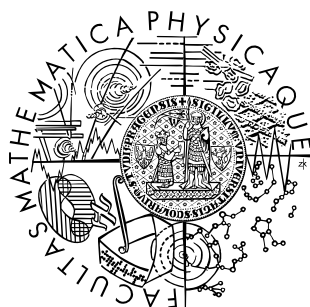


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Mikuláš Peksa

Studium transportních a separačních vlastností porézních materiálů

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jan Lang, Ph.D.
Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy

Konzultant: RNDr. Milan Kočiřík, CSc.
Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR

Studijní program: Fyzika, Obecná fyzika

2009

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucím RNDr. Janu Langovi, Ph.D. za trpělivost a ochotu při konzultacích, korekturách a pomoc při práci s experimentální technikou a programovým vybavením. Také bych rád poděkoval svému konzultantovi RNDr. Milanu Kočířkovi, CSc. z Ústavu fyzikální chemie Akademie věd České Republiky za cenné rady a pomoc v problematice difúzí a přípravy vzorků. Chtěl bych poděkovat paní Janě Kudové z Ústavu fyzikální chemie za pomoc s přípravou vzorků a RNDr. Liboru Brabcovi, CSc. z Ústavu fyzikální chemie za snímky částic pomocí SEM. Rád bych poděkoval své rodině a svým blízkým za podporu při sepsování této práce.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 25. 5. 2009

Mikuláš Peksa

Obsah

1. Úvod	8
2. Difúze	10
2.1 Difúzní koeficient	10
2.2 Teplotní závislost	11
2.3 Omezená difúze	12
2.3.1 Teplotní závislost D_{App} při omezené difúzi	13
2.3.2 Závislost D_{App} na pozorovacím čase při omezené difúzi	14
3. NMR	15
3.1 Larmorova precese	15
3.2 Vektor magnetizace	15
3.3 Spinová relaxace	16
3.4 Spinové echo	17
3.5 Gradientní echo	17
3.6 Stejskal-Tannerova sekvence	18
3.7 STE (STimulated Echo sequence)	19
3.8 LED (Longitudinal Eddy current Delay sequence)	19
3.9 BPP-LED (Bipolar pulse-LED)	20
4. Příprava modelových dvoufázových vrstev typu sypká pevná fáze-kapalina	22
4.1 Kyvety	22
4.2 Pevná fáze	23
4.2.1 Nepórovité skleněné kuličky	23
4.2.2 Porézní sklo	24
4.3 Kapalná fáze	28
4.4 Příprava dvoufázových vrstev	28
5. Kalibrační měření	31
5.1 Měření samodifúzních koeficientů	31
5.2 Kalibrace teploty	31
5.3 Kalibrace intenzity gradientních pulsů	31
5.4 Samodifúze čistého n-hexanu ve volné kapalině	32
6. Výsledky a diskuse	34
6.1 Samodifúze čistého n-hexanu v dvoufázových vrstvách při teplotě 297,6 K	34
6.2 Teplotní závislost samodifúzního koeficientu n-hexanu v dvoufázových vrstvách	

6.3	Závislost samodifúzního koeficientu na pozorovacím čase	37
7.	Závěr	39
	Použitá literatura	40

Název práce: Studium transportních a separačních vlastností porézních materiálů

Autor: Mikuláš Peksa

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jan Lang, Ph.D.

e-mail vedoucího: jan.lang@mff.cuni.cz

Abstrakt: V porézním prostředí dochází ke zpomalení samodifúze vlivem kontaktu pohybující se stěnou póru. Tento jev se popisuje pomocí transportně-strukturních charakteristik daného prostředí. Náplní této práce je určování jejich hodnot metodou PFG NMR. Byla měřena závislost difúzního koeficientu n-hexanu v mezičásticových prostorách modelových vrstev skleněných částice na teplotě a pozorovacím čase. K přípravě modelových vrstev byly použity 4 typy částic neporézního a 4 typy částic porézního skla. Vyhodnocením změřených závislostí byla získána hodnota tortuozity porézního prostředí u 4 měřených vzorků. Bylo zjištěno, že není významný rozdíl mezi tortuozitou porézních a neporézních vrstev částic, pokud jsou podobné velikosti.

Klíčová slova: NMR, samodifúze, skleněné částice, porézní materiály

Title: Investigation of transport and separation properties of porous materials

Author: Mikuláš Peksa

Department: Katedra fyziky nízkých teplot

Supervisor: RNDr. Jan Lang, Ph.D.

Supervisor's e-mail adress: jan.lang@mff.cuni.cz

Abstract: Self-diffusion in a porous medium is slowed down due to contact of a moving molecule with a surface of the pore. This phenomenon is described with transport-structural characteristics of given medium. Their determination using the method of PFG NMR is a main goal of this study. We measured a dependence of diffusion coefficient of n-hexan in interparticle spaces of model layers composed of glass particles on temperature and observation time. Four types of nonporous particles and four types of porous particles of glass were used for preparation of the model layers. The values of tortuosity of porous media of four samples was received by evaluating the measured dependencies. No significant difference between tortuosity of layers of porous and nonporous particles were found if they were composed of similar size .

Keywords: NMR, self-diffusion, glass particles, porous materials

1. Úvod

Studium transportu kapalin v porézních materiálech má velký význam pro mnoho odvětví vědy i průmyslu. Tyto materiály nacházejí uplatnění při katalýze chemických reakcí, slouží k separaci látek nebo k jejich skladování. Typickou aplikací pro biofyziku mohou být např. chromatografické separace látek na kolonách obsahujících porézní částice s eventuelně navázanou další fází. Jinou aplikací je použití bioreaktorů, které obsahují porézní částice nesoucí organismy či biochemicky aktivní látky.

Široké využívání porézních látek v nejrůznějších aplikacích vyžaduje velmi často predikci transportního chování látek v takovýchto prostředích. Složitost porézní struktury a nahodilost uspořádání pórů však vylučuje exaktní řešení úloh v přesně popsanych geometriích. Proto se jeví jako možné východisko nalezení systému tzv. transportně strukturních parametrů, které by byly v dosti širokém oboru podmínek invariantní vůči materiálovým vlastnostem tekutin (kapalin, par a plynů). Tento postup se zatím osvědčil zejména pro podmínky dalekého přemístění molekul tj. pro přemístění mnohem větší než je charakteristický rozměr nehomogenity systému (např. charakteristická velikost póru). V minulosti bylo věnováno značné úsilí vypracováním různých průtokových a difúzních metod k vyhodnocování těchto transportně strukturních parametrů zejména pro plynné látky. Nevýhodou tohoto přístupu je však jeho značná časová náročnost

Alternativou klasických průtokových a difúzních metod jsou metody nukleární magnetické resonance (NMR), které umožňují měření samodifúzních koeficientů pozorováním přemístování molekul během velmi krátkých difúzních časů desítek až stovek milisekund. Další výhodou NMR metody je, že příslušná měření mohou probíhat i za podmínek chemické rovnováhy. Tato výhoda má význam, zejména v systémech obsahujících mikropóry, či velmi malé částice, v nichž se mohou významně uplatňovat adsorpční jevy. Klasické metody, zejména nestacionární se v takovýchto případech setkávají se závažnými komplikacemi spojenými s potřebou řešit úlohy současného transportu hmoty a tepla. Zdrojem tepla jsou v tomto případě při nerovnovážných dějích adsorpční jevy.

Měření samodifúzních koeficientů za nepřítomnosti gradientů složení umožňuje studovat efektivně transportní děje v mnohosložkových systémech, což je zatím přes značnou potřebu odpovídajících dat oblast dosti neprobádaná.

Další možností, kterou nabízí technika NMR, je studium transportních dějů v podmínkách velmi krátkých difúzních časů. Jedná se oblast pro studium klasickými metodami nedostupnou. Studium v této oblasti může např. objasnit, zda se daná molekula, která vznikne někde ve dvoufázovém systému, katalytickou přeměnou může přemístit za danou krátkou dobu, ke katalytickému centru na druhé straně póru. Z hlediska teorie transportních dějů má význam tato oblast difúzních časů neboť tento režim je nejsnáze dostupný pro řešení problémů metodami počítačového experimentu (molekulární dynamika, Monte Carlo výpočty)

Cílem práce bylo stanovení transportně strukturních parametrů hexanu obsaženého v několika typech modelových porézních prostředí, která byla tvořena nekonsolidovanou vrstvou skleněných kuliček či nanoporézních částic. Práce zahrnovala jednak přípravu definovaných dvoufázových vrstev pro NMR měření a dále hledání a implementaci vhodné experimentální metodiky pro tento typ studovaného systému na stávajícím NMR spektrometru, který se standardně využívá pro měření homogenních kapalných vzorků.

Tato práce se skládá z teoretické a experimentální části. Teoretická část shrnuje teorii molekulární difúze v homogenním a nehomogenním prostředí a základy metodiky NMR pro difúzní měření. V experimentální části jsou popsány detaily přípravy vzorků a prováděných přípravných měření, vlastní experimentální výsledky, jejich interpretace a diskuse.

2. Difúze

2.1 Difúzní koeficient

Důsledkem tepelného pohybu molekul je mimo jiné translační difúze látek. Nachází-li se systém v chemické rovnováze, tj. není-li přítomen gradient chemického potenciálu, používáme označení samodifúze. Při popisu samodifúze neznámených molekul nelze vyšetřovat změnu koncentrace uvažované látky v čase, lze ovšem diskutovat změnu pravděpodobnosti výskytu konkrétní částice v daném bodě prostoru. Považujeme-li difúzi za stochastický, markovský a gaussovský proces, dostáváme pro hustotu pravděpodobnosti výskytu $p(\vec{r}, t)$ molekuly v daném čase na daném místě rovnici formálně shodnou s Fickovým zákonem, v níž stojí místo koncentrace látky veličina p [12]

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D\Delta p \quad (2.1)$$

kde D je koeficient translační difúze kvantifikující rychlost tohoto procesu. Vzhledem k tomu, že tato práce se nezabývá rotační difúzí, bude dále nazýván pouze difúzní koeficient. Difúzní koeficient je v obecném případě anizotropního média symetrický tensor 2. řádu. V izotropním médiu se redukuje na skalární veličinu. Difúzní koeficient může být obecně funkcí prostorových nebo časových souřadnic, ale v homogenním médiu je nezávislý na prostorových souřadnicích.

