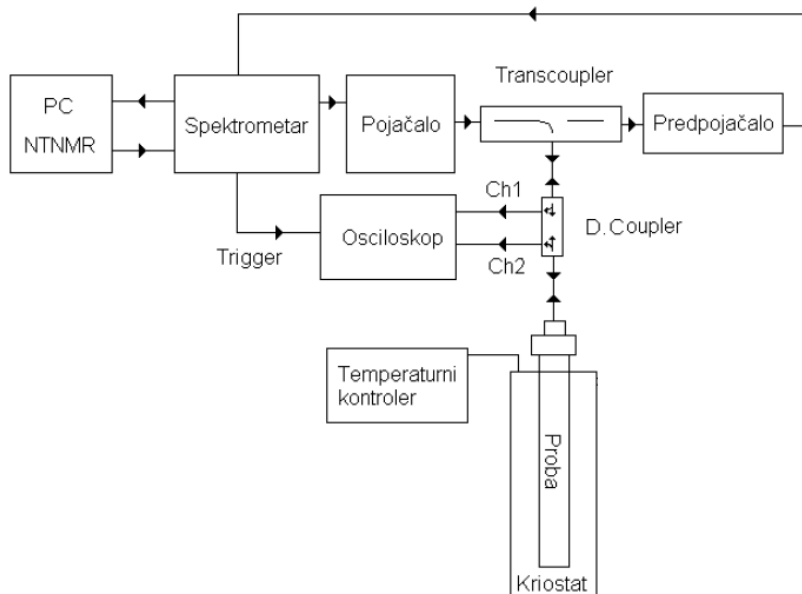
### 3.1.3 RLC titrajni krug

Za rad uređaja za nuklearnu magnetsku rezonanciju potrebna su dva polja: polje  $B_0$  koje definira glavnu os sustava i priprema jezgre uzorka te impulse RF polja  $B_1$  koje već pripremljene spinove jezgara pomiče iz ravnoteže. Povratak u ravnotežu detektira zavojnica i šalje signal računalu. Izvor RF polja je zavojnica unutar koje se nalazi uzorak. Zavojnica se ručno izrađuje za svaki pojedini uzorak kako bi što bolje odgovarala željenim mjerenjima i uzorku. Na nosaču uzorka se nalazi RLC titrajni krug čiji je sastavni dio zavojnica za uzorak.

Budući da želimo što homogenije RF polje u cijelom uzorku, zavojnica bi trebala biti dugačka (da cijeli uzorak stane u nju) i što uža, po mogućnosti da dodiruje staklenu epruvetu uzorka. Struja koja prolazi kroz zavojnicu mora imati frekvenciju jednaku Larmorovoj frekvenciji jezgara koje želimo gledati. To nam daje ograničenja na induktivitet zavojnice. Naime, zavojnica i kondenzator tvore RLC krug kojem je cilj rezonirati na traženoj (Larmorovoj) frekvenciji. Kondenzator je promjenjiv (5–23 pF), pa donekle imamo slobodu odabira induktiviteta. Za zavojnicu smo koristili bakrenu žicu izoliranu lakom. Minimalna duljina zavojnice nam je određena duljinom uzorka, a broj namotaja žice određen je željenim induktivitetom. U specifičnom slučaju traženi broj namotaja je bio premalen da bi namatanjem dobili željenu duljinu, pa smo umjesto jedne žice namatali dvije. Tako smo povećali širinu svakog namotaja za 2, što nam je dovoljno produljilo zavojnicu. Na krajevima su te dvije žice zalemljene skupa. Zavojnica je omotana tankim cigaretnim papirom i zalijepljena dvokomponentnim ljepilom.

Važan faktor RLC kruga je i faktor dobrote (Q–faktor) koji određuje rezonantnu širinu, ali i gušenje oscilacija (veći Q–faktor znači manje gušenje). Općenito u NMR mjerenjima nije poželjan velik faktor dobrote jer ne želimo da nam zavojnica oscilira dugo nakon poslanog RF impulsa a poželjna je i što šira rezonantna krivulja. Tada možemo malo mijenjati frekvenciju oko rezonantne i na taj način pobuditi sve jezgre uzorka bez da moramo namještati novu rezonantnu frekvenciju kruga. Q–faktor se smanjuje (ako za to postoji potreba) dodavanjem otpornika (tipično 2–3  $\Omega$ ) u seriju sa zavojnicom. Svaka komponenta u visokonaponskom dijelu kruga je potencijalni izvor iskrenja pa se otpornici dodaju na niskonaponskom dijelu: između niskonaponskog kraja zavojnice i uzemljenja.

Kako je impedancija svih elektroničkih uređaja  $Z = 50 \Omega$  tako i RLC krug mora biti iste impedancije. Zato se dodaje još jedna promjenjiva komponenta: zavojnica ili kondenzator (ovisno o izvedbi) koja se namjesti tako da impedancija RLC kruga bude odgovarajuća.



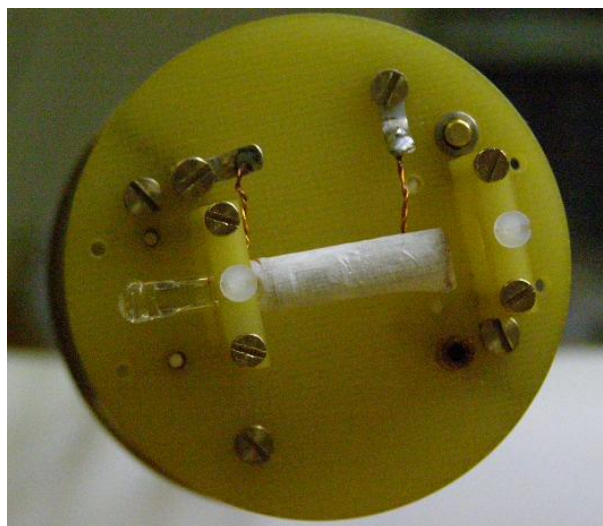
Slika 9: Shema elektroničkog dijela NMR uređaja. Slika izmijenjena uz dozvolu autora, preuzeta iz [15]

### 3.1.4 Ostale komponente

Ostale najnužnije komponente su vezane uz električni titrajni krug (slika 9). Glavni dio NMR uređaja je Tecmagov Apollo spektrometar, koji je ujedno i generator signala. Spektrometrom se upravlja preko osobnog računala, programom NTNMR. Generator proizvodi radiofrekventne impulse naponske amplitude do 1 V. Ti impulsi idu u pojačalo (TOMCO BT00500-Gamma) koje pojačava snagu impulsa do najviše 500W. Snaga na izlazu iz generatora signala se može također kontrolirati preko NTNMR-a, zadavanjem faktora gušenja u decibelima. Impuls iz pojačala ide u prijelazni sprežnik (*transcoupler*), koji ulazni signal preusmjerava na usmjerni sprežnik (*directional coupler*), a povratni signal iz d. couplera šalje u predpojačalo koje pojačani signal šalje na analizu u spektrometar. Directional coupler dio ulaznog signala (0.1%) šalje na osciloskop, kao i dio izlaznog signala. Na osciloskopu provjeravamo jesu li ulazni i izlazni impulsi pravilnog oblika. Reflektirani impuls bi trebao biti što manji, što je pokazatelj pravilne ugođenosti impedancije i rezonantne frekvencije. Dođe li do iskrenja to se također vidi po obliku reflektiranog signala.

