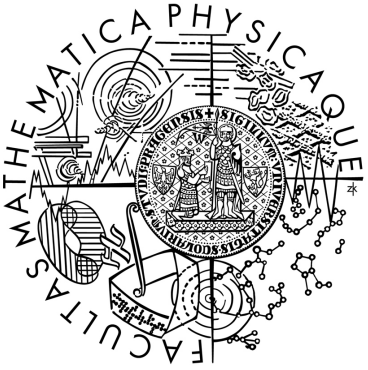
Univerzita Karlova v Praze

Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Mikuláš Peksa

Studium transportu látek v pórovitých materiálech metodou PFG NMR

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Jan Lang, Ph.D.

Konzultant: RNDr. Milan Kočiřík, CSc. (ÚFCH JH AV ČR)

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: biofyzika a chemická fyzika

Praha 2011

Na prvním místě bych rád poděkoval svému vedoucímu doc. RNDr. Janu Langovi Ph.D. za velkou trpělivost, ochotu a organizační i vědeckou podporu při měření, vyhodnocování a sepisování výsledků této práce. Dále bych chtěl poděkovat svému konzultantovi RNDr. Milanu Kočiříkovi, CSc. za pomoc při přípravě vzorků a konzultace z oblasti difúze a fyziky porézních prostředí. Také bych chtěl poděkovat svému vedoucímu na Universität Leipzig PD. Dr. rer. nat. Franku Stallmachovi za vlídné přijetí, cenné rady, pomoc a podporu, které mi poskytl při mém pobytu v Lipsku. Rád bych poděkoval i Dipl.-Phys. Steffenu Beckertovi za spolupráci na problematice difúze iontů v porézních materiálech. Děkuji Mgr. Janu Olšinovi z FÚ UK za pomoc, kterou mi poskytl při tvorbě Monte Carlo simulace. Chtěl bych poděkovat svým kolegům Dipl.-Phys. Carstenu Horchovi, Mgr. Mariánovi Grockému, Dipl.-Phys. Marcelu Gratzovi, Dipl.-Phys. Anne-Kristin Pusch a za rady a pomoc při seznamování se s laboratorní technikou a při samotném měření. Rád bych poděkoval i zaměstnancům laboratoří AV ČR Janě Kudové a Universität Leipzig Steffanu Schlayerovi za praktickou pomoc s přípravou vzorků. Rád bych vyjádřil svou vděčnost Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst Freistaat Sachsen za poskytnutní stipendia a možnosti studia na Universität Leipzig. Jsem velmi vděčný všem členům Laboratoře radiofrekvenční spektroskopie KFNT MFF UK, oddělení Struktury a dynamiky v katalýze ÚFCh J. Heyrovského i Abteilung Gränzflächenphysik Universität Leipzig za milou a přátelskou atmosféru při práci. Chtěl bych poděkovat své rodině a všem svým blízkým a za podporu při tvorbě a sepisování mé diplomové práce.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 15.4. 2011

Název práce: Studium transportu látek v pórovitých materiálech

Autor: Mikuláš Peksa

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Jan Lang, Ph.D.

Konzultant: RNDr. Milan Kočiřík, CSc. (ÚFCH JH AV ČR)

Abstrakt: Hlavní náplní práce je určení transportně-strukturních parametrů, tedy porosity, tortuosity a poměru mezi povrchem a objemem pórů, v loži skleněných kuliček. Tyto parametry jsou určeny pro 5 vzorků s různými distribucemi velikostí. Dále práce ověřuje možnost použití stejného přístupu k popisu samodifúze vodného roztoku LiCl ve dvou porézních materiálech na bázi Al_2O_3 resp. skla. Poslední částí práce je měření samodifúze vody v mezoporézním geopolymerním materiálu s účelem prověřit možnost transportu na dlouhé vzdálenosti. Hlavní experimentální metodikou práce je měření zdánlivých samodifúzních koeficientů pomocí spektroskopie NMR s využitím pulzních gradientů magnetického pole.

Klíčová slova: pórovitý materiál, porosita, tortuosita, samodifúze, NMR

Title: Investigation of matter transport by means of PFG NMR

Author: Mikuláš Peksa

Department of low temperature physics

Supervisor: doc. RNDr. Jan Lang, Ph.D.

Assistant Supervisor: RNDr. Milan Kočiřík, CSc. (ÚFCH JH AV ČR)

Abstract: Estimation of transport-structural parameters such as porosity, tortuosity and surface-to-volume ratio of pores in beds of glass beads is the main goal of this study. These parameters were estimated for 5 samples with different distributions of sizes. The second goal is to probe a possibility to use the same approach to describe the self-diffusion in water solution of LiCl confined in two porous materials based on Al_2O_3 and glass, respectively. The last goal is the measurement of self-diffusion of water molecules in mesoporous geopolymeric material. Its capability of water transport at long scales have been documented. The measurements of apparent self-diffusion coefficients by means of NMR spectroscopy with pulsed field gradients was major methodology of this work.

Keywords: porous material, porosity, tortuosity, self-diffusion, NMR

Obsah

1.	**Úvod**	**1**
2.	**Fyzika kapalin v porézních systémech**	**3**
2.1	Základní definice	3
2.2	Porosita, specifický objem	4
2.3	Poměr povrch-objem pórů, specifcický povrch	5
2.4	Tortuosita	6
2.5	Model kapilár	8
2.6	Translační difúze v kapalinách	9
2.7	Omezená difúze	12
2.8	Anizotropní difúze	14
2.9	Model zředěného roztoku	15
3.	**Teorie NMR**	**18**
3.1	Larmorova precese	18
3.2	Radiofrekvenční pulsy	19
3.3	Blochovy rovnice	20
3.4	Pulsní sekvence	22
3.5	Vysvětlení funkce PFG	23
3.6	Mikroskopický přístup k popisu jaderné magnetizace	24
3.6.1	Aproximace krátkých pulsů	27
3.6.2	Gaussovská distribuce fází	31
3.7	Makroskopický přístup	34
3.8	Použití makroskopického přístupu u Stejskal-Tannerovy sekvence	38
3.9	13-intervalová sekvence	39
3.9.1	Použití gradientních pulsů s obdélníkovým časovým průběhem	40
3.9.2	Použití gradientních pulsů se sinovým časovým průběhem	41
3.10	Vnitřní gradienty a gradientní pozadí	42
3.11	Relaxační jevy a jejich měření v porézních látkách	43
4.	**Použité materiály**	**47**
4.1	Matrice pórů	47
4.1.1	Skleněné mikrokuličky	47
4.1.2	Porézní oxid hlinitý	48
4.1.3	Porézní sklo	49
4.1.4	Geopolymer	51
4.2	Kapalina v pórech	52
4.2.1	Hexan	52
4.2.2	Voda	52
4.2.3	Vodný roztok LiCl	52
5.	**Experimentální metody**	**53**
5.1	Příprava vzorků	53
5.1.1	Příprava vzorků mikrokuliček	54