Rovnice (2.1) je parciální diferenciální rovnici druhého řádu pro funkci $p(\vec{r}, t)$. Její řešení je obecně závislé na počátečních a okrajových podmínkách. Řešení pro počáteční podmínku $p(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r})$ v prostoru neomezeném prostředí s difúzním koeficientem nezávislým na čase je

$$p(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{|\vec{r}|^2}{4Dt}} \quad (2.2)$$

Tato funkce bývá také označována jako tzv. difúzní propagátor. Vektor \vec{r} nazýváme vektorem přemístění, čas t označujeme jako pozorovací (nebo také difúzní). Střední hodnotu kvadrátu přemístění $\langle |\vec{r}|^2 \rangle$ dostaneme integrací výrazu $r^2 p(\vec{r}, t)$ přes celý prostor. Dosadíme-li pro gaussovský proces za propagátor vztah definovaný rovnicí (2.2), dostává se integrací rovnice

$$\langle |\vec{r}|^2 \rangle = 6Dt \quad (2.3)$$

2.2 Teplotní závislost

Samodifuzní koeficient v kapalinách s teplotou roste. Tuto závislost lze zpravidla popsat Arrheniovým vztahem [3]

$$D = D' e^{\frac{-\Delta G}{k_B T}} \quad (2.4)$$

kde ΔG je Gibbsova volná energie aktivace difúze, k_B je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota. Interpretace parametrů D' a ΔG závisí na konkrétním mechanismu přemístování molekul sledované látky v daném prostředí. Při jejich interpretaci ve volné jednosložkové kapalině se často uplatňuje tzv. děrový mechanismus (hole mechanism) složený podobně jako je tomu v případě tzv. vakančního mechanismu v pevných látkách ze dvou po sobě následujících atomárních dějů:

- (i) vytvoření vakance v bezprostřední blízkosti molekuly, která se přemísťuje
- (ii) přeskočení přemísťující se molekuly do této vakance.

Gibbsova volná energie bude označována indexem v pro děrový mechanismus. Z definice lze vyjádřit tuto veličinu pomocí entalpické a entropické složky jako

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T\Delta S_v \quad (2.5)$$

V prvním přiblížení bývají děje (i) a (ii) považovány za nezávislé, a proto lze celkovou změnu ΔG_v vyjádřit jako

$$\Delta G_v = \Delta H_f + \Delta H_m - T(\Delta S_f + \Delta S_m) \quad (2.6)$$

kde index f a m se postupně vztahuje k tvorbě vakance a k přeskočení molekuly do této vakance. Obvykle se u kapalin předpokládá relace $\Delta H_f \gg \Delta H_m$ (na tvorbu vakance záleží více v překonání kohezivních sil v kapalině je třeba vynaložit podstatně více energie než na vlastní přeskok). S touto aproximací lze přepsat rovnici (2.6) ve tvaru

$$D = D' e^{\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k_B}} e^{\frac{-\Delta H_f}{k_B T}} \quad (2.7)$$

Z rovnice (2.7) je vidět, že pravá strana se skládá ze dvou činitelů, z nichž první

$$D_0 = D' e^{\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k_B}} \quad (2.8)$$

nezávisí exponenciálně na reciproké teplotě a lze ho tedy v nepříliš širokém teplotním intervalu považovat za nezávislý na teplotě. Druhý činitel, je zvykem přepisovat pomocí

$$\frac{\Delta H_f}{k_B} = \frac{E_A}{R} \quad (2.9)$$

kde veličina $E_A > 0$ je tzv. aktivační energie samodifúze vztažená na 1 mol přemísťujících se molekul a $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ je univerzální plynová konstanta. Rovnice (2.3) po dosazení nových označení a zlogaritmování dává

$$\ln D = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln D_0 \quad (2.10)$$

Pro konstantní hodnotu aktivační energie E_A a předexponenciálního faktoru D_0 je tato závislost lineární se závisle proměnou $\frac{1}{T}$. V nepříliš širokém teplotním intervalu je tato podmínka zpravidla splněna. Splnění výše lineárního vztahu může být naopak považováno za indicii vakančního mechanismu samodifúze. Závislost D v logaritmické stupnici na $\frac{1}{T}$ nazýváme Arrheniovskou závislostí.

2.3 Omezená difúze

Při vyšetřování difúze částice v porézním systému je nutno uvažovat možnost, že během pozorovacího času dojde ke kontaktu částice se stěnou póru. Četnost tohoto jevu nutně roste s velikostí přemístění částice. Pro určování rychlosti difúze v porézním prostředí definujeme v analogii se vztahem (2.3) zdánlivý difúzní koeficient D_{App}

$$D_{App} = \frac{\langle |\vec{r}|^2 \rangle_{por}}{6t} \quad (2.11)$$

Pro krátké pozorovací časy popř. malé difúzní koeficienty, pro které je střední hodnota velikosti přemístění výrazně menší než velikost póru, je četnost srážek se stěnou malá a jejich vliv lze tudíž zanedbat. Difúze proto probíhá jako ve volné kapalině, a proto

$$D_{App} \approx D \quad (2.12)$$

V limitě pro nulové přemístění tento vztah přechází v rovnost. Tento režim difúze označujeme jako difúzi krátkého dosahu.

Pro dlouhé pozorovací časy je velikost přemístění výrazně větší než rozměry pórů. Prostředí lze považovat za kvazihomogenní, není proto nutné vyšetřovat detaily tvaru pórů, ale pouze celkový účinek prostředí na difúzi. Tento účinek charakterizujeme pomocí křivolakosti (tortuozity)

$$D_{App} \approx \frac{1}{\tau} D \quad (2.13)$$

Vztah (2.13) v limitě pro nekonečně velké přemístění přechází v rovnost. Tento režim označujeme jako difúzi dlouhého dosahu.

V oblastech, kde je velikost přemístění srovnatelná s rozměry pórů, dochází k přechodu od režimu popsanému vztahem (2.12) k režimu popsanému vztahem (2.13). Konkrétní průběh tohoto přechodu závisí na dalších charakteristikách systému.

2.3.1 Teplotní závislost D_{App} při omezené difúzi

Pro studium závislosti zdánlivého difúzního koeficientu na teplotě je nutné udržovat konstantní pozorovací čas. S rostoucí teplotou roste difúzní koeficient a tedy i střední hodnota přemístění. Logaritmováním vztahů (2.12) a (2.13) a dosazením ze vztahu (2.10) vychází

$$\ln D_{App} \approx -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln D' \quad (2.14)$$

a

$$\ln D_{App} \approx -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln D' - \ln \tau \quad (2.15)$$

V oblastech, kde je střední hodnota přemístění výrazně větší nebo výrazně menší než velikost pórů je závislost v Arrheniovském diagramu lineární. Pro větší hodnoty přemístění (tzn. vyšší teploty) je absolutní člen $\ln \tau$ menší než absolutní člen v případě malých přemístění, proto jsou vůči sobě přímky o tuto hodnotu posunuty.

2.3.2 Závislost D_{App} na pozorovacím čase při omezené difúzi

Pro popis této závislosti byla v minulosti využívána řada různých funkcí. Naším účelům nejlépe vyhovuje závislost získaná [2]:

$$\frac{D_{App}}{D} = \frac{1}{\tau} + \frac{\beta_1}{\Delta} - \frac{\beta_2}{\Delta^{3/2}} \quad (2.16)$$

Koeficienty β_1 a β_2 jsou konstanty závislé na geometrii prostředí. Nevýhodou této závislosti je, že nedokáže přesně popsat chování zdánlivého difúzního koeficientu pro krátké difúzní časy, pro které lépe vyhovuje vztah odvozený [5]

$$\frac{D_{App}}{D} = 1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{S}{V} \sqrt{D\Delta} - \frac{S}{12V} \left\langle \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right\rangle D\Delta + \frac{1}{6} \frac{\rho S}{V} D\Delta + O((D\Delta)^{3/2}) \quad (2.17)$$

S je povrch a V je objem pórů, konstanty R_1 a R_2 popisují křivost pórů a ρ charakterizuje schopnost stěn pórů pohlcovat částice. K interpolaci mezi těmito dvěma vztahy se používá Padého aproximant [6]

$$\frac{D_{App}}{D} = 1 - \left(1 - \frac{1}{\tau}\right) \frac{c\sqrt{\Delta} + \left(1 - \frac{1}{\tau}\right) \frac{\Delta}{\theta}}{\left(1 - \frac{1}{\tau}\right) + c\sqrt{\Delta} + \left(1 - \frac{1}{\tau}\right) \frac{\Delta}{\theta}} \quad (2.18)$$

kde

$$c = \frac{4\sqrt{\pi}}{9} \cdot \frac{S}{V} \cdot D \quad (2.19)$$

a θ je konstanta úměrná frekvenci nárazů částice na stěny póru.

3. Teorie NMR

3.1 Larmorova precese

Nukleární magnetická rezonance (dále pouze NMR) je důsledkem interakce jader s nenulovým jaderným spinem \hat{I} (a s ním souvisejícím magnetickým momentem $\hat{\mu}$) s vnějším magnetickým polem B_0 . Vztah mezi operátory magnetického momentu a spinu je popsán pomocí gyromagnetického momentu γ následovně

$$\hat{\mu} = \gamma \hat{I} \quad (3.1)$$

Interakcí zodpovědnou za existenci NMR je Zeemanova interakce. Hamiltonián této interakce má tvar

$$\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hat{I} \cdot \vec{B}_0 \quad (3.2)$$

Bez újmy na obecnosti lze řešit úlohu v souřadnicové soustavě, kde vektor magnetické indukce B_0 leží ve směru osy z . S ohledem na definici skalárního součinu se v takovém případě vztah (3.2) zjednoduší na

$$\hat{H} = -\hat{\mu}_z \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hat{I}_z B_0 \quad (3.3)$$

Po dosazení tohoto hamiltoniánu do Schrödingerovy rovnice za předpokladu časově nezávislého magnetického pole vychází evoluční operátor systému

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{\frac{i}{\hbar} \gamma \hat{I}_z B_0 (t - t_0)} \quad (3.4)$$

Tento operátor je totožný s operátorem rotace kolem osy z s úhlovou frekvencí $-\gamma \vec{B}_0$, proto lze pohyb spinu chápat jako precesi kolem osy z . Frekvenci $-\gamma \vec{B}_0$ nazýváme Larmorova frekvence a zmíněný rotační pohyb spinu nazýváme Larmorova precese.

3.2 Vektor magnetizace

Pro vyšetřování chování makroskopického souboru spinů je definován vektor magnetizace \vec{M} jako úhrnný magnetický moment jader v jednotkovém objemu. Každý dílčí spin splňuje vztah (3.4), proto, je-li v tomto objemu magnetické pole homogenní a časově nezávislé, vektor magnetizace

analogicky jednotlivým spinům koná precesní pohyb kolem osy z s úhlovou frekvencí $-\gamma\vec{B}_0$.