### 3.2 Uzorak i priprema stakla

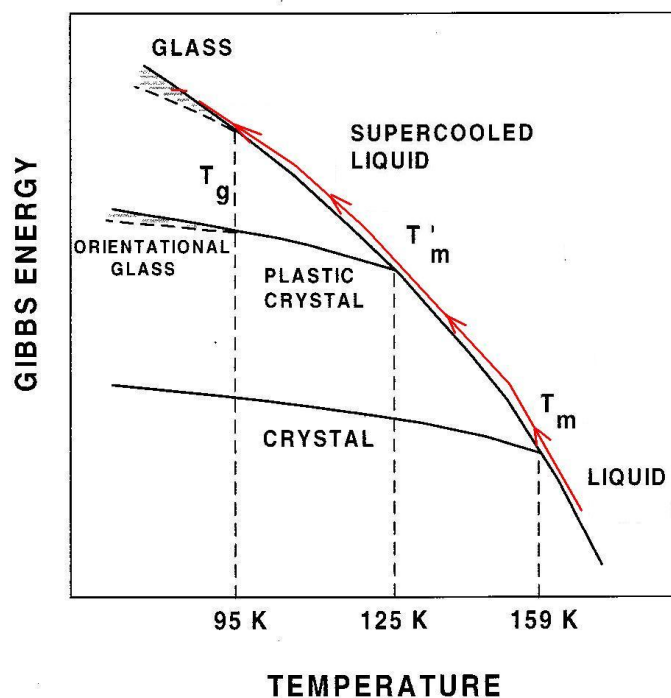
Uzorak – deuterirani etanol (D–etanol, Uvasol – Merck) je pripremljen na Institutu Ruđer Bošković. Etanol je 99.8% deuteriran. Stavljen je u staklenu cjevčicu koja je začepljena staklenim štapićem, a čep učvršćen epoksidnim ljepilom (slika 8).



Slika 10: Uzorak umetnut u zavojnicu i pričvršćen teflonskim vijkom. Epruveta je učvršćena točno tako da se etanol nalazi u sredini zavojnice, gdje je najhomogenije RF polje ( $B_1$ ).

Etanol u stanju stakla smo pripremili kaljenjem po uzoru na [9, 21, 23]. Hlađenjem bržim od  $-30$  K/min postigli smo staklasto stanje. Takvu brzinu smo bez problema postigli potpunim otvaranjem igličastog ventila, te usisavanjem helija snažnom vakuumskom pumpom ( $8$  m<sup>3</sup>/h). Kako je najkritičnije područje od  $159 - 95$  K (ispod  $95$  K je staklo stabilno, a iznad  $159$  K je etanol tekućina) sustav smo prvo normalnim putem ohladili na  $200$  K, a tek tada primijenili ovu metodu brzog hlađenja.

Sam postupak smo ponovili nekoliko puta i svaki put smo dobili konzistentna mjerenja, što potvrđuje da smo sposobni reproducibilno pripremiti dobar staklasti uzorak.



Slika 11: Shematski prikaz kaljenja etanola. Osnovni graf preuzet iz [21].

### 3.3 Opis mjerenja

Mjerenja smo obavljali uz pomoć računala, preko programa NTNMR koji upravlja spektrometrom i prikuplja signal iz detektora. Rezultat mjerenja je magnetizacija uzorka (u sustavu koji rotira frekvencijom pobude) u ovisnosti o vremenu. Prikupljanje (akvizicija) podataka započinje nekoliko mikrosekundi nakon posljednjeg impulsa. Razlog tome je “zvonjava” zavojnice neposredno nakon impulsa: unutar probe RLC krug još uvijek oscilira iako pobude više nema. Gušenje tih oscilacija ovisi o faktoru dobrote (Q-faktoru) samoga rezonantnoga kruga. U našim mjerenjima nismo imali većih neprilika oko preduge zvonjave. Akvizicija traje oko milisekunde, što je dovoljno vrijeme da utrne signal uzorka. Ako je uzorak u tekućem stanju potrebno je puno duže da signal utrne: oko 40 ms, pa je potrebno promijeniti i postavke programa kako bi se zabilježio cijeli signal. NMR signal po prirodi ima jako puno šuma. Zbog toga jedno mjerenje ne bi dalo nikakve vidljive re-



zultate,<sup>6</sup> pa se gotovo uvijek koristi metoda više akvizicija. Između svake akvizicije pričekava se određeno vrijeme ( $t_{rep}$  - vrijeme ponavljanja) da se dopusti sistemu spinova povratak u ravnotežu. To vrijeme mora biti barem pet puta duže od vremena spin-rešetka relaksacije  $T_1$ . Nije neobično za neka mjerenja imati i do 50 000 akvizicija. Jezgra deuterija nema toliko slab signal, pa su se ova mjerenja izvodila u rasponu od četiri do stotinjak akvizicija. Najduža mjerenja trajala su i do 4 sata za jednu temperaturu.

Dok se spektar mjeri jednostavnim slanjem određenog impulsnog slijeda,  $T_1$  mjerenje zahtijeva pripremu spinskog sustava prije samog impulsnog slijeda za “očitanje”. Ideja je izbaciti sustav iz ravnoteže  $\pi$  ili  $\pi/2$  impulsom, a potom pričekati vrijeme  $t$ , tijekom kojeg se sustav vraća u ravnotežu. Nakon vremena  $t$  koristimo detekcijske impulsne slijedove (FID, SE, HE). Intenzitet signala koji dobijemo nakon toga ovisit će o vremenu  $t$ , ako je ono kraće od otprilike  $5T_1$ , jer se magnetizacija nije potpuno vratila u ravnotežno stanje. Variranjem vremena  $t$  možemo izravno vidjeti povratak magnetizacije u ravnotežu, iz čega se prilagodbom može odrediti  $T_1$ . Postoje dva načina pripreme spinskog sustava. Klasični način je korištenje  $\pi$  impulsa koji magnetizaciju iz  $+\hat{z}$  prebacuje u  $-\hat{z}$ . Taj način je poznat pod nazivom *Inversion recovery* jer invertira magnetizaciju u koordinatnom sustavu. Drugi način je korištenje niza  $\pi/2$  pulseva, kojima se magnetizacija polaže u  $x - y$  ravninu. Ako je razmak među impulsima duži od  $T_2$  idući impuls neće nastaviti rotirati magnetizaciju (dva kratko udaljena  $\pi/2$  impulsa su u biti  $\pi$  impuls) jer su spinovi u  $x - y$  ravnini potpuno izgubili koherenciju, nego će magnetizaciju preostalu u  $z$ -smjeru ponovno položiti. Takav način pripreme se naziva *saturation recovery*. Mana mu je u tome što rotira magnetizaciju samo do pola, što zapravo znači da pola točaka u obradi gubimo. Prednost mu je što za njegov pravilan rad nije potrebno imati dobro namještene duljine trajanja impulsa, ako prvi impuls ne zarotira magnetizaciju dovoljno, sljedeći hoće. Slijed od desetak  $\pi/2$  impulsa u službi *saturation recovery*ja naziva se češalj.