5.1.2	Příprava vzorků porézních tvarovek Al_2O_3 a porézního skla	54
5.1.3	Příprava vzorků geopolymeru	55
5.2	Měření samodifúzních koeficientů pomocí spektrometru Bruker Avance 500	55
5.3	Měření samodifúzních koeficientů pomocí spektrometru FEGRIS NT	56
5.4	Numerické simulace metodou Monte Carlo	58
5.5	Testování mechanického vlivu gradientů na uspořádání kuliček	58
6.	**Výsledky a diskuse**	**61**
6.1	Lože skleněných mikrokuliček vyplněné kapalným n-hexanem	61
6.1.1	Závislosti zdánlivého samodifúzního koeficientu na pozorovacím čase	61
6.1.2	Výpočet poměru povrch-objem	65
6.1.3	Výpočet porosity	67
6.1.4	Výpočet turtousity	68
6.1.5	Výsledné transportně-strukturní parametry a jejich zhodnocení	69
6.1.6	Numerické simulace metodou Monte Carlo	70
6.1.7	Difrakční efekty	72
6.2	Porézní materiály vyplněné vodným roztokem LiCl	75
6.2.1	Roztok LiCl mimo póry	75
6.2.2	Porézní Al_2O_3	76
6.2.3	Porézní sklo	80
6.3	Geopolymer	83
7	**Závěr**	**86**
	Seznam použité literatury	**87**
	Seznam tabulek	**90**
	Seznam použitých zkratek	**91**

1. Úvod

Porézní látky se používají v mnoha oborech lidské činnosti počínaje průmyslovým aplikacemi ve stavebnictví, chemickém průmyslu, hydrogeologii a konče vědeckými aplikacemi jakými je např. chromatografie. Jsou základem pro efektivní heterogenní katalyzátory a separační membrány. Teorie, které byly vyvinuty k jejich popisu, mají velký význam i pro biofyziku, neboť mnoho biologických struktur jako např. kosti nebo plíce případně při bližším pohledu i buněčné organely lze považovat porézní struktury. Donedávna byly hlavními přístupy ke zkoumání porézních materiálů metody založené měření toku hmoty skrze porézní materiál, případně metody optické spektroskopie. Signifikantní nevýhodou těchto metod je nemožnost přímo zkoumat procesy probíhající uvnitř porézního materiálu. Po překonání jistých experimentálních potíží se ukázalo, že vhodnou metodou ke zkoumání těchto procesů je jaderná magnetická rezonance (NMR).

Jednou z nejužitečnějších částí NMR spektroskopie pro zkoumání porézních materiálů je měření samodifúzních koeficientů kapaliny vyplňujících póry, neboť umožňuje zkoumat i dynamické procesy spojené např. se sorpcí nebo přechodem mezi póry různé velikosti. Tato metodika zaznamenala v uplynulých dvou dekádách významný rozvoj, jak může naznačit prosté srovnání počtu publikací týkajících se dané problematiky – Web of Science uvádí pro klíčová slova „NMR“, „Diffusion“, „Porous“ 4 reference na publikace z roku 1990 oproti 60 referencí na publikace z roku 2010.

Navzdory zmiňovanému rozvoji metodiky není aplikace NMR pro potřeby výzkumu porézních materiálů rutinní záležitostí. Komplikace spojené s fenomény, jakými jsou vnitřní gradienty, povrchová relaxace popř. difúzní difrakce sice už byly popsány, zkušenosti ovšem nelze rutinně přenášet na další materiály, neboť specifické vlastnosti každého nového porézního materiálu často znovu vyžadují individuální přístup k charakterizaci vzorku. Proto je komplikovaný nejen výběr vhodného modelu, který by jednoduše a výstižně popsal daný systém, ale také navržení samotného NMR experimentu, který by umožnil určení několika základních transportně-strukturních parametrů určujících daný model.

V této práci se blíže věnuji 3 základním tematickým okruhům spojeným s různými materiály. Prvním a nejdůležitějším je určení transportně-strukturních parametrů nekonsolidovaných vrstev skleněných mikrokuliček. Tento typ materiálů nachází uplatnění např. v chromatografii, jako katalyzátory v chemických reaktorech atp. Problematice měření difúzí v těchto porézních systémech jsem se věnoval již v rámci své bakalářské práce PEKSA (2009). Těžiště mé bakalářské práce leželo v experimentální části, tj. metodice přípravy vzorků a měření samodifúzních koeficientů. Tato diplomová práce na ní navazuje a rozvíjí ji hlavně po teoretické stránce, zaměřuje se na důkladný popis a vyhodnocení samotného experimentu, které jsou nezbytnými předpoklady precizního určení samotných transportně-strukturních parametrů. V jistém smyslu tak v tuto chvíli shrnuje úsilí naší skupiny, která vznikla na bázi spolupráce KFNT UK s ÚFCh J. Heyrovského AV ČR, o osvojení metodiky určování transportně-strukturních parametrů porézních materiálů pomocí PFG NMR. Získané poznatky o možnostech, a na druhou stranu o limitech a slabých stránkách nám umožní otevřít další témata.

Druhým tematickým okruhem je proto zkoumání samodifúze vodného roztoku LiCl v porézním prostředí. Práce na této problematice vznikla při mém studijním pobytu na Universität Leipzig. Důvodem jejího vzniku byl společný zájem tamního Abteilung Gränzflächenphysik, KFNT UK i ÚFCh J. Heyrovského AV ČR na budoucím výzkumu chování roztoků minerálních solí v porézních materiálech. Kromě dalších nástrojů pro určování transportně-strukturních parametrů se nabízí aplikaci získaných poznatků při výzkumu elektrických článků a transportu iontů v biologických systémech. Cílem této práce proto není vyčerpávající popis chování iontových roztoků, který by ani nebyl v silách jedince, jako spíše prověření, zdali jsou stávající popisy používané pro popis chování jednosložkové kapaliny v porézním prostředí přenositelné na popis chování roztoku obsahujícího soli.

Práce v posledním tematickém okruhu se zaměřují na aplikaci získaných zkušeností na konkrétní zcela nový materiál na bázi geopolymeru. Cílem je stanovit, zda tento materiál umožňuje transport vody na makroskopické vzdálenosti a dále určit příslušný transportně-strukturní parametr tortuositu, popisující tento transport.