Pro popis spinového systému je výhodné rozlišovat příčnou (kolmou k \vec{B}_0) a podélnou (rovnoběžnou s \vec{B}_0) složku vektoru magnetizace. Podélná složka vektoru magnetizace není jevem Larmorovy precese nijak ovlivněna, naopak příčná složka rotuje. Tato periodická změna vektoru magnetizace vyvolává periodické změny magnetického pole, které se šíří jako elektromagnetické vlnění. Toto vlnění je detekováno jako signál NMR (proto je signál NMR závislý jen na podélné složce).

V praxi je využívána možnost sklopit vektor magnetizace krátkým elektromagnetickým radiofrekvenčním pulsem na Larmorově frekvenci daného jádra. Puls vyvolá dodatečnou rotaci (nutaci) kolem osy kolmé k vektoru statického magnetického pole rotující s Larmorovou frekvencí. Pulsy se popisují zejména pomocí fáze a sklápěcího úhlu. Fáze určuje rovinu, do které puls sklopí vektor magnetizace z osy z (obvykle x , $-x$, y a $-y$), sklápěcí úhel bývá obvykle 90° nebo 180° .

3.3 Spinová relaxace

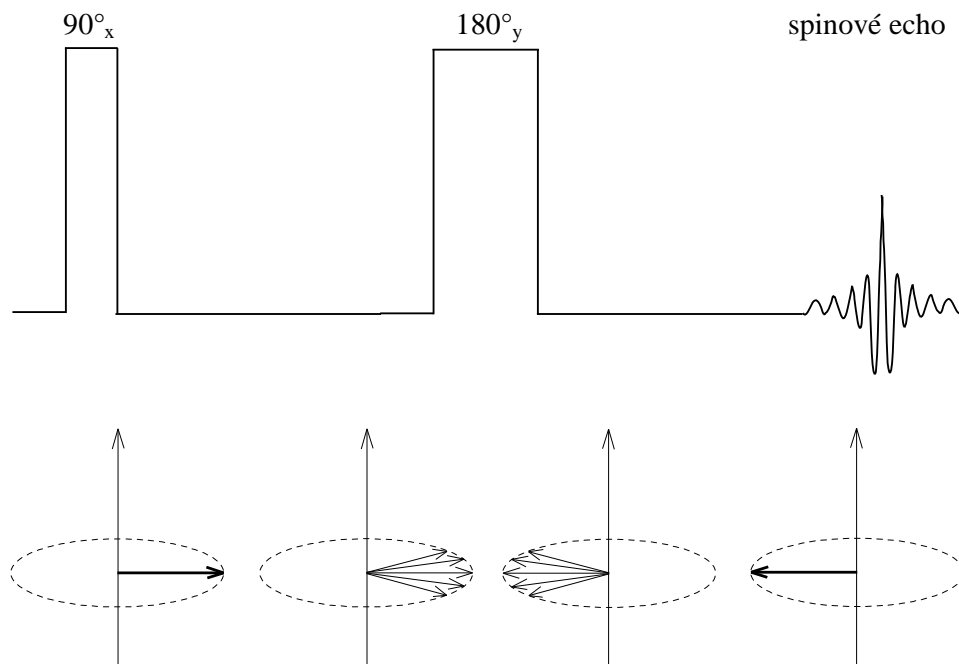
V reálném souboru spinů v diamagnetické kapalině působí kromě Zeemanovské interakce řada dalších interakcí, které jsou často časově proměnné, ale podstatně slabší než Zeemanova interakce. Důsledkem tohoto působení je postupné ustavení tepelné rovnováhy. Proces navrácení spinového systému do rovnováhy se nazývá relaxace. Při působení statického vnějšího magnetického pole B_0 je systém v rovnováze ve stavu, ve kterém je magnetizace paralelní k magnetickému poli (tzn. příčná složka je nulová).

Rozlišují se 2 základní typy relaxačních procesů. Podélná relaxace ovlivňuje podélnou složku magnetizace a bývá charakterizovaná relaxační dobou T_1 . Tento proces je spojen s výměnou energie mezi systémem spinů a mřížkou (tzn. ostatními molekulami mimo spinový systém). Druhým typem procesů je příčná relaxace, která bývá charakterizována příčnou relaxační dobou T_2 . Obecně platí, že $T_1 \geq T_2$ [7]. Příčná relaxace je důsledkem ztráty fázové koherence jaderných spinů, která má dvojí původ

- (i) Fluktuaace lokálního magnetického pole vyvolané pohybem magnetických dipólů uvnitř vzorku. Tento příspěvek se nazývá *homogenní rozšíření*
- (ii) Nehomogenity vnějšího magnetického pole. Tento příspěvek se nazývá *nehomogenní rozšíření*.

3.4 Spinové echo

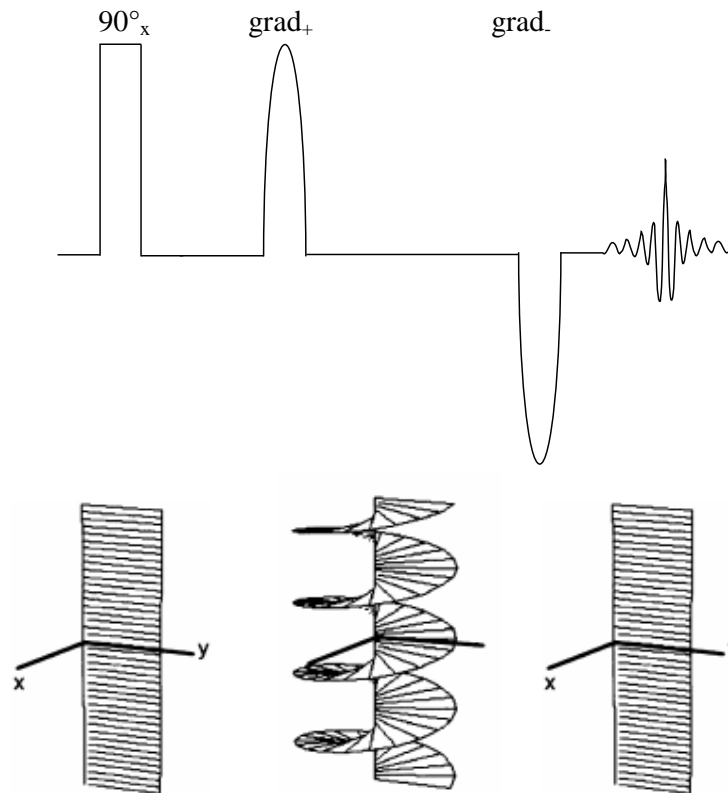
Příspěvek nehomogenního rozšíření lze odstranit aplikováním pulsu se sklápěcím úhlem 180° (v čase t po aplikaci excitačního 90° pulsu). Tím se změní znaménko fázového posunu spinů vůči sobě navzájem, ale nezmění se směr Larmorovy precese. V čase $2t$ po aplikaci excitačního pulsu dojde k vyrovnání fázového posunu způsobeného nehomogenním rozšířením, což se projeví objevením zvětšením vektoru magnetizace, tzv. spinovým echem (viz Obr 3.1).



Obr 3.1 – metoda spinového echa

3.5 Gradientní echo

Kontrolované nehomogenity statického pole lze využít pro měření difúzního koeficientu. Nejjednodušší aplikací tohoto principu je tzv. gradientní echo. Aplikací dodatečného pulsního gradientního magnetického pole dojde k rozfázování spinů v závislosti na jejich poloze v gradientním poli. Tyto fázové posuny lze následně vykompenzovat aplikací gradientního pole opačné polarity obdobně jako u metody spinového echa. Většina moderních NMR spektrometrů k tomuto účelu využívá magnetické pole s konstantním (ve smyslu prostorových souřadnic) gradientem ve směru osy z (tj. rovnoběžně se směrem statického magnetického pole. Tuto metodu ilustruje Obr. 3.2.



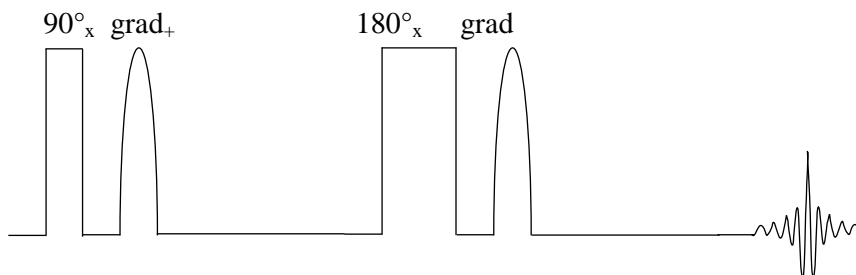
Obr 3.2 – rozfázování a sfázování spinů pomocí pole s konstantním gradientem ve směru osy z (přejato z [4])

V případě, že uvnitř vzorku dochází k difúzi, část spinů změní mezi aplikací fokusačního a defokusačního pole svou polohu. V důsledku nehomogenity pole budou mít tyto spiny jinou fázi a celková magnetizace vzorku bude menší.

3.6 Stejskal-Tannerova sekvence

Gradientní echo má dvě významné nevýhody. Neodstraňuje vliv nehomogenního rozšíření a dochází v jeho průběhu ke ztrátě koherence spinů s různou rezonanční frekvencí. Pro odstranění těchto nevýhod byla Stejskalem a Tannerem navržena sekvence kombinující spinové a gradientní echo [10] – viz obr. 3.3. Gradientní pulsy mají stejnou polaritu, protože vzájemný fázový posun jaderných momentů spojený s rozdílnou polohou v gradientním poli změní znaménko aplikací 180° radiofrekvenčního pulsu.

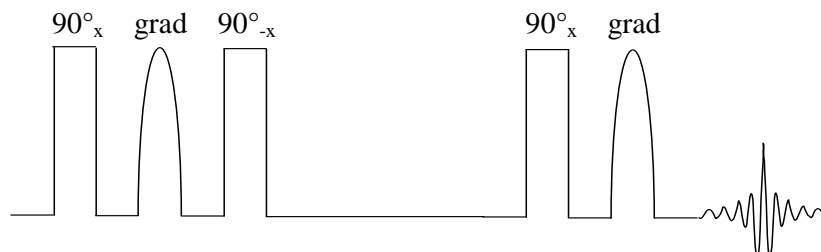
Obr 3.3 je pouze schématický, délka pulsů a prodlev mezi nimi se při měření difúze ve vodě nebo hexanu pohybuje v řádech ms nebo desetin ms, ale prodleva mezi fokusační a defokusační částí sekvence (tj. mezi 2. a 3. sklápěcím pulsem) trvá řádově desítky až stovky ms.