---

<sup>6</sup>Postoje i tzv. *Single shot* mjerenja, no samo u slučaju jezgre koja daje jak signal, npr. vodika

### 3.4 Obrada podataka

Jednom kada su podaci spremljeni u NTNMR programu potrebno ih je “pročistiti”, pripremiti i obraditi kako bi se iz njih dobile korisne informacije. Spremljeni signal je obavezno ili FID signal ili jeka (*echo*). FID signal smo “pročistili” tako da smo izbacili prvih nekoliko točaka signala, kako bismo se riješili neželjenih oscilacija RLC kruga. Echo signal smo, ovisno o kvaliteti, “pročistili” ili tako da izbacimo isto samo prvih nekoliko točaka i ostavimo cijelu jeku (kvalitetnije) ili tako da izbacimo sve točke do maksimuma jেকে, pa da opet gledamo samo eksponencijalno trnjenje. Signale smo pripremili prebacivanjem iz vremenskog u frekventni prostor. To smo obavili FFT algoritmom ugrađenim u sam NTNMR. U slučaju echo signala kojeg smo cijelog zadržali napravili smo poseban transform, tzv. *echo FFT*, koji je također dio NTNMR programa. Tako pripremljen signal se obrađuje na dva načina, jedan za  $T_1$  mjerenja, a jedan za spektrometrijska mjerenja.

Signal iz  $T_1$  mjerenja se sastoji od niza signala koji se razlikuju u vremenu čekanja između pripremnog impulsa i očitavanja  $t$ . Signali rastu do vremena zasićenja kako je predviđeno Blochovim jednadžbama (22)–(24). Program za obradu  $T_1$  mjerenja smo napisali u programskom jeziku *Python*. Program preuzima sve podatke iz NTNMR programa, svaki pojedini spektar integrira u zadanom prozoru frekvencija te rezultat integracije (broj) ispisuje kao točku čija je ordinata vrijeme  $t$ , a apscisa vrijednost integrala. Dobiveni skup točaka sprema u tekstualnu datoteku. Datoteka se potom obrađuje u programu *Origin*: napravi se prilagodba funkcije koja opisuje povratak magnetizacije u ravnotežu na točke grafa. Relaksacijsko vrijeme  $T_1$  se očitava iz slobodnog parametra funkcije prilagodbe.

Signal iz spektrometrijskih mjerenja se sastoji od niza spektara gledanih na različitim frekvencijama. Naime, iako je nekada dovoljno samo jedno mjerenje spektra, za jezgre koje imaju širok spektar to nije dovoljno, jer se iz jedne centralne frekvencije ne mogu zahvatiti krajevi spektra. Zato se radi prijelaz (sweep) preko frekvencija, s time da središnja frekvencija prijelaza odgovara sredini spektra. Program za obradu smo napisali u *Pythonu*, preuzima podatke iz NTNMR programa i zbraja spektre. Rezultat potom spremi u tekstualnu datoteku kao skup točaka ( $x$  – frekvencija,  $y$  – intenzitet).

### 3.5 Mjerenja

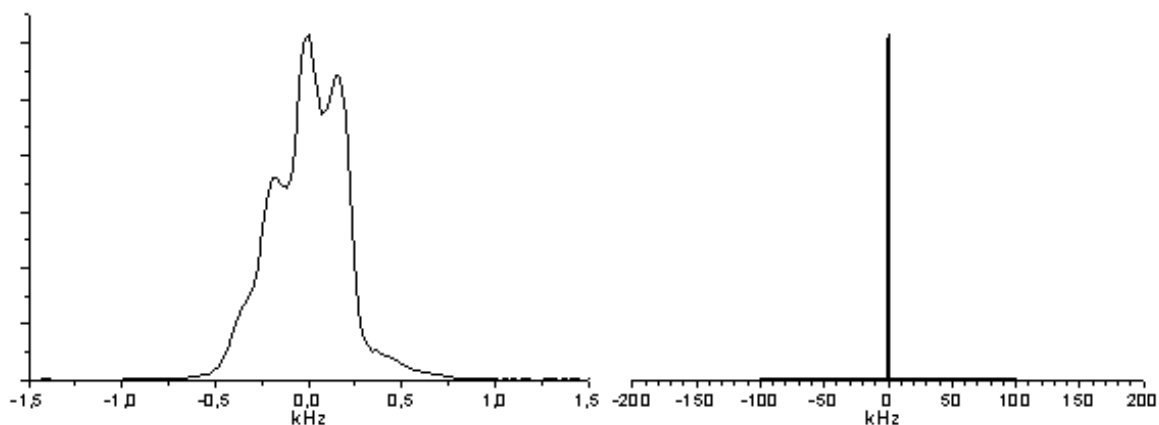
Po kaljenju D-etanola započeli smo spektrometrijska i relaksacijska mjerenja. Za to smo koristili najčešće SE i FID način mjerenja, no ponekad smo koristili i HE, ovisno o kvaliteti signala kod pojedine metode. Spin–rešetka relaksaciju smo mjerili inversion recovery FID metodom i saturation recovery SE metodom. Obje metode su dale isti rezultat (unutar granica točnosti).

Mjerali smo u dva seta mjerenja, svaki set je trajao oko 3 tjedna. U prvom setu smo koristili probu koja je unatoč pokušajima izolacije iskrila pri atenuaciji snage od 12dB, nekada čak i 15dB, ovisno o tlaku u kriostatu. U drugom setu smo promijenili probu, a i stekli dovoljno iskustva da preciznije kontroliramo tlak. Zbog toga smo postigli znatno bolju izolaciju pa smo mogli puštati pulseve pri atenuaciji od 6 dB. Duljina trajanja optimalnog  $\pi/2$  - impulsa u prvom setu je bila između 15 i 20  $\mu\text{s}$ , no zbog poboljšanja snage u drugom setu smo smanjili trajanje impulsa na 7  $\mu\text{s}$ , čime smo dobili faktor 2 na širini pobude  $\Delta\nu$ . U oba slučaja smo postavili magnetsko polje na 12 T, osim u mjerenjima frekventne ovisnosti relaksacijskih procesa kad smo polje snizili na 9 T odnosno 6 T.

## 4 Rezultati i rasprava

### 4.1 Spektri

Mjerenje tekućeg etanola na sobnoj temperaturi (slika 12) pokazuje da je uzorak i mjerni postav dobro pripravljen. Kako je relaksacija magnetizacije u tekućini jako duga, spektar tekućine je uzak (reda 1 kHz), što nam daje mogućnost finog ugađanja središnje frekvencije kojom trebamo pobuđivati uzorak.

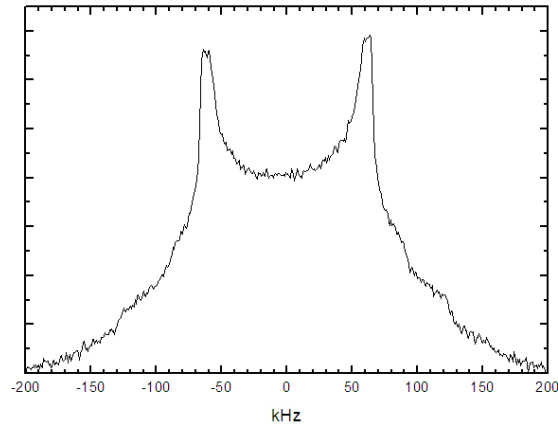


Slika 12: Spektar tekućeg D-etanola. Desno je prikazan isti taj spektar u frekventnoj širini karakterističnoj za krutine.

Činjenica da možemo razlučiti pojedina mjesta koja atomi deuterija zauzimaju u molekuli nam ukazuje na dobru homogenost magnetskog polja  $B_0$ , ali i homogenost RF polja zavojnice ( $B_1$ ) preko uzorka. Ipak, valja napomenuti da je homogenost ovog uređaja mnogo manja od homogenosti NMR uređaja visokog razlučivanja (kakvi se koriste u kemiji) koji može razlučiti pojedinačne linije, razmaknute nekoliko herca.