2. Fyzika kapalin v porézních materiálech

2.1 Základní definice

Pojmy použité v dalším textu vycházejí z mezinárodní klasifikace IUPAC, jak je popsána v ROUQEROL (1994).

Porézními látkami se v dalším textu budou rozumět pevné nebo semi-pevné látky, obsahující malé dutinky nazývané **póry**. Samotná látka vymezující póry bude nazývána **matrice pórů**. Rozhraní mezi póry a matricí bude nadále nazýváno **rozhraní** nebo **stěna póru**. V běžných podmínkách jsou póry zpravidla vyplněny tekutinou (kapalinou nebo plynem). Tato tekutina (kapalina, plyn) bude označována jako **tekutina v pórech** (kapalina plyn) a bude odlišována od **volné tekutiny** (kapaliny, plynu), tj. tekutiny stejného chemického a izotopového složení neomezené póry. Geometrický tvar pórů vymezený matricí bude nazýván **struktura pórů**. **Ústím póru** se rozumí rovina vztyčena v místě, kde vzdálenost protějších stěn pórů nabývá lokálního minima. **Tělem póru** se rozumí oblast vymezená stěnami a ústími pórů.

Mezinárodní klasifikace IUPAC rozlišuje póry podle velikosti. V případě cylindrických pórů s průměrem d rozlišuje

- Mikropóry: $d < 2$ nm
- Mezopóry: $2 \text{ nm} \leq d \leq 50$ nm
- Makropóry: $d > 50$ nm

Mimo tuto klasifikaci bývá zaváděn pojem nanopórů pro $1 \text{ nm} \leq d \leq 10$ nm. Tato práce se bude zabývat pouze látkami makroporézními. Existuje řada definic velikostí pórů necylindrického tvaru. Jde např. o

I. Průměr maximální koule vepsané dovnitř těla póru
II. Průměr minimální koule opsané tělu póru
III. Průměr koule se stejným objemem jako tělo póru
IV. Průměr koule se stejným povrchem jako tělo póru
…

Vhodnost konkrétní definice vyplývá z použité metody a bude specifikována.

Porézní materiály bývají popisovány pomocí **strukturních parametrů**, tj. parametrů, které jsou dány strukturou pórů a nezávislé na dalších vlastnostech materiálu. Tyto parametry dělíme na

- **Makroskopické** – vycházejí z kontinuálního přístupu k měření porézního materiálu. Popisují chování porézního tělesa jako makroskopického objektu bez ohledu na vnitřní procesy v něm. Pro účely této práce jsou významné tyto makroskopické strukturní parametry: porosita, tortuosita, poměr povrch-objem pórů, specifický povrch, specifický objem.
- **Mikroskopické** – popisují přímo geometrii pórů. Pro účely této práce jsou významné tyto mikroskopické strukturní parametry: velikost pórů, distribuce velikostí pórů.

Transportně-strukturním parametrem se rozumí takový makroskopický strukturní parametr, který ovlivňuje transportní jevy v porézních materiálech – tedy difúzi, přenos tepla, tok elektrického proudu atp.

2.2 Porosita, specifický objem

Porosita ϕ určuje poměr objemu pórů V_p k celkovému objemu porézního objektu V (tedy objemu matrice V_m i pórů).

$$\phi = \frac{V_p}{V_m + V_p} = \frac{V_p}{V} \tag{2.1}$$

Transportní vlastnosti materiálu nejsou zpravidla nijak ovlivněny **izolovanými póry**, tj. póry, které jsou matricí zcela odděleny od okolního prostředí. Jako transportně-strukturní parametr proto bývá definována ještě tzv. **efektivní porosita**

$$\phi = \frac{V_p - V_{izol}}{V_m + V_p} \tag{2.2}$$

Kde V_{izol} značí objem isolovaných pórů. Efektivní porosita je z definice vždy menší než (celková) porosita materiálu.

Z praktických důvodů se používá ještě **specifický objem** V_m chápaný jako poměr mezi objemem pórů a hmotností matrice m_m:

$$V_m = \frac{V_p}{m_m} \tag{2.3}$$

2.3 Poměr povrch-objem pórů, specifický povrch

Povrch porézního tělesa lze rozdělit **vnitřní**, tedy povrch rozhraní pórů a matrice, a **vnější**, který je volně přístupný z okolí porézního tělesa. Při tom vnitřní povrch bývá řádově větší než povrch vnější a determinuje tak katalytické vlastnosti materiálu. Pro rychlost katalýzy je velmi podstatný poměr vnitřního povrhu k objemu pórů (nadále zkráceně **poměr povrch-objem**, bude značen S_V), neboť tato veličina charakterizuje počet katalyticky aktivních míst (na povrchu), a objemem katalyzované látky.

V případě matrice tvořené kulovými objekty lze určit (ze známých vztahů pro kouli) vztah mezi objemem matrice V_m a jejím povrchem S (neboť povrch rozhraní je stejný nezávisle na tom, chápeme-li ho jako povrch pórů nebo povrch matrice). Dosazením do vzorce (2.1) dostáváme

$$\phi = \frac{6}{6 + dS_V} \tag{2.4}$$

Ze známého průměru částic d lze zpětně změřením poměru povrch-objem určit porositu jako kontrolní parametr měření S_V.

Pro charakterizaci porézních materiálů se ještě používá **specifický povrch** S_m, který označuje poměr mezi vnitřním povrchem a hmotností matrice.

2.4 Tortuosita

Důležitou součástí fyziky porézních materiálů je popis transportních jevů skrze porézní prostředí. K popisu těchto jevů se zavádějí různé makroskopické parametry. K popisu transportní difúze, vedení elektrického proudu a dalších jevů, se používá **tortuosita** τ. Vychází z představy, že přímá cesta skrze porézní prostředí není možná a k transportu musí docházet nějakou (geometricky) nepřímou cestou.