Obr 3.3 – sekvence Stejskala a Tannera

3.7 STE (STimulated Echo sequence)

Z teorie NMR plyne, že magnetizace v příčné rovině (vůči ose magnetického pole) relaxuje rychleji, než magnetizace podél osy magnetického pole. Z tohoto důvodu je výhodnější uchovávat informaci o poloze spinu v složce magnetizace rovnoběžné s magnetickým polem (nikde není napsáno jaká je rozumná difuzní doba/doba mezi gradienty). K tomu slouží modifikovaná pulsní sekvence STE (stimulované echo) – viz obr. 3.4.

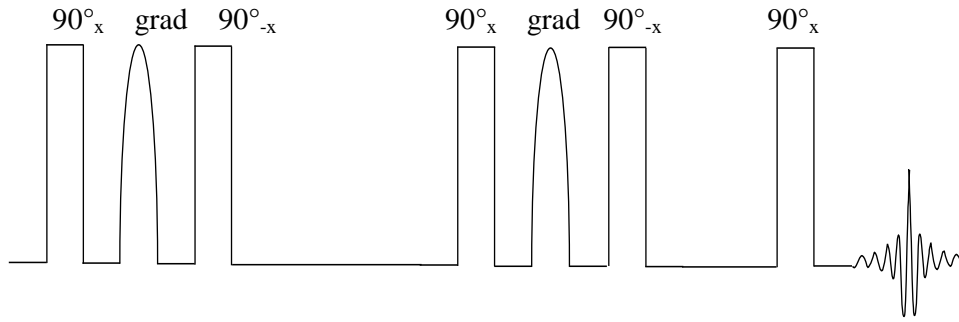


Obr 3.4 – gradientními pulsy modifikované stimulované echo

Vedlejším důsledkem působení gradientního magnetického pole je indukce vířivých proudů v kovových strukturách obklopujících vzorek. Vířivé proudy zpětně indukují magnetické pole, které ovlivňuje NMR ve vzorku. Tento problém výrazně redukuje stínění cívek generujících gradientní pole a průběh gradientních pulsů (z tohoto důvodu se používají gradientní pulsy se sinovým profilem).

3.8 LED (Longitudinal Eddy current Delay sequence)

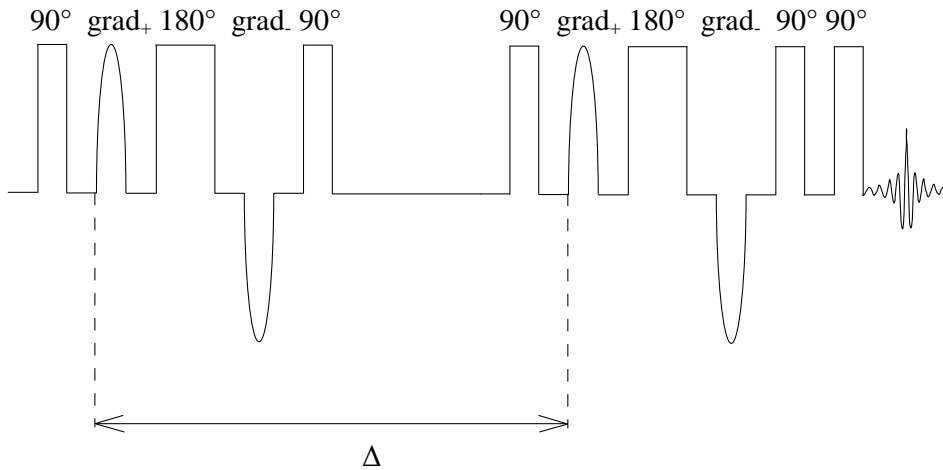
Bez přítomnosti gradientního magnetického pole vířivé proudy samovolně vymizí, čehož se využívá v sekvenci LED. Na konec STE se přidávají dva 90° pulsy, které magnetizaci převedou do směru magnetického pole (a posléze zpátky), takže signál je možno snímat až po vymizení vířivých proudů (viz obr. 3.5)



Obr 3.5 – Sekvence LED

3.9 BPP-LED (Bipolar pulse-LED)

Další možností pro redukci vířivých proudů je rozdělení gradientního pulsu na dvě části opačné polarity. V důsledku toho dojde k indukci vířivých proudů opačného směru a jejich vzájemnému vyrušení. Aby nedošlo k refokusaci signálu, je nutno mezi gradientní pulsy vložit 180° RF puls, který změní znaménko fázového posunu. Možný průběh sekvence BPP-LED ilustruje Obr. 3.6.



Obr 3.6 – Sekvence BPP-LED

Na obr. 3.6 nejsou vyznačeny, fáze sklápěcích pulsů je nutno cyklovat. Celé měření se opakuje, aby se eliminovala příčná část magnetizace. Pokud je doba oddělující jednotlivé pulsy krátká oproti pozorovacímu času a pohyb částic se řídí difúzním propagátorem (2.2), platí pro intenzitu signálu echa v BPP-LED sekvenci následující vztah [4]:

$$I = I_0 e^{-D\gamma^2 G^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right)} \quad (3.5)$$

kde Δ je pozorovací čas, δ je úhrnná doba rozvazovacích gradientů, G je intenzita gradientů a γ je gyromagnetický poměr sledovaných jader. Tento vztah nezahrnuje explicitně vliv relaxací, jejich vliv je obsažen v členu I_0 a intenzita gradientních pulsů se do něj nepromítne.

4. Příprava modelových dvoufázových vrstev typu sypká pevná fáze-kapalina

V úvodní fázi studia selhaly pokusy měření samodifuze kapalin v systému pórů vybraného konsolidovaného pórovitého materiálu, jímž byly válcové keramické tvarovky z α -aluminy s definovanou porozitou a známou distribuční křivkou velikosti pórů. Proto byl jako východisko pro další etapu zvolen přístup, který umožnil

- (i) rychlý výběr vhodné pevné fáze z hlediska jeho fyzikálně chemických vlastností
- (ii) a dále vyhovoval z morfoloických a texturních hledisek.

Tímto přístupem je tvorba pórovitých těles ve formě nekonsolidovaných vrstev sypkých materiálů. Tak je možno vhodným výběrem tvaru a velikosti částic, případně vlastní pórovitosti těchto částic generovat modelová tělesa s celou škálou texturních vlastností. Vhodným materiálem pro takovýto přístup se jeví různé druhy skla ve formě částic.

U nekonsolidovaných těles je vnější geometrie tělesa dána tvarem použité nádoby, jejíž kritický rozměr (minimální rozměr) R_{krit} musí splňovat podmínku

$$D_{krit} \geq 10d_p \quad (4.1)$$

kde d_p je průměr částice. Tato podmínka vylučuje ve vrstvě částic vliv tzv. krajových efektů. Vnitřní geometrie vrstvy pak záleží na způsobu ukládání částic ve vrstvě.

Nejobtížněji splnitelným požadavkem při přípravě dvoufázového systému je požadavek na vyloučení přítomnosti plynné fáze ve vrstvě. Proto musí plnění vrstvy kapalinou předcházet vyhřívání vrstvy a její evakuace. Protože vzhledem k dalším okolnostem je nejsnazším způsobem plnění destilace kapaliny do volného prostoru vrstvy, jsou kladeny na kapaliny vedle požadavku přítomnosti nenulových jaderných spinů i požadavky týkající se termodynamických vlastností kapaliny. Z tohoto hlediska se jevil jako nejvhodnější pro počáteční studium n-hexan.

4.1 Kyvety

Dvoufázové vrstvy byly připravovány pro NMR měření v kyvetách S-5-500-7 značky NORELL. Jejich vnitřní průměr udávaný výrobcem je $D_{krit} =$

4,20 ± 0,025 mm, vnější 4,97 ± 0,013 mm. Udaná koncetricita je 0,0050 mm. Kyveta je vyrobena z borosilikátového skla o složení 80,6 % SiO₂, 12,6% B₂O₃, 4,2% Na₂O, 2,2% Al₂O₃, 0,04% Fe₂O₃, 0,1% CaO, 0,05% MgO, a 0,1% Cl. Uvedený vnější průměr kyvety není kompatibilní s rozměry rychlospoje k vakuové aparatuře, a proto byla každá kyveta upravena přitavením skleněné trubice s nominálním metrickým vnějším průměrem 6 mm.

4.2 Pevná fáze

Pro vytváření vrstev byly použity dva typy materiálů (i) nepórovité skleněné mikrokuličky různé velikosti a (ii) částice porézního skla s jediným rozmezím velikosti částic, ale s různě velkými póry. Velikosti částic musí splňovat vztah (4.1), což pro použitý typ kyvet znamená požadavek $d_p \leq 420 \mu\text{m}$.

4.2.1 Nepórovité skleněné mikrokuličky

Pro přípravu vrstev s jedním typem volných prostorů 1-4 byly použity neporézní mikrokuličky z bezolovnatého křišťálu dodávané firmou GLASS SPHERE, s.r.o., Jablonec nad Nisou. Jejich složení je min. 65,0 % SiO₂, 0,5-2,0 % Al₂O₃, max 0,15 % Fe₂O₃, min. 2,5 % MgO, min. 8,0 % CaO, min. 14,0 % Na₂O, ostatní max. 2,0 %. Hustota těchto částic je 2,45 g cm⁻³. Přehled studovaných frakcí nepórovitých skleněných mikrokuliček je uveden v Tabulce 4.1. Vzhled nepórovitých skleněných mikrokuliček je ukázán na Obr. 4.1, na příkladu vzorku č. 4. Snímek byl pořízen pomocí mikrografu v odraženém světle pomocí binokulární lupy.