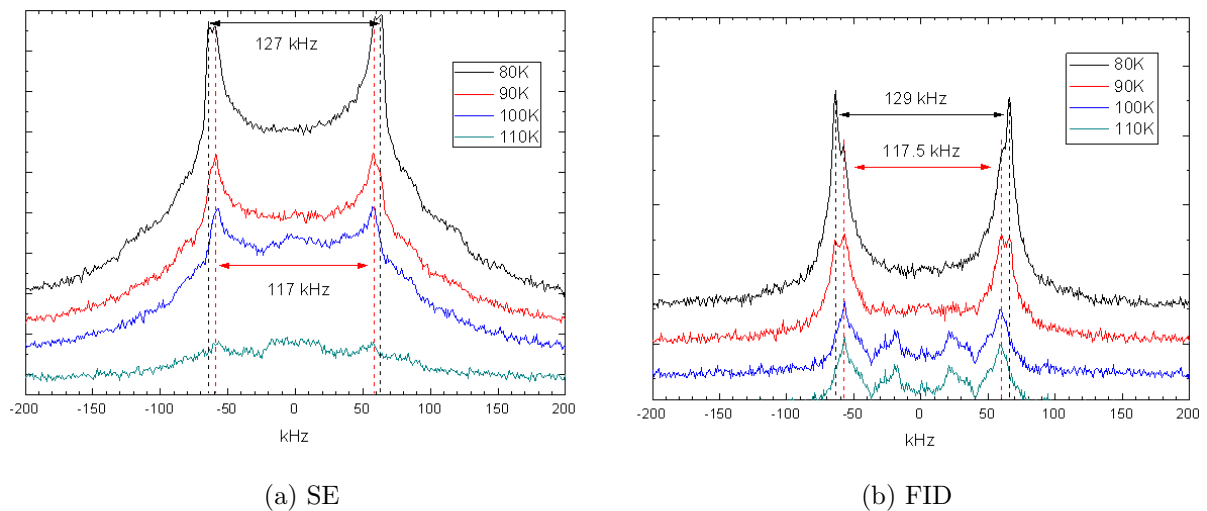
Po kaljenju D-etanola u staklasto stanje započeli smo spektrometrijska i relaksacijska mjerenja uz postupno zagrijavanje uzorka. Mjerenja smo obavljali u rasponu temperatura od 90-145 K, kada je primijećeno taljenje uzorka.

Na slici (13) prikazan je jedan tipični spektar krutine. Vidimo da su tipične širine ovih spektara neusporedivo veće od širina spektara tekućine. Možemo primjetiti sličnost ovog



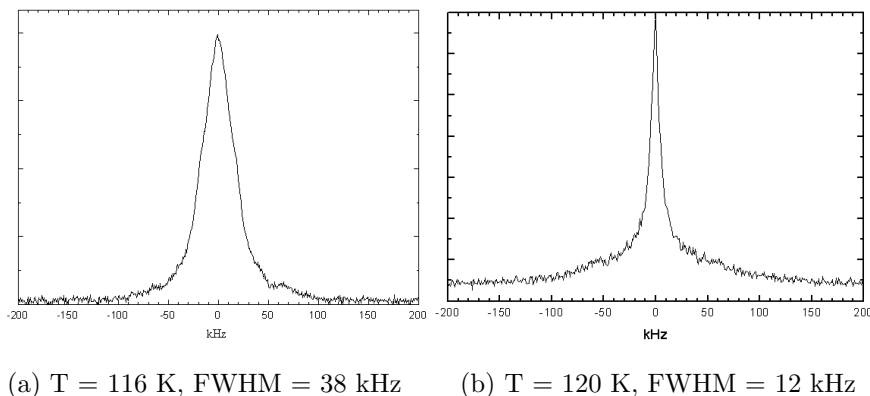
Slika 13: Spektar staklastog etanola na 80 K. Razmak rogova iznosi 119 kHz.

spektra s teoretskim spektrom deuterija u praškastom uzorku. Daljnjim zagrijavanjem ovog uzorka spektri se kvalitativno mijenjaju (slika 14).



Slika 14: Oblik spektra pri zagrijavanju iz stakla. Snimljeno sa dvije različite sekvence.

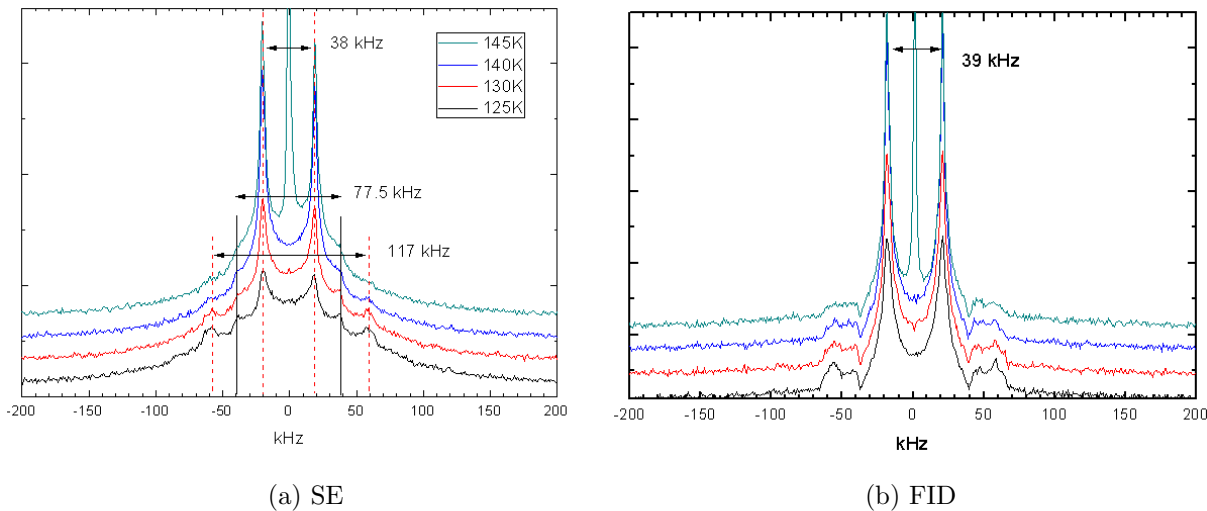
Prelaskom temperature preko  $T_g$  (95 K) gube se vanjski rogovi širine 127.5 kHz, a u središnjem dijelu se javlja grba. Zagrijavanjem stakla preko temperature staklišta nismo na spektrima primjetili nikakav prijelaz. Pozivajući se na prijašnja kalorimetrijska mjerenja [21, 12], nemamo razloga ne vjerovati da je do prijelaza u plastični kristal (nestabilni) ipak došlo.



Slika 15: Spektar pri zagrijavanju iz stakla. LIJEVO: prvi set mjerenja, DESNO: drugi set.

Na 116 K dolazi do nagle promjene (slika 15): nestaje struktura spektra, a ostaje samo široka centralna linija. Oblik linije nas navodi na zaključak da se molekule relativno brzo rotiraju na skali jednog mjerenja, zbog čega se sve interakcije uprosječuju, sužavajući liniju. Iako su brze rotacije karakteristične za tekućinu, ovaj spektar je ipak za red veličine širi od spektra tekućine – rotacije nisu toliko brze. Činjenica da se u oba seta mjerenja javlja isti fenomen na toj temperaturi pokazuje da takvo ponašanje nije iznimka već pravilo pri zagrijavanju uzorka iz staklastog stanja.