Pro využití této aproximace je nutné aby, jev měl následující vlastnosti:

I. Transportní jev musí být lineární, tedy hustota toku je přímo úměrná gradientu nějaké veličiny

$$\vec{j} = a \nabla f \tag{2.5}$$

II. V stacionárním stavu se veličina f uvnitř pórů řídí Laplaceovou rovnicí

$$0 = \Delta f \tag{2.6}$$

III. Uvnitř matrice je hodnota veličiny f nulová.

V makroskopickém (kontinuálním) pohledu lze pak prostředí chápat jako homogenní tvořené dvěma složkami (póry a matricí), přičemž transport v důsledku přítomnosti pórů lze popsat pomocí modifikované rovnice (2.5)

$$\vec{j} = \frac{a}{\tau} \nabla f \tag{2.7}$$

Stále ovšem platí, že hustota toku $\vec{j}$ popisuje pouze změnu koncentrace, nábojové hustoty atp. uvnitř pórů, jejichž zastoupení je dáno porositou ϕ. Proto pro stanovení celkového toku tělesem I (při znalosti jeho průřezu S, délky l) je nutno použít vztah

$$I = \frac{a\phi S}{\tau l}(f_2 - f_1) \tag{2.8}$$

kde f_1 a f_2 označují hodnotu veličiny f mezi nimiž vyšetřujeme transport. Poměr $\frac{\phi}{\tau}$ charakterizující daný materiál se někdy nazývá **tvarový faktor.**

V případě transportní difúze, s konstantní hodnotou difuzivity D_T zaručuje splnění podmínky I. První Fickův zákon:

$$\vec{j} = -D_T \nabla c \tag{2.9}$$

kde c je koncentrace. Podmínka II. je splněna v důsledku zákona zachování hmoty (a tudíž rovnice kontinuity)

$$\nabla \cdot \vec{j} + \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \tag{2.10}$$

ze které plyne II. Fickův zákon:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + D_T \Delta c = 0 \tag{2.11}$$

(ve stacionárním stavu je změna koncentrace v čase nulová a rovnice (2.11) se redukuje na Laplaceovu rovnici). Tento formalismus částečně pozbývá relevance, pokud je velikost difundující molekuly řádově srovnatelná s velikostí pórů. Proto budeme předpokládat splnění podmínek I. a II. pouze pro difúzi v makropórech. Podmínka III. musí být zaručena konkrétními fyzikálně-chemickými vlastnostmi daného porézního materiálu (tj. neschopností matrice absorbovat difundující látku).

V případě vedení stacionárního elektrického proudu kapalinou vyplňující póry je podmínka I. splněna v důsledku platnosti Ohmova zákona

$$\vec{j} = \sigma \nabla \varphi \tag{2.12}$$

kde σ je měrná elektrická vodivost a ρ je hustota elektrického náboje. Podmínka II. je splněna v důsledku potenciálnosti elektrického pole

$$\vec{E} = \nabla \varphi \tag{2.13}$$

a Gaussova zákona elektrostatiky:

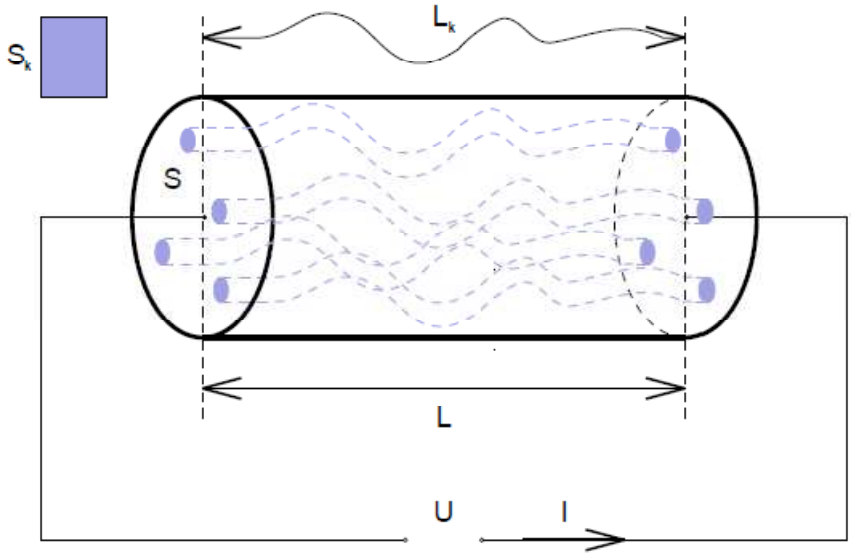
$$\nabla \cdot \left(\varepsilon \vec{E}\right) = \rho \tag{2.14}$$

které společně vedou ve vodivém prostředí k Laplaceově rovnici pro elektrický potenciál φ (neboť náboje se soustředí na povrchu tělesa, uvnitř je proto nábojová hustota nulová). Podmínka II. je splněna v důsledku zákona zachování elektrického náboje. Podmínka III. vyžaduje, aby byla matrice tvořena dokonalým dielektrikem.

2.5 Model kapilár

Tortuosita je makroskopický strukturní parametr bez konkrétního mikroskopického ekvivalentu. Její hodnotu lze teoreticky předpovědět jen pro velmi speciální geometrii porézního systému. Ten pak lze použít pro srovnání s reálnými porézními systémy. Příkladem může být model kapilár.

Předpokládejme porézní válec o průřezu S, délce L, s porositou ϕ s póry vyplněnými kapalinou o měrné vodivostí σ. Předpokládejme, že porosita je důsledkem přítomnosti zakřivených kapilár o celkovém průřezu S_k a jednotné délce L_k (viz obr. 2.1).



Obr. 2.1 – Vedení proudu porézním tělesem s póry ve formě kapilár

Bude-li matrice nevodivá, lze proud protékající tímto tělesem vyjádřit jako

$$I = \frac{\sigma S_k}{L_k} \cdot U \tag{2.15}$$

Vyjděme ze vztahu (2.8) pro elektrický proud porézním tělesem

$$I = \frac{\sigma \phi S}{\tau L} \cdot U \tag{2.16}$$

a vztahu pro porositu (2.1), který v případě válce obsahujícího kapiláry dává

$$\phi = \frac{V_p}{V} = \frac{L_k \cdot S_k}{L \cdot S} \tag{2.17}$$

Po dosazení (2.17) a (2.16) do (2.15)

$$\frac{\sigma S_k}{L_k} \cdot U = \frac{\sigma S}{\tau L} \cdot \frac{L_k \cdot S_k}{L \cdot S} \cdot U \tag{2.18}$$

a úpravě dostáváme tortuositu systému zakřivených kapilár stejné délky:

$$\tau = \left(\frac{L_k}{L}\right)^2 \tag{2.19}$$

2.6 Translační difúze v kapalinách

Pod pojmem translační difúze jsou ve fyzice označovány procesy, při kterých dochází k náhodnému přemisťování molekul v důsledku tepelných fluktuací. V případě, že je tento pohyb usměrňován gradientem chemického potenciálu, jedná se o **transportní difúzi**. Pokud není gradient chemického potenciálu přítomen, označuje se tento jev jako **samodifúze**.

Transportní difúze je na rozdíl od samodifúze spojena s makroskopickým tokem chemických látek, který lze charakterizovat 1. Fickovým zákonem

$$\vec{j} = -D_T \nabla c \tag{2.9}$$

kde D_T je transportní difuzivita (transportní difúzní koeficient).