Tabulka 1 – Přehled studovaných frakcí nepórovitých skleněných mikrokuliček

Číslo vzorku	Rozmezí velikosti částic [μm]
1	1-50
2	70-110
3	100-200
4	325-430



Obr 4.1 – neporóvité skleněné kuličky o průměru 325-430 μm se zvětšením 100

4.2.2 Porézní sklo

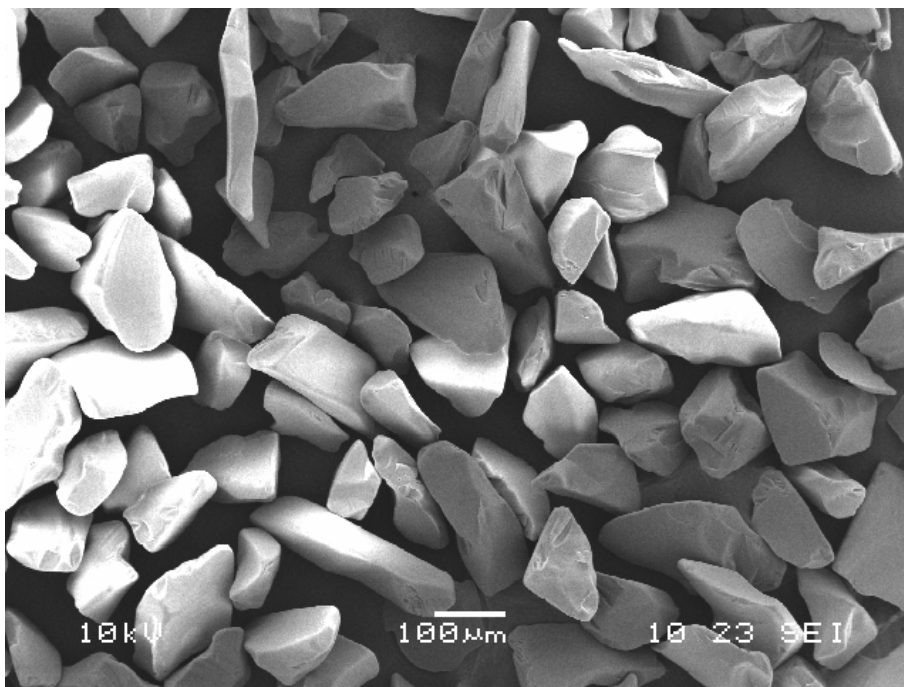
Druhým typem vzorků byly částice porézního skla. Tyto materiály vyvinula a vyráběla firma Corning Incorporated, v Evropě byly distribuovány firmou BDH Chemicals Ltd. England. V současné době tyto materiály dodává firma Milipore Corporation pod ochrannou známkou CPG. Pro tuto práci byly použity materiály dodané firmou BDH s označením CPG-10. Acronym CPG znamená *Controlled Pore Glass* a tento typ materiálů se připravuje z borosilikátového skla odměšením fází a vylouhováním borité fáze kyselinou. Tento způsob přípravy vede ke vzniku systému pórů s velmi úzkou distribucí pórů podle velikosti. Konkrétní velikost pórů pak lze dobře řídit podmínkami přípravy. Složení skla je dle údajů výrobce 96,3 % SiO_2 , 2,95 % B_2O_3 , 0,04 % Na_2O a 0,72 % R_2O_3 a RO_2 . Použité sklo má hustotu $2,1 \text{ g cm}^{-3}$. Tyto částice jsou charakterizovány nepravidelným tvarem a typickou velikostí částic udávanou výrobcem v rozsahu 120-200 μm . Přehled materiálů tohoto typu, které jsme použili v tomto studiu, je uveden v Tabulce 2. Materiály se liší charakteristickou velikostí pórů částic.

Tabulka 2 – Přehled studovaných vzorků porézního skla (CPG-10)

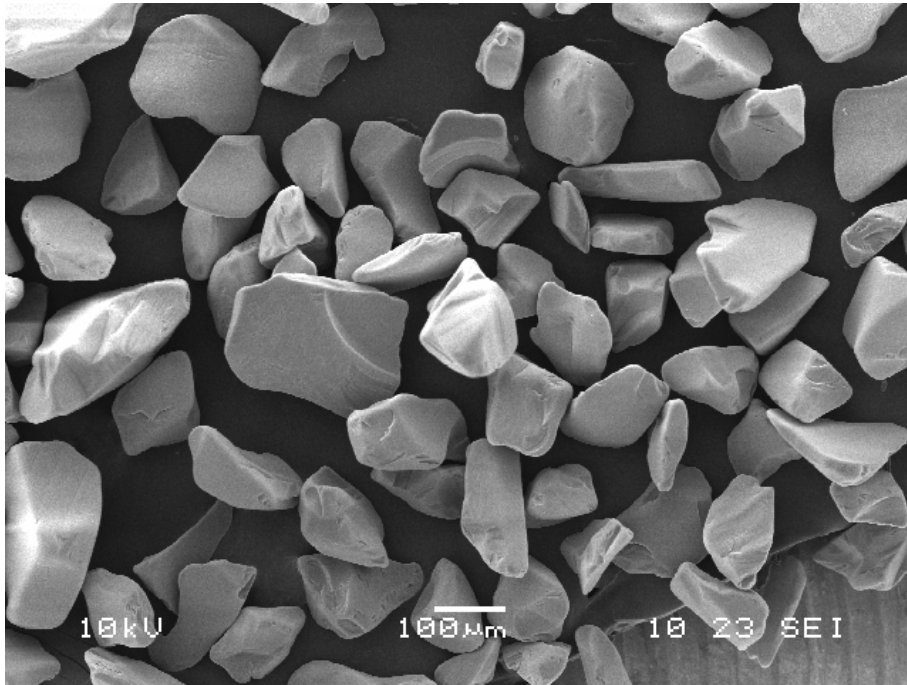
Číslo vzorku	Materiál	Nominální velikost částic udaná výrobcem [μm]	Nominální velikost pórů udaná výrobcem [nm]
5	CPG-10-240	120-200	24
6	CPG-10-370	120-200	37
7	CPG-10-700	120-200	70
8	CPG-10-700	120-200	125

Vzhled částic těchto vzorků ilustrují mikrografy ze skenovací elektronové mikroskopie (SEM) na obr. 4.2 a obr. 4.3. Je vidět že na rozdíl od mikrokuliček mají tyto částice tvar podstatně odlišný od tvaru kulového. Příklad porézní struktury částic ukazují mikrografie na obr. 4.4 a 4.5.

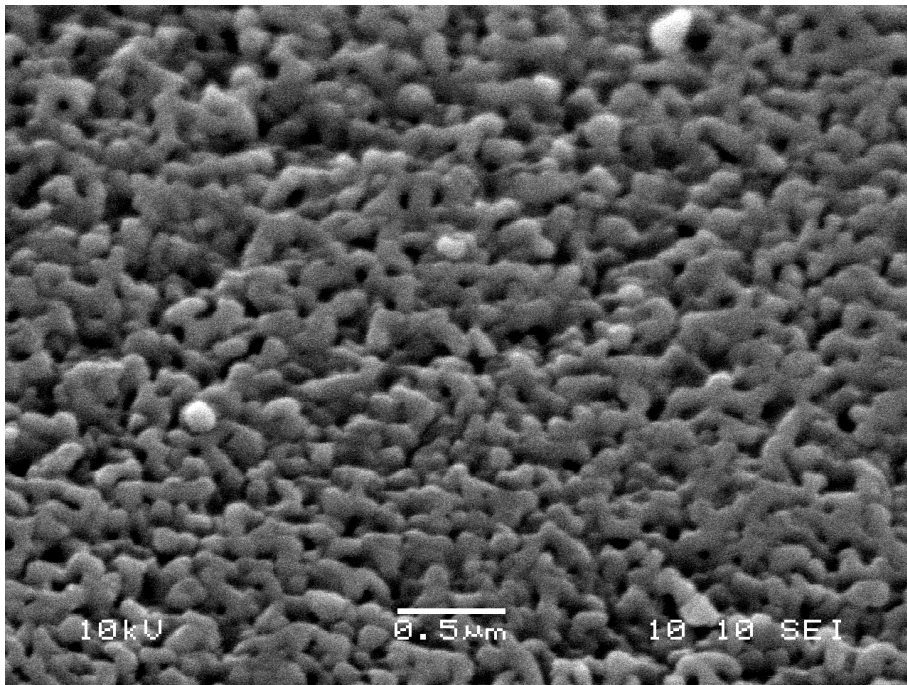
Velmi detailní analýza texturních vlastností CPG materiálů byla publikována nedávno v práci [11]. Mezi texturními vlastnostmi hraje důležitou úlohu distribuční křivka velikosti pórů, která je standardně určována pomocí rtuťové porozimetrie. Na této skupině materiálů byla provedena kontrolní měření srovnávající nejtypičtější poloměr pórů s r_{max} s hodnotou udanou výrobcem.



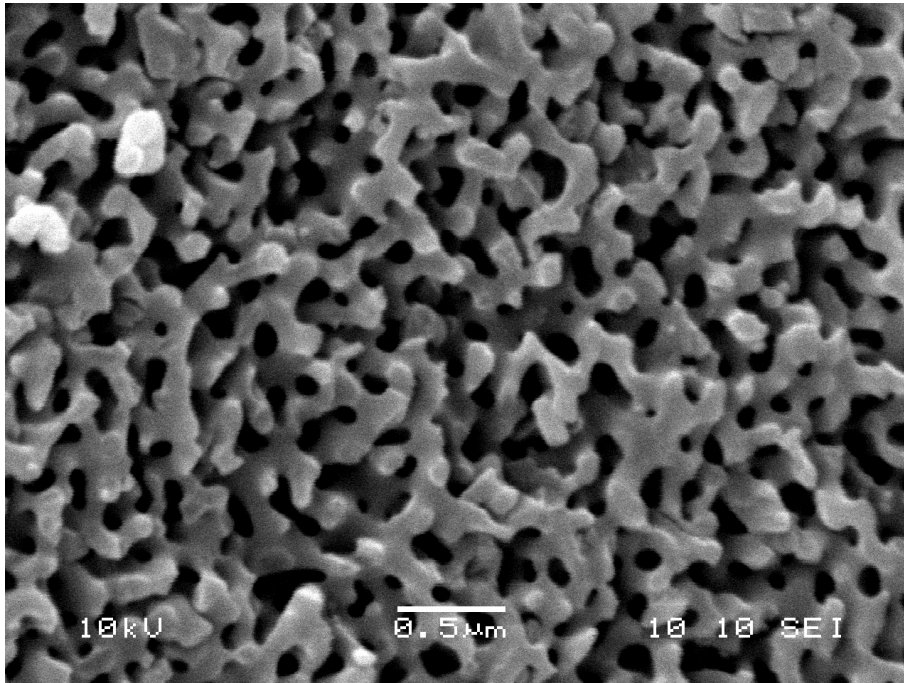
Obr. 4.2 – částice porézního CPG-10-700 pozorované skenovacím elektronovým mikroskopem se zvětšením 700