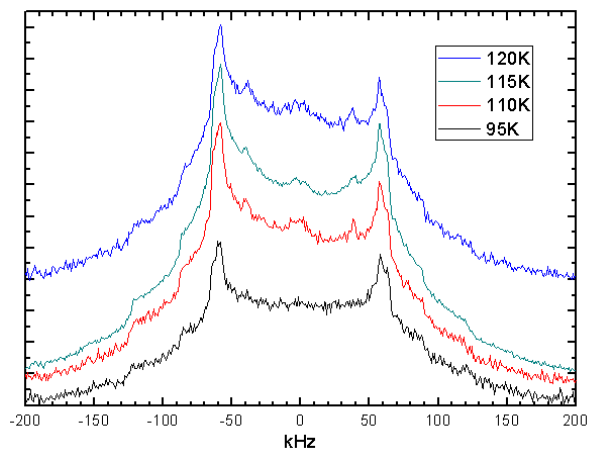
Nakon 120 K spektar ponovno poprima oblik karakterističan za krutinu (slika 16). Sukladno s [21], ta krutina je stabilni monoklinski kristal. Jasno se ističu tri para rogova sa širinama 117 kHz, 77.5 kHz i 39 kHz. Daljnjim zagrijavanjem vanjski rogovi potpuno nestaju a počinju dominirati rogovi široki 39 kHz. Na temperaturi od 145 K uska središnja linija pripada tekućem etanolu: uzorak se počeo taliti. Razvoj spektra s porastom temperature je očit: iz širokog spektra (razmak 120 kHz) u prijelazni oblik (120 K), pa u oblik gdje se javljaju još dva dodatna para rogova (širina 77.5 i 39 kHz), da bi na još većim temperaturama spektar zadržao samo jedan par rogova širine 39 kHz. Širine rogova su se smanjile tri puta, a početna širina ukazuje na  $C_q \approx 160 \text{ kHz}$ . To podupire tvrdnju da je rotacija metilnih skupina odgovorna za sužavanje spektra [16, 20]. Na žalost, na tim prijelaznim temperaturama (kada se aktiviraju rotacije metilnih skupina) imamo neočekivanu



Slika 16: Spektar pri zagrijavanju iz stakla.

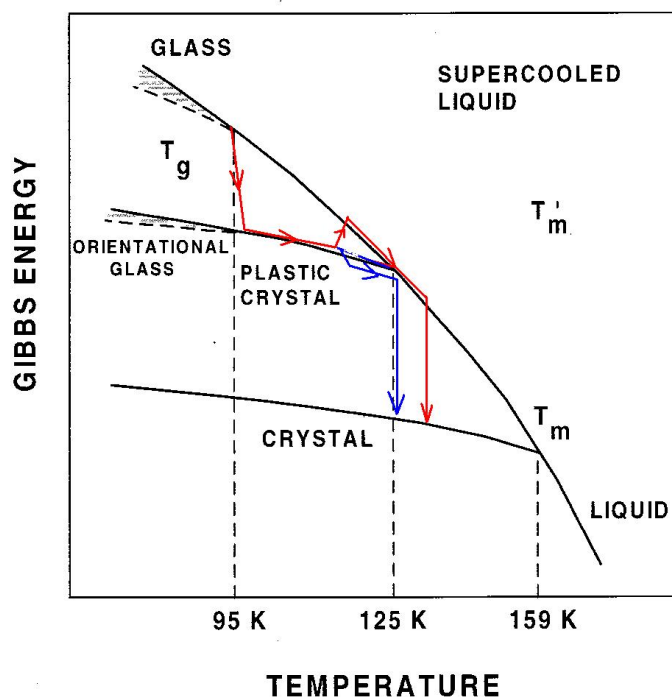
dinamiku uzorka, što nam donekle “zamagljuje” promatranje aktivacije tih skupina. Ovaj zagrijavanjem dobiveni kristal sada hladimo.

Nakon polaganog hlađenja uzorka od 130-140 K prema 90 K ponovno obavljamo mjerenja spektara. Po obliku spektra ne može se zaključiti da se više ne radi o drugom stanju (slika 17), no činjenica je da nam sada HE sekvenca daje bolji signal od SE. To bi moglo ukazivati na drugačiju vrstu veza među molekulama.



Slika 17: Spektri kristala (HE).

Na niskim temperaturama (90-100 K) širina rogova je i dalje oko 120 kHz. Porastom temperature, javljaju se prvo rogovi širine 77 kHz. Prva velika razlika (s obzirom na spektre kada smo zagrijavali staklo) je spektar na 120 K. Širina vanjskih rogova tog spektra je nepromijenjena što ukazuje da je stanje koje sada imamo termodinamički stabilno, tj. da ne dolazi do prijelaza na toj temperaturi. Iznad 120 K spektre<sup>7</sup> dobivamo iz sekvenci za  $T_1$  mjerenja. Oni se ne mogu iskoristiti za detaljno proučavanje spektra. Ipak, ti spektri daju grubu sliku o širini vrhova: pokazuju da oko 128 K dolazi do kvalitativne promjene spektra - smanjenja razmaka rogova sa 120 na 40 kHz. Proces sužavanja širine među rogovima bi se mogao kvalitetnije proučiti SE ili HE sekvencama za promatranje spektara.



Slika 18: Shematski prikaz pretpostavljenog prijelaza iz stakla u kristal preko plastičnog kristala pri zagrijavanju. Crvena linija pokazuje put preko pothlađene tekućine, a plava direktan put iz plastičnog u stabilni kristal. Osnovni graf preuzet iz [21].

Uspjeli smo pokazati da staklo, koje smo dobili kaljenjem, nije jednako stanju koje smo kasnije dobili polaganim hlađenjem: mjerenja spektara jasno pokazuju da u prvom

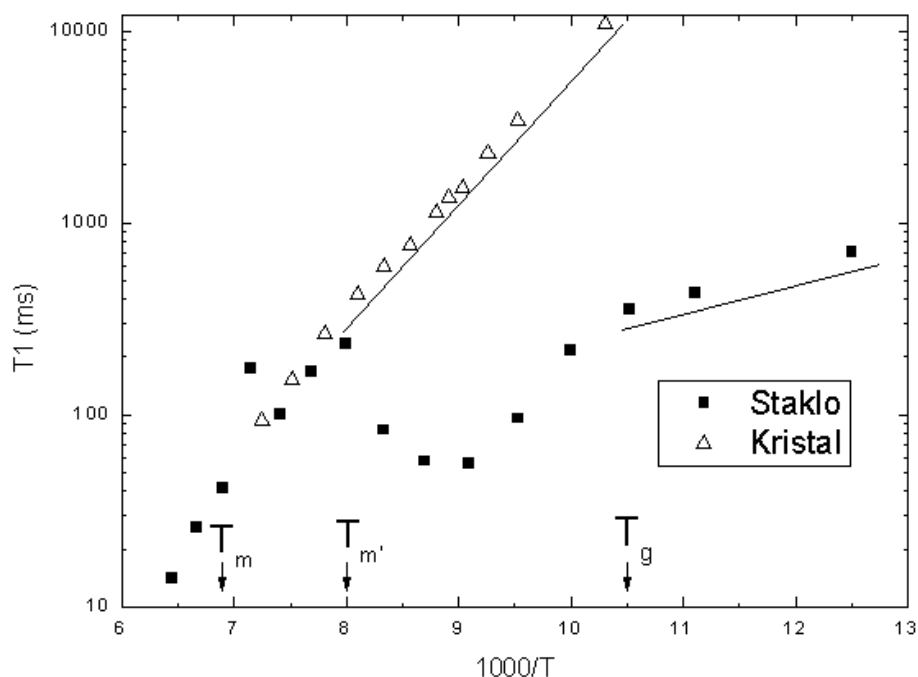
<sup>7</sup>Podaci nisu prikazani u radu.



slučaju dolazi do brze molekularne dinamike oko 120 K. Moguće je da je došlo do prijelaza iz plastičnog kristala u stanje pothlađene tekućine, koja je potom prešla u kristal. Druga mogućnost je da takva brza dinamika nije vezana ni uz kakav prijelaz, već je to i dalje plastični kristal. Iznad 125 K smo prešli u monoklinski kristal (plastični kristal ne postoji iznad  $T_{m'}$ ) koji je stabilan i jedini način da se ta faza promijeni je taljenjem uzorka. Na slici 18 pokazana su dva moguća puta iz stakla u kristal.