Samodifúze není spojená se změnami makroskopických veličin, proto je nutno ji definovat pomocí statistických vlastností souboru difundujících molekul. Definice vychází z velikosti **přemístění molekuly** $\Delta\vec{r}$ (tedy rozdílu polohového vektoru molekuly na konci a na začátku experimentu) během **pozorovacího času** t (tedy doby trvání experimentu)

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2ND_0t = 6D_0t \tag{2.20}$$

kde n označuje počet prostorových dimenzí (v dalším textu bude nadále implicitně předpokládáno $N = 3$) a D_0 označuje samodifúzní koeficient látky. Střední hodnota se rozumí přes celý vyšetřovaný statistický soubor molekul. Konkrétní metoda určení samodifúzního koeficientu pomocí NMR bude vysvětlena v následující kapitole. Výhodou této definice je, že je konzistentní s představou samodifúze jako stochastického, gaussovského a markovského procesu, který vyhovuje propagátoru:

$$K(\Delta\vec{r}, t) = \frac{1}{\left(\sqrt{2\pi D_0 t}\right)^N} e^{-\frac{\Delta r^2}{4D_0 t}} \tag{2.21}$$

Pro samodifúzní koeficient odvodil Einstein následující vztah:

$$D_0 = \frac{k_B T}{f} \tag{2.22}$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota a f je frikční faktor.

Hodnota frikčního faktoru je obecně závislá na tvaru difundujícího tělesa, pro kouli určil Stokes:

$$f = 6\pi\eta R \tag{2.23}$$

kde η je kinematická viskozita a R je poloměr. Kombinace těchto vzorců dává známý Stokes-Einsteinův vzorec pro samodifúzní koeficient:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \tag{2.24}$$

kde R_H je tzv. hydrodynamický poloměr definovaný pomocí vzorce (2.23). Zavedení hydrodynamického poloměru vychází z představy, že nesférické těleso lze z hlediska odporu prostředí chápat jako kouli vhodného poloměru. Objem molekul určený z hydrodynamického poloměru zpravidla poměrně přesně vyhovuje odhadům objemu molekul získaným jinými metodami. V případě malých molekul ($R_H < 6\text{Å}$) je podle EDWARD (1970) nutno zavést empirickou korekci

$$D_0 = \frac{k_B T}{n\pi\eta R_H} \tag{2.25}$$

kde n je monotónní funkcí R_H obecně nabývající hodnot menších než 6.

Kvůli praktickému porovnání výsledků získaných různými metodami (NMR a měřením toku látky) je nutno znát vztah mezi hodnotami D_T a D_0. Při popisu transportní difúze vyjděme z předpokladu, že jde o pomalý pohyb pod vlivem gradientu chemického potenciálu brzděný viskózním odporem prostředí:

$$f \cdot \vec{v} = -\nabla\mu \tag{2.26}$$

kde $\vec{v}$ je rychlost pohybu, f frikční koeficient viskózní síly a μ. Chemický potenciál v roztocích je obecně funkcí aktivity. Předpokládejme pro jednoduchost, že chemický potenciál difundující látky je nezávislý na koncentracích (aktivitách) ostatních látek

$$\mu = \mu_0 + k_B T \cdot \ln a \tag{2.27}$$

Velikost toku lze vyjádřit jako součin koncentrace a rychlosti částic, tedy:

$$\vec{j} = c \cdot \vec{v} \tag{2.28}$$

Kombinace vztahů (2.26-28) dává po úpravách

$$\vec{j} = -\frac{c}{f}\,\nabla\mu = -\frac{k_B T}{f} \cdot \frac{\partial(\ln a)}{\frac{1}{c}\partial c} \cdot \nabla c = -D_0 \cdot \frac{\partial(\ln a)}{\partial(\ln c)} \cdot \nabla c \tag{2.29}$$

Srovnáním vztahů (2.9) a (2.29) dostáváme

$$D_T = D_0 \cdot \frac{\partial(\ln a)}{\partial(\ln c)} = D_0 \cdot \left(\gamma + c\,\frac{\partial(\ln \gamma)}{\partial(\ln c)}\right) \tag{2.30}$$

kde γ označuje aktivitní koeficient.

2.7 Omezená difúze

NMR umožňuje pozorovat samodifúzi a tím poskytuje alternativu ke zkoumání transportní difúze v porézních materiálech metodou měření toku látek. To si ovšem vyžaduje upřesnění konceptu samodifúze, neboť nelze očekávat, že propagátor samodifúze bude vyhovovat vztahu (2.21). Pohyb difundujících molekul uvnitř pórů je totiž omezen rozhraním. Pro popis samodifúze se zavádí vztah formálně shodný se vztahem (2.20)

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6 D_{App} t \tag{2.31}$$

kde D_{App} označuje zdánlivý (aparentní) samodifúzní koeficient. K postižení netriviálního tvaru propagátoru v pórech je nutno zdánlivý samodifúzní koeficient považovat za funkci času. Tato nevýhoda je vyvážena skutečností, že veškeré úvahy při určování samodifúzního koeficientu ve volné kapalině metodou NMR zůstávají v platnosti pro určování zdánlivého samodifúzního koeficientu v pórech.

Charakter propagátoru je obecně závislý na měřítku. K postihnutí odlišného chování v různých měřítcích definujme bezrozměrný parametr

$$\xi = \frac{D_0 t}{d^2} \tag{2.32}$$

kde d označuje velikost pórů podle definice IV. Z praktického hlediska jsou pak důležité 2 typy experimentů

a) $\xi \ll 1$, tedy tzv. **limita krátkého času** – kontakt difundujících molekul se stěnou póru je sporadický, propagátory většiny molekul jsou téměř gaussovské, pouze malá menšina u stěn póru je ovlivněna – nemůže difundovat do jednoho poloprostoru. Křivost stěn je v porovnání s typickým přemístěním molekuly zanedbatelná. Chování D_{App} popsal následujícím vztahem MITRA (1993)

$$\frac{D_{app}(t)}{D_0} = 1 - \frac{4\sqrt{D_0 t}}{9\sqrt{\pi}} \cdot S_V + O(D_0 t) \tag{2.33}$$

b) $\xi \gg 1$, tedy tzv. **limita dlouhého času** – v průběhu experimentu dojde k mnoha kontaktům každé jednotlivé molekuly se stěnami pórů. V případě propojených pórů typické přemístění molekul daleko převyšuje rozměry pórů. Prostředí se jeví pro difundující molekuly jako kvazihomogenní a tedy

$$\lim_{\xi \to \infty} D_{app} \to \frac{1}{\tau} D_0 \tag{2.34}$$

V případě nepropojených pórů je velikost přemístění limitována, a proto podle (2.31)

$$\lim_{\xi \to \infty} D_{app} \to 0 \tag{2.35}$$

Tyto vztahy umožňují ze známé závislosti zdánlivého samodifúzního koeficientu na pozorovacím čase určit hodnotu poměru povrch-objem a tortuosity daného porézního systému. V literatuře je diskutována možnost využití chování v **přechodovém režimu** ($\xi \approx 1$) k určení dalších strukturních parametrů. Získání obecné analytické závislosti ovšem vyžaduje vyřešení difúzní rovnice

s Neumannovou okrajovou podmínkou určenou konkrétní geometrií pórů, což je analyticky možné (viz např. NORDIN (2009)) jen pro některé speciální geometrie pórů (cylindrické, sférické, póry tvořené paralelními deskami, případně některé kombinace těchto geometrií). Náplní této práce jsou pouze prostředí s nepravidelnou geometrií, proto nebude tento přístup aplikován.