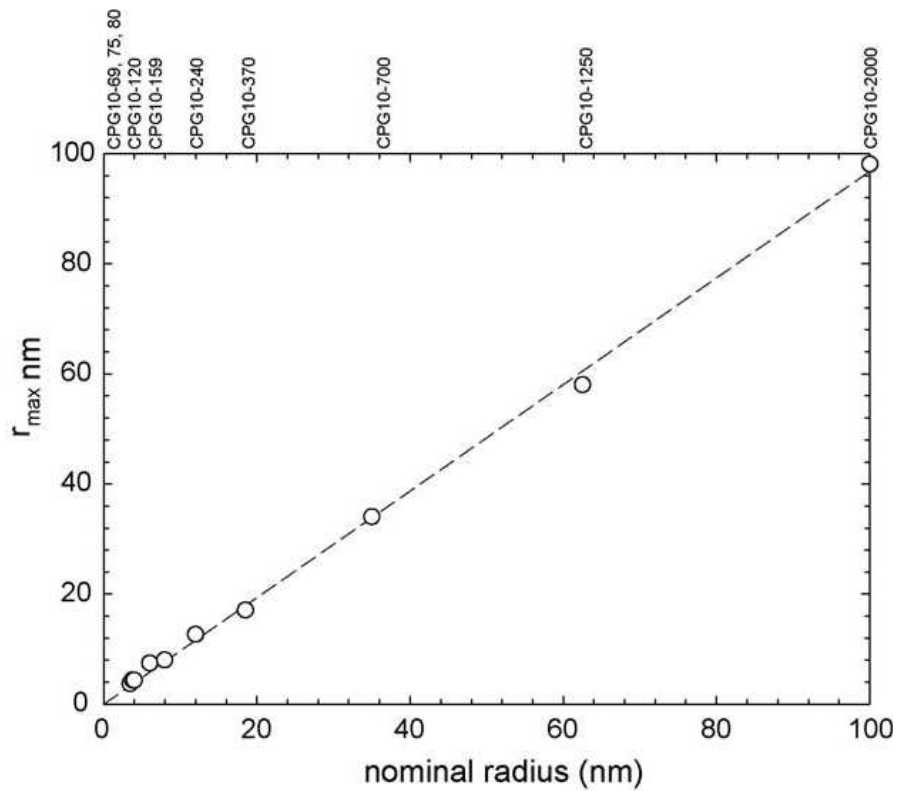
Obr. 4.3 – částice porézního skla CPG-10-1250 pozorované skenovacím elektronovým mikroskopem se zvětšením 700



Obr. 4.4 – částice porézního skla CPG-10-700 pozorované skenovacím elektronovým mikroskopem se zvětšením 30 000



Obr. 4.5 – částice porézního skla CPG-10-1250 pozorované skenovacím elektronovým mikroskopem se zvětšením 30 000

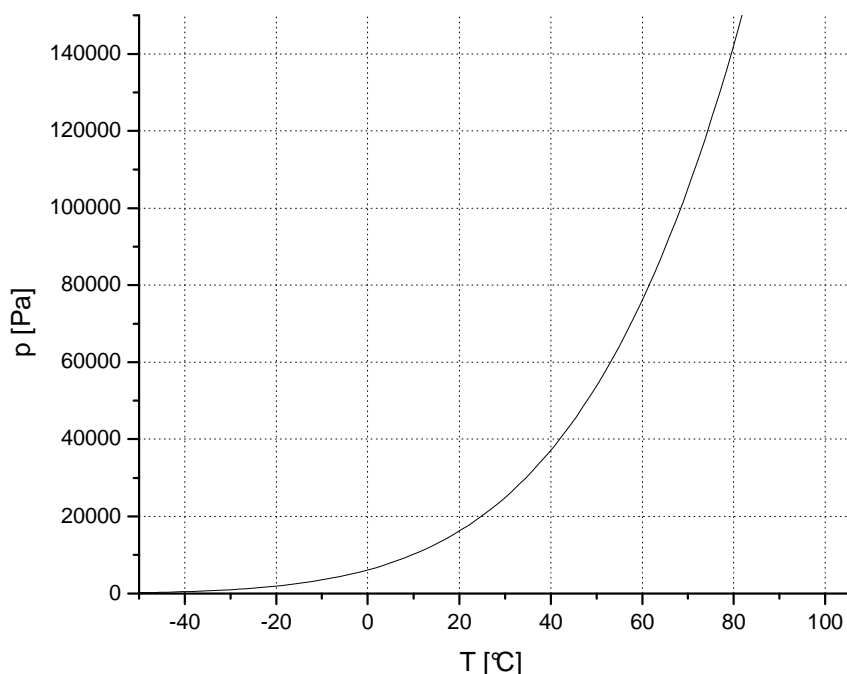


Obr 4.6 – porovnání r_{max} s poloměrem pórů udaným výrobcem (přejato z [11])

4.3 Kapalná fáze

Druhou fází dvoufázového systému byl n-hexan o standardním izotopickém složení. Za normálních podmínek je n-hexan čirá kapalina o hustotě $0,66 \text{ g cm}^{-3}$. Bod tání hexanu při atmosférickém tlaku je -95 °C a bod varu je 65 °C . Po chemické stránce jde o nerozvětvený alkan se sumárním vzorcem C_6H_{14} .

Pro destilaci n-hexanu do vrstvy, pro uzavírání ampulí i ke zjištění oboru teplot, při nichž tlak nasycených par n-hexanu v zatavených ampulích nedosahuje nebezpečných hodnot a i z řady dalších důvodů je třeba mít k dispozici tzv. křivku nasycených par, udávající závislost tenze páry látky na teplotě. Ta je pro n-hexan uvedena na obr. 4.7 [8].



Obr 4.7 – Závislost tenze par hexanu na teplotě

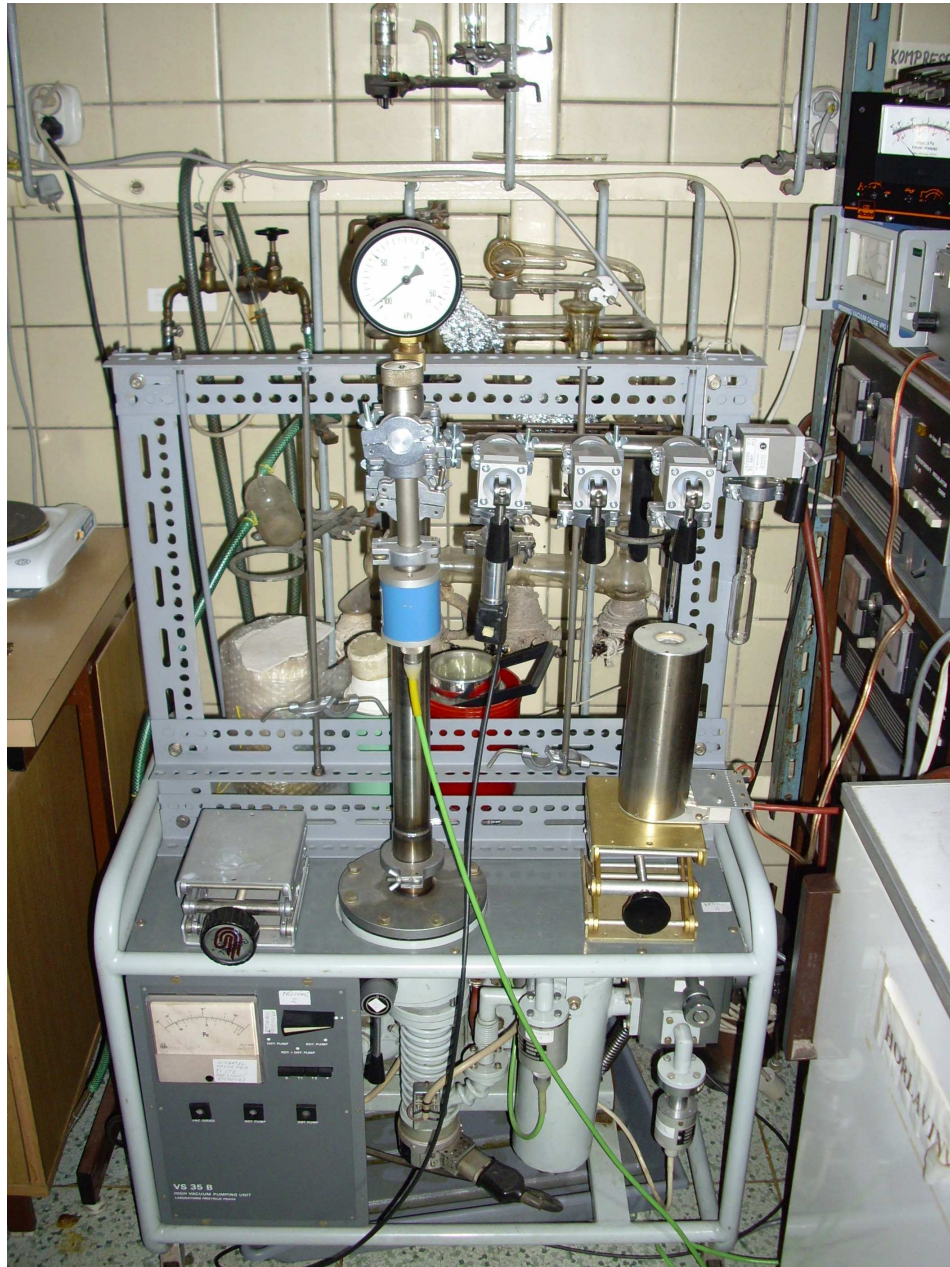
4.4 Příprava dvoufázových vrstev

Dvoufázové vrstvy byly připravovány ve speciální vakuové aparatuře (viz obr. 4.7). Částice pevné fáze byly vsypány do kyvety, která byla poté hermeticky utěsněna. Následně byly evakuovány a po dobu 2 hodin ve vakuu vyhřívány na teplotu $205\text{-}215 \text{ °C}$. Hexan v zásobníku byl podchlazen na -78 °C a po dobu 5 minut vystaven vakuu, aby se zbavil případných příměsí ze vzduchu. Ze zásobníku do kyvety byl hexan vakuově předestilován. Kondenzace v kyvetě byla vyvolána ochlazením na teplotu -78 °C . Pro uchování hermetičnosti byly kyvety zataveny.