## 4.2 Spin-rešetka relaksacijska vremena

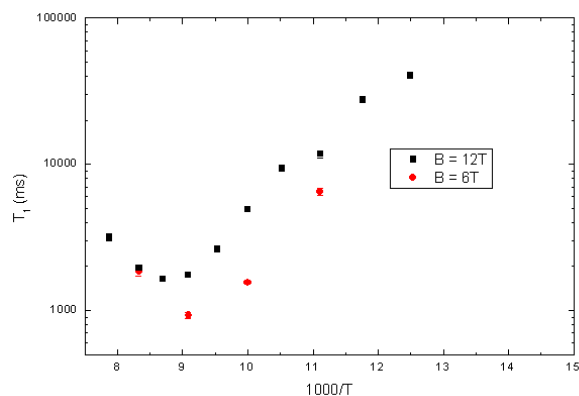
Osim spektrometrijskih mjerenja proveli smo i čitav niz mjerenja  $T_1$  relaksacijskog vremena na širem rasponu temperatura. Primijetili smo da sustav ima barem dvije relaksacije: relaksaciju na rogovima i relaksaciju sredine spektra. Ovisnost tih relaksacija o temperaturi nije jednaka. Na slici 19 dan je graf ovisnosti logaritma  $T_1$  o inverznoj temperaturi za staklo i kristal (mjerenje na sredini spektra). Relaksacija u kristalu je preko reda veličine veća od relaksacije u staklu, kako je bilo i očekivano [5, 9]. Prijašnji radovi koji su proučavali razlike u relaksacijama kristala i stakla (na primjer Eguchi i suradnici [9]) dobili su sličan graf za točke označene sa “staklo” pa možemo reći da smo potvrdili njihove rezultate, a i proširili na niže temperature (o tome dalje u tekstu). Točke u slici 19 označene sa “staklo” mjerene su iz staklastog stanja zagrijavanjem uzorka. Graf možemo podijeliti ugrubo u tri režima: desno od  $T_g$  (na nižim temperaturama) točke slijede pravac, između  $T_g$  i  $T_{m'}$  nemamo jednostavno ponašanje, a na višim temperaturama točke sada slijede drugi pravac strmijeg nagiba. Oznaka “staklo” zapravo ne odgovara stanju uzorka osim u prvom režimu, koji je ispod temperature staklišta, no ipak je koristimo kako bi se jasno moglo razlučiti koje vrijednosti su dobivene zagrijavanjem iz stakla, a koje iz kristala. S druge strane oznaka “kristal” uistinu odgovara tom stanju uzorka, jer je to stanje termodinamički stabilno sve do tališta. Ovaj graf podupire tvrdnju (iznesenu u prošlom poglavlju) da smo grijanjem stakla iznad 125 K ( $T_{m'}$ ) prešli u kristal: mjerenja u kristalu imaju vrlo sličan nagib te se lijepo nastavljaju. Zapravo, s velikom sigurnošću, uzevši u obzir spektre i relaksacijska vremena možemo reći da u gore spomenutom trećem režimu, iznad  $T_{m'}$ , imamo kristal.



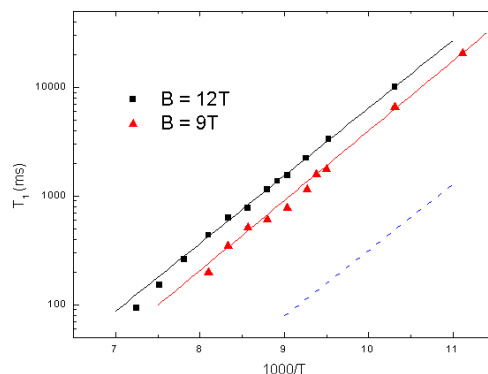
Slika 19: Ovisnost relaksacijskog vremena o temperaturi. Dva rukom unesena pravca prikazuju nagib točaka, točke na temperaturama iznad 100 K nisu uzete u obzir jer se ne ponašaju linearno. Razlog odstupanja točke “staklo” malo ispod  $T_m$  nije poznat pa ćemo tu točku zanemariti.

Nekoliko mjerenja smo obavili i na nižim poljima u kristalu. Mjerenja na jednom rogu obavljena su pri poljima od 12 T i 6 T, a mjerenja na sredini su obavljena na 12 T i 9 T (slika 20). U oba slučaja kvalitativno se može zaključiti da vrijeme relaksacije raste s porastom frekvencije.

Na slici 20b provedena je linearna regresija za oba mjerenja te ucrtan tako dobiven pravac. Ucrtan je i pravac dobiven iz mjerenja na 1.5 T u radu Eguchija i suradnika [9], koji isto kvalitativno podržava tvrdnju da  $T_1$  raste s porastom frekvencije. Nije primjećeno znatnije odstupanje nagiba pravaca, no za detaljniju analizu bi trebalo izmjeriti  $T_1$  za još barem nekoliko vrijednosti polja što će omogućiti definiranje fizikalnih procesa odgovornih za izmjenu energije između spinskog sustava i rešetke.



(a) Na rogu



(b) Na sredini spektra, plava iscrtkana linija označava rezultate mjerenja Eguchija i suradnika [9]

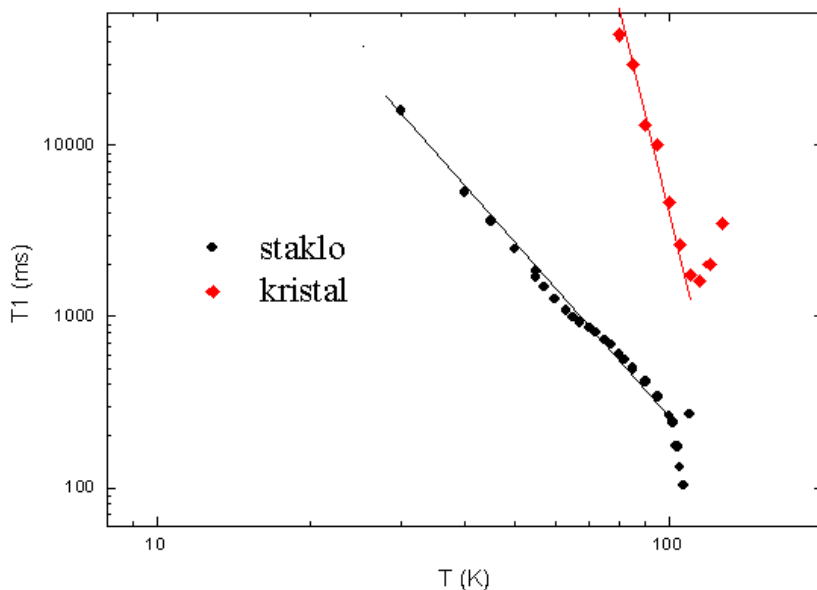
Slika 20: Ovisnost relaksacijskog vremena o temperaturi, pri različitim magnetskim poljima  $B_0$ .