Ukazuje se (empiricky zjištěno v LATOUR (1993), zdůvodněno v NORDIN (2009)), že závislosti D_{app} pro většinu netriviálních geometrií porézních systémů lze aproximovat pomocí Padého aproximantu:

$$\frac{D_{app}(t)}{D_0} = 1 - \left(1 - \frac{1}{\tau}\right) \cdot \frac{A\sqrt{t} + \left(1 - \frac{1}{\tau}\right)\frac{t}{\theta}}{\left(1 - \frac{1}{\tau}\right) + A\sqrt{t} + \left(1 - \frac{1}{\tau}\right)\frac{t}{\theta}} \tag{2.36}$$

kde je použito označení faktoru ze vztahu (2.33)

$$A = \frac{4\sqrt{D_0}}{9\sqrt{\pi}} \cdot S_V \tag{2.37}$$

Empirický faktor θ bývá označován pojmy Padého čas, Mitrův čas nebo relaxační doba (ve smyslu relaxace D_{app} k $\frac{1}{\tau}D_0$). V současnosti pravděpodobně není znám způsob, jak ho využít pro určování strukturních parametrů porézních systémů.

2.8 Anizotropní difúze

V některých případech může makroskopické chování látek v pórech vykazovat anizotropii. Pro popis anizotropie samodifúze se zavádí tensor difuzivity D_{ij}

$$\langle \Delta r_i(t) \cdot \Delta r_j(t) \rangle = 6 D_{ij} t \tag{2.38}$$

Z Pythagorovy věty lze nahlédnout, že (zdánlivý) samodifúzní koeficient ve smyslu definic (2.20) resp. (2.31) je stopou tensoru difuzivity.

2.9 Model zředěného roztoku

Ionty rozpuštěných látek neprocházejí vodním prostředím samostatně, ale pohybují se s tzv. **hydratační obálkou**. Jedná se o několik molekul vody vázaných k iontu indukovanými elektrostatickými silami. Hydrodynamický poloměr iontu je proto efektivně větší než by vyplývalo z představ o existenci samostatných iontů. Hydratační obálka není rigidní útvar, dochází k výměně molekul vody s okolím. To obecně komplikuje měření samodifúzních koeficientů pomocí NMR. Bývá zvykem interpretovat měřené samodifúzní koeficienty pomocí modelů na bázi rychlé chemické výměny, tj.

$$D_0 = \sum_i D_i P_i(c) \tag{2.39}$$

kde D_i je samodifúzní koeficient molekuly vody v i-tém stavu (např. hydratační obálka aniontu, hydratační obálka kationtu, volná molekula vody) a $P_i(c)$ je pravděpodobnost, že se molekula vody nachází v i-tém stavu. Podmínka rychlé výměny ovšem nebývá vždy splněna, proto následující úvahy vyjdou z jednoduchého modelu popsaného v SEVRUGIN (2005).

Předpokládejme vodný roztok iontů s hydratačními obálkami o koncentraci c (pro jednoduchost nerozlišujme hydratační obálky kationtu a aniontu soli). Nyní předpokládejme experiment, při kterém dojde v průměru ke $\langle k \rangle$ vstupům každé jednotlivé molekuly vody do hydratační obálky. Dobu trvání celého experimentu označme t a střední hodnotu kvadrátu přemístění uraženého molekulami vody $\langle \Delta r^2 \rangle$. Pro zředěné roztoky lze předpokládat, že počet kontaktů je dán Poissonovým rozdělením s frekvencí $\lambda(c)$, resp. s četností kontaktů v závislosti na velikosti kvadrátu přemístění $\mu(c)$.

$$\langle k \rangle = \lambda(c) \cdot t \tag{2.40a}$$

$$\langle k \rangle = \mu(c) \cdot \langle \Delta r^2 \rangle \tag{2.40b}$$

Nyní předpokládejme případ, kdy není samodifúze vody kontaktem s hydratační obálkou nijak ovlivněna (přestože je zaznamenáno v průměru $\langle k \rangle$ kontaktů

s hydratační obálkou). Označme t_n resp. $\langle \Delta r_n^2 \rangle$ dobu trvání celého experimentu, resp. střední hodnotu velikosti kvadrátu přemístění během experimentu. Zaveďme interakční parametry

$$\alpha_t = \tau_h - \tau_v \tag{2.41a}$$

$$\alpha_r = l_h - l_v \tag{2.41b}$$

Kde l_v značí charakteristickou korelační délku elementárního difúzního přeskoku volné molekuly vody a τ_v charakteristický korelační čas pobyti volné molekuly vody mimo hydratační obálku a τ_h a l_h jim odpovídající hodnoty pro molekulu vody v hydratační obálce. Předpokládáme-li zředěný roztok, lze použít vztahy

$$t = t_n + \alpha_t \langle k \rangle \tag{2.42a}$$

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \langle \Delta r_n^2 \rangle + \alpha_r \langle k \rangle \tag{2.42b}$$

Dosazením ze vztahů (2.40) do vztahů (42) a úpravou získáváme

$$t = \frac{t_n}{1 - \alpha_t \cdot \lambda(c)} \tag{2.43a}$$

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \frac{\langle \Delta r_n^2 \rangle}{1 - \alpha_r \cdot \mu(c)} \tag{2.43b}$$

Dosazením vztahů do vzorce (2.20) dostáváme

$$D_0(c) = \frac{\langle \Delta r_n^2 \rangle}{6 t_n} \cdot \frac{1 - \alpha_t \cdot \lambda(c)}{1 - \alpha_r \cdot \mu(c)} \tag{2.44}$$