Aby byly zajištěny optimální podmínky pro měření, je nutné zbavit vzorek všech nežádoucích příměsí. Pro ověření byl zaznamenán tlak před predestilováním hexanu. Celý aktivní prostor měřicí sondy by měl být vyplněn porézním médiem. Délka aktivního prostoru u obou použitých sond je 17 mm. Úspěšnost přípravy vzorků shrnuje tabulka 2.

Tabulka 2 – vzorky po dokončení

Číslo vzorku	Výška sloupce částic [mm]	Tlak po evakuaci [Pa]
1	30	0,015
2	32	0,008
3	35	0,005
4	32	0,003
5	32	0,008
6	27	0,015
7	37	0,015
8	30	0,012



Obr. 4.7. – aparatura na přípravu vzorků

5. Kalibrační měření

5.1 Měření samodifúzních koeficientů

Před zahájením měření samodifúzních koeficientů byla teplota vzorku stabilizována termostatem po dobu 30 minut. K měření byla využívána sekvence BPP-LED popsaná v kapitole 2. Při každém jednotlivém měření byla sekvence opakována 32-krát s proměnou intenzitou gradientních pulsů. Intenzita gradientních pulsů spektrometru byla lineárně zvyšována od 2 do 100 % maximální dosažitelné hodnoty. Aplikací vyrovnávacího počtu a programu MATLAB s využitím metody nejmenších čtverců byla proložena experimentálně získaná závislost signálu echa na intenzitě gradientních pulsů teoretickou závislostí podle vztahu (3.5).

5.2 Kalibrace teploty

Pro ověření spolehlivosti termostatu byl změřen rozdíl chemického posunu Δf peaků metanolu. Pro Larmorovu frekvenci 500,13 MHz souvisí tato hodnota s teplotou následujícím způsobem [1]

$$T = 403 - 5,8095 \cdot 10^{-2} \cdot \Delta f - 1,922 \cdot 10^{-4} \cdot (\Delta f)^2 \quad (5.1.)$$

Hodnota chemického posunu peaků byla změřena v rozsahu teplot 170 až 300 K. Závislost teploty určené měřením chemického posunu na teplotě udávané termočlánkem vyšla přibližně lineární, proto bude nadále aproximována následujícím vztahem

$$T = A + BT' \quad (5.2.)$$

Kde T' je teplota určená termočlánkem a teplota T bude nadále uváděna jako teplota vzorku. Hodnoty A a B byly stanoveny metodou lineární regrese

$$A = -11,4 \quad \pm \quad 0,6$$

$$B = 1,048 \quad \pm \quad 0,002$$

5.3 Kalibrace intenzity gradientních pulsů

Pro určení maximální velikosti gradientních pulsů byla změřena hodnota samodifúzního koeficientu těžké vody a porovnána s tabulkovou hodnotou. Měřený vzorek byl obohacen deuteriem na poměr 100:1 (atomů ^2H k atomům ^1H). Měření proběhlo za teploty 25 °C. Byla sledována jader ^1H .

Tomu odpovídající samodifúzní koeficient je za těchto podmínek $1,872 \mu\text{m}^2 \text{ms}^{-1}$ [9]. Tvar změřené závislosti intenzity signálu echa odpovídal vztahu (3.4). Gradientní pulsy měly sinový průběh intenzity. Ekvivalentní hodnotu gradientních pulsů s obdélníkovým průběhem ukazuje pro obě použité sondy tabulka 5.1.

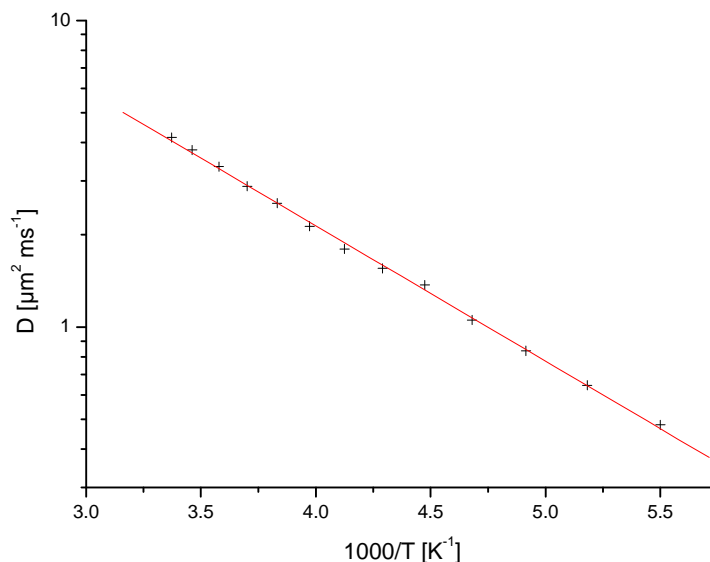
Tabulka 5.1 – Intenzita gradientních pulsů

Sonda	$G [\text{T cm}^{-1}]$
TBI	$3,62 \cdot 10^{-3}$
TBO	$3,56 \cdot 10^{-3}$

K ověření vlivu délky použitých gradientních pulzů na změřenou velikost difúzního koeficientu byla provedena série difúzních měření pro délky gradientních pulzů v rozmezí 1 – 10 ms, přičemž jejich maximální amplituda byla snižována nepřímo úměrně (tj. 100 – 10 %). Měření byla provedena na vzorku číslo 3 při teplotě 297,6 K s pozorovacím časem 70 ms. Bylo zjištěno, že vliv variace těchto experimentálních parametrů je velmi malý (< 3 %) a z toho pro délky gradientních pulzů 1 – 2 ms je vliv zanedbatelný vzhledem k náhodné chybě měření.

5.4 Samodifúze čistého n-hexanu ve volné kapalině

Změřená Arrheniovská závislost samodifúzního koeficientu čistého n-hexanu změřeného ve volné kapalině je uvedena na obr. 5.1.



Obr 5.1 – Difúzní koeficient čistého hexanu

Závislost se jeví být lineární, proto byly metodou lineární regrese určeny podle vztahu (2.10) hodnoty $E_A = (8,5 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ a $\ln D = 15,90 \pm 0,05$. Změřené difúzní koeficienty čistého hexanu se od této aproximace liší maximálně o 5 %.

6. Výsledky a diskuse

6.1 Samodifúze čistého n-hexanu v dvoufázových vrstvách při teplotě 297,6 K

U všech vzorků dvoufázových vrstev byla změřena hodnota zdánlivého samodifúzního koeficientu n-hexanu při teplotě 297,6 K pro hodnotu difúzního času $\Delta = 70$ ms. Samodifúzní koeficient čistého n-hexanu ve volné kapalině je v těchto podmínkách $D = 4,099 \mu\text{m}^2 \text{ms}^{-1}$. Očekávaná hodnota $\sqrt{\langle |\bar{r}|^2 \rangle}$ podle vzorce (2.3) vychází 41,50 μm .

Tabulka 6.1 – Zdánlivé hodnoty samodifúzních koeficientů pro studované vzorky při 297,6 K

Vzorek	$D_{App} [\mu\text{m}^2 \text{ms}^{-1}]$	D_{App}/D
1	$1,16 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,02$
2	$1,30 \pm 0,04$	$0,32 \pm 0,02$
3	$1,39 \pm 0,04$	$0,34 \pm 0,02$
4	$1,78 \pm 0,05$	$0,43 \pm 0,03$
5	$1,88 \pm 0,06$	$0,46 \pm 0,03$
6	$1,79 \pm 0,05$	$0,44 \pm 0,03$
7	$1,74 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,03$
8	$1,76 \pm 0,05$	$0,43 \pm 0,02$

Ve studované řadě vzorků vrstev neporézních skleněných kuliček (1-4) pozorovaný difúzní koeficient roste. Bez dalších měření však nelze určit, zda jde o důsledek změny velikosti kuliček či rozdílné šířky distribuce velikostí kuliček v jednotlivých vzorcích.

V případě nanoporézních částic (5-8) byla zjištěna zanedbatelná změna difúzního koeficientu v závislosti na velikosti pórů. Difúzní koeficient je nicméně zhruba o 50 % vyšší než pro neporézní kuličky stejné velikosti. Může se jednat o doklad významu pórů pro molekulární transport. Na druhou stranu rozdíl může být připsán i rozdílu ve tvaru částic.

6.2 Teplotní závislost samodifúzního koeficientu hexanu v dvoufázových vrstvách

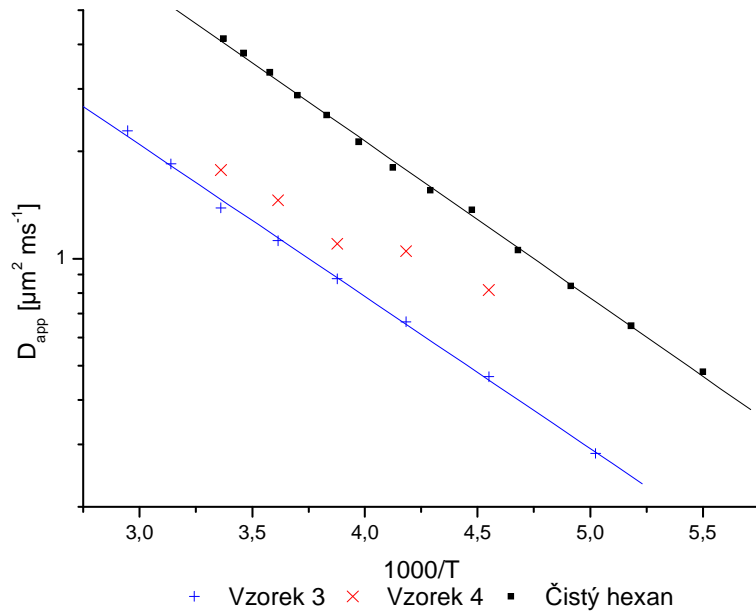
Měření teplotní závislosti samodifúzních koeficientů bylo provedeno v intervalu 199,1 K až 339,4 K. Pozorovací čas byl ve všech případech 70 ms. Měřeny byly vzorky s neporézními částicemi 3 a 4 a vzorky s porézními částicemi 7 a 8. Grafy na obr 6.1 a 6.2 ukazují srovnání získaných závislostí s hodnotami pro n-hexan ve volné kapalině.

Arrheniovské závislosti zdánlivých samodifúzních koeficientů pro vzorky 3, 7 a 8 lze považovat za lineární, proto lze předpokládat, že měření probíhá v režimu difúze dalekého dosahu popsaném vztahem (2.15). Je zřejmé, že hodnota přemístění výrazně převyšuje rozměry mezičásticových prostorů, jejichž velikost je srovnatelná s velikostí d_p částic ve vrstvě. Závislosti byly aproximovány metodou lineární regrese s využitím programu Origin 7.0. Tortuozity určené srovnáním těchto závislostí s odpovídající závislostí pro čistý n-hexan jsou shrnuty v Tabulce 6.2.