Teorijsko ponašanje stakla (i kristala) na nižim temperaturama obrađeno je u brojnim člancima koji proučavaju organska i anorganska stakla (i kristale) [5, 6, 9]. Na slici 21 su sva mjerenja stakla i kristala u log-log grafu. Relaksaciju stakla smo mjerili do 30 K, dok smo relaksaciju kristala uspjeli izmjeriti samo do 80 K. Na temperaturama nižim od tih vremena relaksacije prelaze jednu minutu, što mjerenja čini gotovo nemogućim u kratkom vremenskom roku, a za njih nema posebnog interesa. Ispod 95 K oba se grafa ponašaju linearno,<sup>8</sup> uz malu promjenu ponašanja stakla oko 75 K, koju smo za sada zanemarili. Ostaje otvoreno pitanje što je točno uzrok tome, no kako se nismo previše zadržavali na tim niskim temperaturama to pitanje prelazi okvire ovoga rada.

U radu Eguchija i suradnika linearno ponašanje je potvrđeno iznad 55 K, a ovim radom smo mi potvrdili linearnost čak od 30 K. Linearnom regresijom našli smo nagib pravca prema jednadžbi:

$$\frac{1}{T_1} \propto \text{const.} T^{1+\alpha} \quad (32)$$

<sup>8</sup>na grafu se ne može precizno odrediti granica, no smatramo da nema razloga da se ne poklapa s temperaturom staklišta  $T_g$



Slika 21: Ovisnost relaksacijskog vremena o temperaturi.

koja je korištena u [6]. Na našem uzorku koeficijent  $\alpha$  za staklo iznosi  $\alpha_g = 2.3$ , a za kristal  $\alpha_c = 9.5$ . Teoretski [6] za relaksaciju kristala na niskim temperaturama odgovorni su fononima inducirani relaksacijski procesi. Takvi procesi predviđaju  $\alpha$  između 5 i 9. Naši dobiveni rezultati ne odstupaju previše od toga. Za relaksaciju stakla postoji puno više teorija, a nijedna nije potpuno prihvaćena. Nekoliko teorija koje dobro opisuju anorganska stakla predviđaju  $\alpha$  između 0.1 i 0.5, što je daleko od naše dobivene vrijednosti. To upućuje da se u etanolu relaksacija odvija putem mehanizma koji nije opisan u tim teorijama. Sličnost između nagiba naših mjerenja i drugih autora (slika 20) dodatno potvrđuje činjenicu da etanol odstupa od gore spomenutih teorija relaksacije. Iako je dosta teorija ponuđeno za relaksaciju etanola [2, 9] još uvijek nema konačne teorije.

## 5 Zaključak

Rezultati prikazani u ovom radu predstavljaju temelj budućih istraživanja usporedbe relaksacijskih mehanizama u staklu i kristalu. Izborom etanola kao modelnog sustava pokazali smo da ovisno o različitim brzinama hlađenja postigli smo dva stabilna kruta stanja etanola: staklo i kristal. Uvjerili smo se da tijekom pokusa možemo jednostavno prelaziti iz jednog čvrstog stanja u drugo. To nam omogućava proučavanje razlika između stakla i kristala bez mijenjanja postava, uzorka ili općenito okoline.

Po završetku obavljanja niza pripremnih radnji (priprema laboratorijske opreme, priprema uzorka, pisanje računalnih skripti za obradu podataka), obavili smo niz spektrometrijskih i relaksacijskih mjerenja. Kombiniranjem tih mjerenja uspjeli smo prepoznati tri različita stanja etanola. Staklo smo identificirali po relativno niskim spin-rešetka relaksacijskim vremenima, a čvrsto uporište nam je i brzina hlađenja veća od 30 K/min, na što se pozivaju i drugi radovi [9, 21]. Daljnjim mjerenjima prijelaza razlučili smo dva moguća načina prijelaza iz stakla u kristal: preko plastičnog kristala izravno ili kroz pothlađenu tekućinu.

Relaksacijska mjerenja kristala su pokazala slaganje teorijskog modela po kojem su relaksacije inducirane fononima [6]. Relaksacijska mjerenja u staklu su pak pokazala neslaganje s postojećim teorijama koje opisuju anorganska stakla i bit će predmet daljnjih istraživanja. Potvrdili smo i proširili prijašnje rezultate mjerenja relaksacija u etanolu, pokazali smo da se u staklu procesi relaksacije ne mijenjaju znatno od 30 K do 90 K i da ovise o frekvenciji, što bi valjalo bolje izučiti.

Proučavanjem oblika spektara u kristalu i staklu zaključujemo da se spektrometrijski ta dva stanja ne mogu razaznati. To upućuje na važnost mjerenja relaksacijskih vremena i s obzirom na temperaturu i s obzirom na frekvenciju. Takva mjerenja razlikuju kristal i staklo. Iz spektralne analize smo zaključili o dinamici metilnih skupina etanola. Metilne skupine slobodno rotiraju iznad 125 K, dok su ispod 120 K zamrznute. Ta dinamika daje uvid u međumolekulske veze, a povezuje ovo istraživanje sa istraživanjima metilnih skupina drugih organskih molekula. Proučavanje organskih molekula je važno i brzorastuće

područje u fizici, a posebno biofizici.

Ovim radom započeli smo istraživanja na projektu koji će se nastaviti u smjeru detaljne temperaturne i frekvencijske analize relaksacijskih vremena. Istraživanja, u okviru ove i sličnih tematika, će se provoditi u Laboratoriju za NMR čvrstog stanja. To uključuje proučavanje organskih stakala, posebice etanola, ali i metilnih skupina u organskim i biološkim molekulama.

## Zahvale

Zahvaljujemo dr. sc. Marini Ilakovac-Kveder i dr. sc. Daliboru Merunki s Instituta Ruđer Bošković na pomoći pri odabiru teme rada. Neizmjereno cijenimo vrijeme, trud i savjete koje je u ovaj rad uložila dr. sc. Marina Kveder. Zahvalni smo i dr. sc. Milanu Jokiću s Instituta Ruđer Bošković na nabavci i pripremi uzorka. Zahvaljujemo i dr. sc. Steffenu Krämeru, dr. sc. Mihaelu Grbiću, dr. sc. Mladenu Horvatiću, prof. dr. sc. Antoniju Dulčiću te Marku Bosiočiću, mag. phys. bez čijih mnogobrojnih savjeta i prijedloga ovaj rad ne bi bio moguć. Veliko hvala našem mentoru prof. dr. sc. Miroslavu Požeku na vremenu koje je izdvojio za nas, ponekad i izvan radnog vremena. Ne možemo mu se dovoljno zahvaliti na pomoći, strpljenju i trudu te na pruženoj prilici da sudjelujemo na natječaju za dodjelu Rektorove nagrade.