Vzhledem k tomu, že hodnoty $\lambda(0)$ a $\mu(0)$ musí být z definice nulové a samodifúzní koeficient vody v roztoku soli s nulovou koncentrací musí být stejný jako samodifúzní koeficient čisté vody, získáváme

$$D_0(c) = D_0(0) \cdot \frac{1 - \alpha_t \cdot \lambda(c)}{1 - \alpha_r \cdot \mu(c)} \tag{2.45}$$

Uvažujeme-li zředěný roztok, můžeme pravděpodobnost výskytu molekuly v hydratační obálce vyjádřit jako

$$P_h(c) = \lambda(c) \cdot \tau_h = \mu(c) \cdot l_h \tag{2.46}$$

Pravděpodobnost $P_h(c)$ lze ovšem vyjádřit pomocí solvatačního čísla Z (počet molekul vody v hydratační obálce) a koncentrace c (ve smyslu hmotnostní molalita) jako

$$P_h(c) = Z \cdot c \cdot M_{\mathrm{H_2O}} \tag{2.47}$$

kde $M_{\mathrm{H_2O}}$ označuje molární hmotnost vody. Dosazením vzorců (2.41), (2.46) a (2.47) do vzorce (2.45) dostáváme po úpravě

$$D_0(c) = D_0(0) \cdot \frac{1 - Z \cdot c \cdot M_{\mathrm{H_2O}} \cdot \left(1 - \frac{\tau_v}{\tau_h}\right)}{1 - Z \cdot c \cdot M_{\mathrm{H_2O}} \cdot \left(1 - \frac{l_v}{l_h}\right)} \tag{2.48}$$

Zavedením interakčních parametrů

$$\beta_t = Z \cdot M_{\mathrm{H_2O}} \cdot \left(1 - \frac{\tau_v}{\tau_h}\right) \tag{2.49a}$$

$$\beta_r = Z \cdot M_{\mathrm{H_2O}} \cdot \left(1 - \frac{l_v}{l_h}\right) \tag{2.49b}$$

se vzorec (2.48) zjednodušuje na

$$D_0(c) = D_0(0) \cdot \frac{1 - \beta_t \cdot c}{1 - \beta_r \cdot c} \tag{2.50}$$

3. Teorie NMR

3.1 Larmorova precese

Elementární částice mají vlastnost spin, která nemá klasický ekvivalent. V případě částic s nenulovým magnetickým dipólovým momentem existuje mezi těmito dvěma vlastnostmi vztah

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \tag{3.1}$$

kde $\vec{\mu}$ je magnetický dipólový moment, $\vec{I}$ je vektor spinu a veličina γ se nazývá gyromagnetický poměr, je charakteristická pro daný typ elementárních částic a časově neměnná. Při popisu chování mikroskopických objektů je nutno obě vlastnosti ($\vec{\mu}$ a $\vec{I}$) chápat jako operátory na prostoru vlnových funkcí. Systémy makropórů jsou z hlediska kvantové mechaniky makroskopické objekty, proto je možno sledovat pouze evoluci středních hodnot těchto operátorů a tuto popisovat ve smyslu klasické analogie. Ve spektroskopii NMR je zvykem zaměňovat pojmy spinu a magnetického dipólového momentu, neboť se jedná o lineárně závislé vektory. Tato zvyklost bude využívána i v této práci.

Nukleární magnetická rezonance je spektroskopická metoda využívající sledování chování jaderného magnetického momentu k získávání informací o jeho okolí. Interakce magnetického dipólového momentu s vnějším magnetickým polem může být popsána Hamiltonovou funkcí

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \tag{3.2}$$

V kombinaci se vztahem (3.2) vede použití Hamiltonova formalismu k evoluční rovnici pro vývoj magnetického momentu

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B} \tag{3.3}$$

Ve statickém magnetickém poli koná vektor magnetického momentu pohyb zvaný Larmorova precese, tj. opisuje kužel okolo osy dané vektorem magnetického pole $\vec{B}$. Úhlová frekvence tohoto precesního pohybu se nazývá „Larmorova frekvence“ a má následující vztah k magnetickému poli $\vec{B}$:

$$\vec{\omega} = -\gamma \vec{B} \tag{3.4}$$

Důležitým předpokladem většiny aplikací NMR je proto prostorově homogenní statické magnetické pole $\vec{B}_0$, neboť jádra daného izotopu mají pak v celém prostoru vzorku stejnou Larmorovu frekvenci. V souladu s všeobecně přijímanou konvencí bude nadále ztotožněn směr vektoru $\vec{B}_0$ s osou *z*. Příslušná Larmorova frekvence bývá značena $\vec{\omega}_0$. Směr osy *z* bývá označován jako *podélný*, rovina *xy* bývá značena jako příčná.

3.2 Radiofrekvenční pulsy

Pro konání NMR experimentů je nezbytné mít možnost otočit magnetické dipóly i okolo os na osu *z* kolmých. K tomuto účelu se používá kruhově polarizované pole $\vec{B}_1$. Vektor $\vec{B}_1$ rotuje v rovině *xy* s úhlovou frekvencí ω_r, tudíž ho lze popsat

$$\vec{B}_1(t) = B_1 \cdot (\cos \omega_r t + \phi_0 \,; \sin \omega_r t + \phi_0 \,; 0) \tag{3.5}$$

Výsledné magnetické pole je pak superpozicí statického pole a kruhově polarizovaného pole. Vyšetřit vliv takového pole je nejjednodušší v rotující soustavě *S´*, ve které se vektor $\vec{B}_1$ jeví jako časově nezávislý (nerotující laboratorní soustava bude v dalším textu značena *S*). Pro popis chování dipólu v soustavě *S´* je nutno transformovat rovnici (3.4) pomocí vztahu časovou derivaci v rotující soustavě souřadné

$$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = \frac{d\vec{\mu}}{dt} + \vec{\mu} \times \vec{\omega}_r \tag{3.6}$$

kde $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t}$ značí časovou derivaci vektoru $\vec{\mu}$ v soustavě *S´*.

Po dosazení vztahu (3.4) dostáváme

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B}_{ef} \tag{3.7}$$

kde efektivním magnetickým polem $\vec{B}_{ef}$ v soustavě $S´$ se rozumí

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}_r}{\gamma} + \vec{B}_1 \tag{3.8}$$

Magnetický dipól se v rotující soustavě pod vlivem efektivního pole $\vec{B}_{ef}$ chová analogicky soustavě nerotující – opisuje kužel kolem vektoru $\vec{B}_{ef}$. Ten v důsledku přítomnosti vektoru $\vec{B}_1$ neleží v ose *z*, proto se tato rotace neodehrává výhradně v rovině *xy*. Zajímavým případem je tzv. „rezonance“, tj. situace, kdy

$$\vec{\omega}_r = \vec{\omega}_0 \tag{3.9}$$

V takovém případě dojde k vyrušení 1. a 2. členu v rovnici (3.8) a vektor efektivního pole $\vec{B}_{ef}$ leží v rovině *xy* resp. v rovině $x´y´$. Podle fáze ϕ_0 je precesní (resp. nutační při pohledu z laboratorní soustavy) pohyb označován jako sklápění podle poloosy $x´$ ($\phi_0 = 0°$), $y´$ ($\phi_0 = 90°$), $-x´$ ($\phi_0 = 180°$) nebo $-y´$ ($\phi_0 = 270°$). Kruhově polarizovaná magnetická pole bývají v NMR experimentech aplikována ve formě pulsů. Kromě fáze jsou tyto RF pulsy charakterizovány ještě tzv. sklápěcím úhlem, tj. celkovým úhlem otočení, které puls u spinů s daným gyromagnetickým poměrem vyvolá.