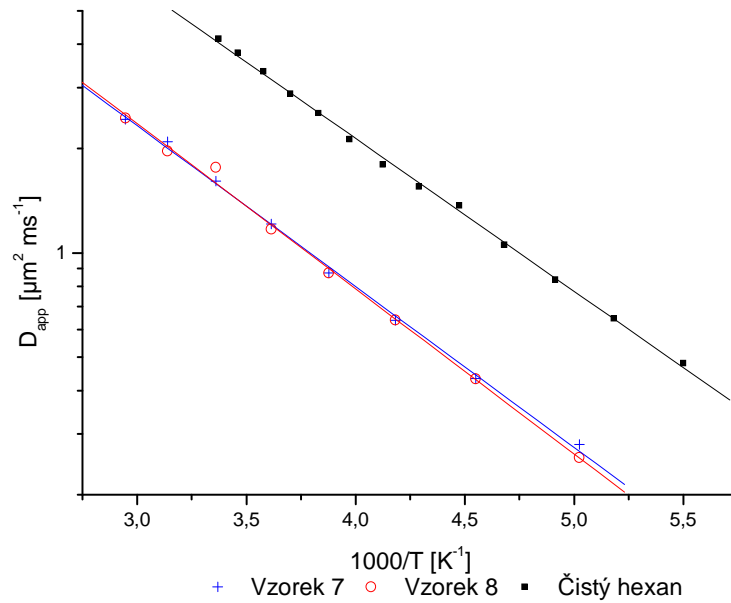
Předvídaný přechod k difúzi krátkého dosahu je pozorovatelný na Arrheniovské závislosti pro vzorek 4. Bylo tak nalezeno prostředí, v němž je velikost pórů srovnatelná se střední velikostí přemístěním částice za experimentálních podmínek.

Tabulka 6.2 – Tortuozita získaná měřením teplotní závislosti D_{App}

Vzorek	τ
3	3,1 ± 0,6
7	2,9 ± 0,8
8	3,0 ± 0,9



Obr 6.1 – Arrheniovská závislost zdánlivého samodifúzního koeficientu pro vzorky 3 a 4 ve srovnání s čistým n-hexanem.



Obr 6.2 – Arrheniovská závislosti zdánlivého samodifúzního koeficientu pro vzorky 7 a 8 ve srovnání s čistým n-hexanem.

6.3 Závislost samodifúzního koeficientu na pozorovacím čase

Měření bylo provedeno na vzorcích 3, 4, 7 a 8. Naměřené hodnoty byly porovnány se samodifúzním koeficientem čistého n-hexanu ve volné kapalině za dané teploty a získané poměry D_{App}/D byly fitovány simplexovou metodou za použití programu Origin 7.0 do vztahu (2.16). Teploty, rozsahy pozorovacího času a výsledné tortuozity shrnuje tabulka 6.3. Nejistota určení tortuozity vychází z nejistoty parametrů vyhodnocených simplexovou metodou a nejistoty aproximace závislosti samodifúzního koeficientu čistého n-hexanu ve volné kapalině přímkou.

Tabulka 6.3 – parametry měření závislostí D_{App} na pozorovacím čase

vzorek	Rozsah [ms]	Teplota [K]	τ [-]
3	21-84	297,6	3,7 \pm 0,7
3	32-452	239	3,5 \pm 0,2
4	6-50	297,6	2,1 \pm 0,1
7	32-602	239	3,0 \pm 0,2
8	32-452	239	3,0 \pm 0,2

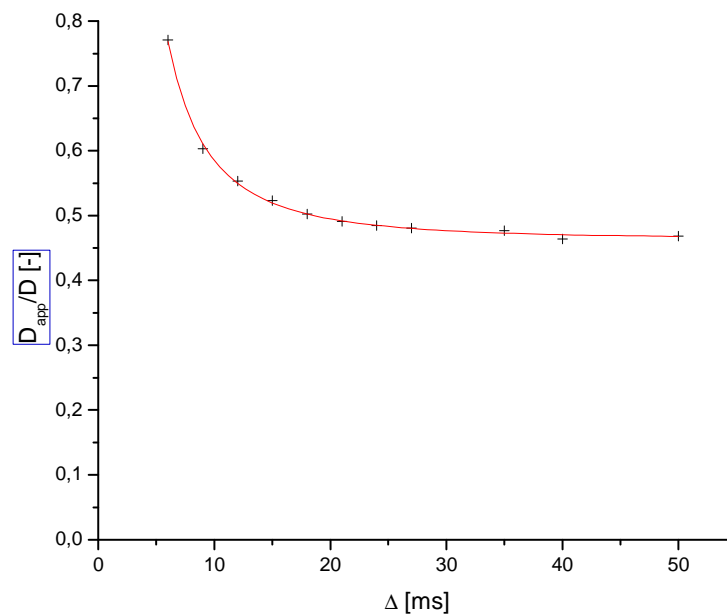
Parametry β_1 a β_2 získané fitováním měly velkou relativní nejistotu, protože změřené závislosti už téměř odpovídaly režimu difúze dlouhého dosahu, proto je nelze považovat za relevantní. Průběh fitované funkce přesto odpovídal změřeným hodnotám, takže hodnotu tortuozity z něj bylo možno stanovit.

Získané hodnoty tortuozity se pro vzorky 3, 7, 8 shodují s hodnotami získanými z teplotně závislých měření. Významně nižší tortuozita mezi všemi měřeními vzorky byla zjištěna pro vzorek 4, což je patrně způsobeno úzkou distribucí velikostí částic, případně jejich větší velikostí.

U vzorku 4 byl pozorován přechod od režimu difúze krátkého dosahu k režimu difúze dlouhého dosahu. Fitování do rovnice Hause a Kehra (2.16) umožnilo zjistit i hodnoty parameterů β_1 a β_2

$$\begin{aligned}\beta_1 &= (-1,0 \pm 0,2) \text{ ms} \\ \beta_2 &= (-7,0 \pm 0,5) \text{ ms}^{1,5}\end{aligned}$$

Při ostatních měřeních nebyla zaznamenána dostatečná část přechodu, aby bylo možno určit parametry s dostatečnou relevancí. Výše zmíněný přechod je zobrazen na obr. 6.3.



Obr 6.3 – Závislost poměru zdánlivého samodifúzního koeficientu k samodifúznímu koeficientu čistého n-hexanu ve volné kapalině na pozorovacím čase pro vzorek 4 při teplotě 297,6 K.

Byly získány parametry tortuozity pro vzorky 3, 7, 8 dvěma metodami – z teplotní závislosti a ze závislosti na difúzním čase. Druhá metoda se jeví být přesnější a její provedení je navíc časově méně náročné. Jedním z důvodů je nutnost temperace vzorku při každé změně teploty. Pro ustavení teplot nižších než 270 K je nutné chladit vzorek za použití kapalného dusíku.

7. Závěr

Bylo prostudováno transportní chování modelových dvoufázových vrstev typu kapalina-sypká pevná fáze. To zahrnuje

- Přípravu řady 4 vzorků obsahujících neporézní částice pevné fáze
- Přípravu řady 4 vzorků obsahujících porézní částice pevné fáze
- Změření závislosti difúzního koeficientu na teplotě u dvou vzorků s porézními částicemi a dvou vzorků s neporézními částicemi
- Změření závislosti difúzního koeficientu na pozorovacím čase u dvou vzorků s porézními částicemi a dvou vzorků s neporézními částicemi
- Analýzu zkoumaných systémů a z ní vyplývající charakterizaci transportních vlastností prostředí v limitě difúze dlouhého dosahu pomocí parametru tortuozity nezávislé na pozorovacím čase
- Nalezení plynulého přechodu mezi režimem difúze krátkého dosahu a režimem difúze dlouhého dosahu u vzorku s neporézními částicemi, který se vyznačoval největším charakteristickým rozměrem mezičásticových prostorů

Poněkud překvapující je zjištění, že v oboru experimentálních podmínek této práce nebyly nalezeny významné rozdíly mezi tortuozitami loží kompaktních částic na jedné straně a loží porézních částic srovnatelné velikosti na straně druhé. Tento výsledek si zasluhuje podrobnější přezkoumání v dalším studiu.

Ve výhledu další práce je studium transportně strukturních parametrů u reálných systémů zahrnujících sypané vrstvy se širokou distribucí částic podle velikosti a případně i tvaru. Dále je potřebné rozšířit studium na transport v konsolidovaných porézních tělesech a je žádoucí rozšířit obor pracovních podmínek do oblasti vyšších teplot a tlaků.

Použitá literatura

- [1] Günther H.: *NMR Spectroscopy, Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
- [2] Haus J. W., Kehr K. W.: *Diffusion in regular and disordered lattices*, Physics Reports **150** (1987) 263-406.
- [3] Heitjans P., Kärger J., Eds.: *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models*, Springer, Berlin, 2005.
- [4] Johnson C. S. Jr.: *Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications*, Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy **34** (1999) 203-256.
- [5] Latour L. L., Kleinberg R. L., Mitra P.P., Sotak C. H.: *Time-dependent Diffusion Coefficient of Fluids in Porous Media as a Probe of Surface-to-Volume Ratio*, Journal of Magnetic Resonance **101** (1993) 342-346.
- [6] Latour L. L., Kleinberg R. L., Mitra P.P., Sotak C. H.: *Pore size distributions and Tortuosity in Heterogeneous Porous Media*, Journal of Magnetic Resonance **112** (1995) 83-91.
- [7] Levitt M. H.: *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Chichester, 2001.
- [8] Lide D. R.: *Handbook of chemistry and physics 85th edition*, CRC PRESS, 2004.
- [9] Price W. S.: *Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part 1. Basic Theory*, John Wiley & Sons, Chichester, 1997.
- [10] Stejskal E. O., Tanner J. E.: *Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in Presence of a Time-dependent Field Gradient*, Journal of Chemical Physics **42** (1995) 288.
- [11] Šolcová O., Matějová L., Schneider P.: *Pore-size distributions from nitrogen adsorption revisited: Models comparison with controlled-pore glasses*, Applied Catalysis A: General **313** (2006) 167-176.
- [12] Tunickij N. N., Kaminskij V. A., Timašev S. F.: *Metody fiziko-chimičeskoj kinetiki*, Izdatel'stvo <<Chimija>>, Moskva, 1972.