## Literatura

- [1] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze, and E. Rössler, “Dynamics of supercooled liquids and glassy solids,” *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, vol. 39, p. 191, 2001.
- [2] C. Kittel, “Interpretation of the thermal conductivity of glasses,” *Physical Review*, vol. 75, p. 972, 1949.
- [3] R. Berman, “Thermal conductivity of glasses at low temperatures,” *Physical Review*, vol. 76, p. 315, 1949.
- [4] R. C. Zeller and R. O. Pohl, “Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids,” *Physical Review B*, vol. 4, p. 2029, 1971.
- [5] J. Szeftel and H. Alloul, “Nuclear spin-lattice relaxation associated with low-energy excitations in glasses,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 34, p. 657, 1975.
- [6] G. Balzer-Jöllenbeck, O. Kanert, and J. Steinert, “Low-temperature properties of nuclear spin relaxation in inorganic glasses,” *Solid State Communications*, vol. 65, p. 303, 1988.
- [7] S. N. Bhat, A. Sharma, and S. V. Bhat, “Vitrification and glass transition of water: Insights from spin probe ESR,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 235702, 2005.
- [8] Y. Akagi and N. Nakamura, “Tunneling molecular motion in glassy glycerol at very low temperatures as studied by  $^1\text{H}$  SQUID nuclear magnetic resonance,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 12, p. 5155, 2000.
- [9] T. Eguchi, G. Soda, and H. Chihara, “Molecular motions in polymorphic forms of ethanol as studied by nuclear magnetic resonance,” *Molecular Physics*, vol. 40, p. 681, 1980.



- [10] M. Kveder, D. Merunka, M. Jokić, and B. Rakvin, “Low-temperature electron-spin relaxation in the crystalline and glassy states of solid ethanol,” *Physical review B*, vol. 77, p. 094202, 2008.
- [11] M. Kveder, D. Merunka, M. Jokić, J. Makarević, and B. Rakvin, “Electron spin-lattice relaxation in solid ethanol: Effect of nitroxyl radical hydrogen bonding and matrix disorder,” *Physical review B*, vol. 80, p. 052201, 2009.
- [12] M. A. Ramos, I. M. Shmyt’ko, E. A. Arnautova, R. J. Jiménez-Riobóo, V. Rodríguez-Mora, S. Vieira, and M. J. Capitán, “On the phase diagram of polymorphic ethanol: Thermodynamic and structural studies,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, p. 4769, 2006.
- [13] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [14] E. Hahn, “Spin echoes,” *Physical Review*, vol. 80, p. 580, 1950.
- [15] M. Bosiočić, “NQR istraživanja supravodiča YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>,” Master’s thesis, Sveučilište u Zagrebu, PMF FO, 2010.
- [16] L. Vugmeyster, D. Ostrovsky, M. Moses, J. J. Ford, A. S. Lipton, G. L. Hoatson, and R. L. Vold, “Comparative dynamics of leucine methyl groups in Fmoc-leucine and in a protein hydrophobic core probed by solid-state deuterium nuclear magnetic resonance over 7-324 K temperature range,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, p. 15799, 2010.
- [17] R. Nath, A. Nowaczyk, B. Geil, and R. Böhmer, “<sup>2</sup>H NMR studies of supercooled and glassy aspirin,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, p. 3788, 2007.
- [18] P. M. Cereghetti, R. Kind, and J. S. Higgins, “Tacticity effects on the barriers to rotation of the ester methyl group in poly (methyl methacrylate): A deuterium magnetic resonance study,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 121, p. 8068, 2004.

- [19] M. Vogel, C. Tschirwitz, G. Schneider, C. Koplin, P. Medick, and E. Rössler, “A  $^2\text{H}$  NMR and dielectric spectroscopy study of the slow  $\beta$ -process in organic glass formers,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 307, p. 326, 2002.
- [20] A. Vyalikh, T. Emmeler, I. Shenderovich, Y. Zeng, G. H. Findenegg, and G. Buntkowsky, “ $^2\text{H}$ -solid state NMR and DSC study of isobutyric acid in mesoporous silica materials,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, p. 2249, 2007.
- [21] C. Talón, M. A. Ramos, S. Vieira, G. J. Cuello, F. J. Bermejo, A. Criado, M. L. Senent, S. M. Bennington, H. E. Fischer, and H. Schober, “Low-temperature specific heat and glassy dynamics of a polymorphic molecular solid,” *Physical review B*, vol. 58, p. 745, 1998.
- [22] D. R. Allan and S. J. Clark, “Comparison of the high-pressure and low-temperature structures of ethanol and acetic acid,” *Physical Review B*, vol. 60, p. 6328, 1999.
- [23] M. Kveder, D. Merunka, A. Ilakovac, J. Makarević, M. Jokić, and B. Rakvin, “Direct evidence for the glass-crystalline transformation in solid ethanol by means of a nitroxide spin probe,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 419, p. 91, 2006.

## Sažetak

Korištenjem širokopoljasne nuklearne magnetske rezonancije na magnetskim poljima do 12 T proučavali smo kruta stanja deuteriranog etanola ( $C_2D_5OD$ ). Etanol je idealan modelni sustav za proučavanje svojstava stakala. Varirajući temperaturu (30 K - 160 K) i termalnu povijest, postigli smo dva stabilna kruta stanja – kristal i staklo. Različitost stanja potvrđena je mjerenjima vremena relaksacije  $T_1$ , koja su u kristalu barem red veličine duža nego u staklu. Mjerenja relaksacijskih vremena u skladu su s poznatim rezultatima, ali su mjerena u širem rasponu temperatura i po prvi put na višim frekvencijama. Spektrometrijska mjerenja ne pokazuju razliku između kristalnog i staklastog stanja, no daju nam uvid u dinamiku metilnih skupina. Naša mjerenja pokazuju da su rotacije metilnih skupina onemogućene ispod 120 K, dok se iznad 125 K aktiviraju i slobodno rotiraju. Relativno visoka temperatura aktivacije rotacijskih stupnjeva slobode upućuje na zatočenost metilnih skupina u kristalnoj strukturi etanola.

*Ključne riječi: širokopoljasni nmr, D-etanol, staklasto stanje, metilna skupina*

## Abstract

Deuterated ethanol ( $C_2D_5OD$ ) was studied by means of broadband nuclear magnetic resonance at fields up to 12 T. Ethanol is used as an ideal model system for properties of glassy states. By varying temperature (30 K - 160 K) and thermal history of the sample two stable solid states were achieved – crystalline ethanol and ethanol glass. Difference between these two states was verified by  $T_1$  relaxation measurements, which are at least an order of magnitude longer in crystal than in glass. Relaxation time measurements are in agreement with known results from the literature. In addition, here presented experimental data was measured in broader temperature range and, for the first time, at higher frequencies. Spectrometric measurements do not show any distinction between crystalline and glassy state, however, they do provide insight into the dynamics of methyl groups. Rotations of methyl groups are showed to be suppressed below 120 K and activated above 125 K. Activation of rotational degrees of freedom at relatively high temperatures implies methyl group confinement within ethanol crystal structure in both solid states investigated.

*Keywords: broadband nmr, D-ethanol, glassy state, methyl group*

### **Ivan Sudić**

Rođen 25. svibnja 1988. godine u Zagrebu gdje je 2007. godine završio V. Gimnaziju.  
Trenutno je student četvrte godine istraživačkog studija fizike s prosjekom ocjena 4.67.

### **Tonči Cvitanić**

Rođen 6. kolovoza 1988. godine u Splitu gdje je 2007. godine završio III. Gimnaziju.  
Trenutno je student četvrte godine istraživačkog studija fizike s prosjekom ocjena 4.97.