3.3 Blochovy rovnice

Pohyb magnetického dipólu vyvolává odpovídající změny okolního magnetického pole, které se dále šíří ve formě elektromagnetické vlny (v současných experimentech radiofrekvenční), již je možno detekovat. Detekovat pohyb jediného jaderného spinu je ale v důsledku citlivosti přístrojové techniky a přítomnosti šumu velmi obtížné. Proto je důležitá homogenita pole $\vec{B}_0$ - spiny precedují se stejnou

Larmorovou frekvencí. Precedují-li navíc koherentně (tj. se stejnou fází), jejich příspěvek se sčítá, což se projevuje jako makroskopická magnetizace (nadále bude značena $\vec{M}$).

Periodický vývoj makroskopické magnetizace (a s ním spojené změny magnetického pole) indukuje proud v detekční cívce NMR spektrometru. Jeho měření bude nazýváno ***detekce signálu***. Existuje řada velmi kvalitních publikací, jako např. LEVITT (2003), popisujících technické detaily spojené s detekcí signálu a jeho dalším zpracováním, proto se jimi nebudeme v této práci nadále zabývat.

V reálném vzorku dochází z různých důvodů k lokálním náhodným fluktuacím magnetického pole, které narušují výše popsané chování jednotlivých spinů a směřují celý systém k tepelné rovnováze. V důsledku Boltzmannova rozdělovacího zákona lze očekávat, že systém spinů popsaných hamiltonovou funkcí (2) bude v tepelné rovnováze vykazovat makroskopickou magnetizaci ve směru pole $\vec{B}_0$. Časový vývoj vektoru magnetizace fenomenologicky poměrně dobře popsal BLOCH (1946) rovnicemi, které nesou jeho jméno:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma\left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_x - \frac{M_x}{T_2} \tag{10a}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma\left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_y - \frac{M_y}{T_2} \tag{10b}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma\left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \tag{10c}$$

Konstantu T_1 nazýváme podélná relaxační doba, konstantu T_2 příčná relaxační doba. Předpokládáme, že systém má v tepelné rovnováze magnetizaci o velikosti M_0 v kladném směru osy *z*.

V případě kapalného vzorku, ve kterém je magnetizace $\vec{M}$ prostorově závislá, je nutno při předpovídání časového vývoje zahrnout i difúzi nebo tok. Pro účely této práce se omezíme pouze na rovnice zahrnující translační difúzi. Blochovy rovnice

doplnil o difúzní členy TORREY (1956), proto bývají nazývány **Blochovy-Torreyovy**

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma\left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_x - \frac{M_x}{T_2} + D\Delta M_x \tag{11a}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma\left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_y - \frac{M_y}{T_2} + D\Delta M_y \tag{11b}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma\left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} + D\Delta M_z \tag{11c}$$

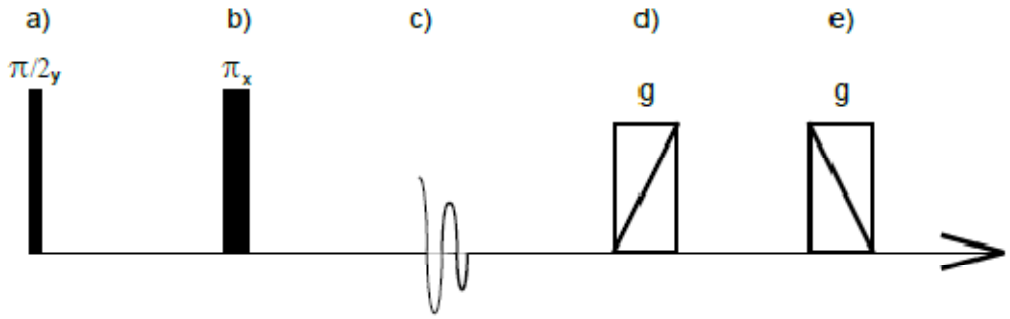
D značí samodifúzní koeficient kapaliny a Δ Laplaceův operátor.

Na tomto místě by bylo možno vznést otázku, jakým způsobem ovlivní přítomnost dalších členů v rovnicích (3.10) a (3.11) funkci RF pulsů. V praxi používané RF pulsy vyvolávají zpravidla precesi řádově rychlejší než přítomné relaxační a difúzní jevy. Následující úvahy proto budou vycházet z předpokladu, že RF pulsy mají na magnetizaci vzorku analogický efekt jako na chování jediného izolovaného spinu.

3.4 Pulsní sekvence

V rámci současné NMR spektroskopie se provádí řada různých typů experimentů, jejich společnou podstatou je pulsní aplikace dodatečných magnetických polí na vzorek nacházející se v termodynamické rovnováze a následné měření magnetizace. Kromě parametrů těchto pulsů ovlivňují výsledky experimentu i délky prodlev mezi nimi. Při popisu experimentu se používá termín ***pulsní sekvence***, který označuje souhrn všech použitých pulsů a prodlev mezi nimi. Bývá zvykem zakreslovat časový průběh experimentu pomocí symbolů na časové ose jako na obr. 3.1 na další straně (vysvětlení funkce gradientu je podáno v kapitole 3.5)

Nejjednodušším experimentem NMR je tzv. **FID** (Free Induction Decay). Realizuje se pomocí jednoho RF pulsu, který magnetizaci sklopí z termodynamické rovnováhy (tj. osy z) o $\pi/2$ do příčné roviny. Ihned po pulsu následuje detekce signálu.



Obr. 3.1 – ukázky symbolů pro zakreslování pulsních sekvencí: a) RF puls sklápějící o $\pi/2$ okolo osy $y´$; b) RF puls sklápějící okolo osy $x´$ o π; c) detekce signálu; d) gradientní puls s gradientem **g**; e) gradientní puls s gradientem -**g**;

3.5 Vysvětlení funkce PFG

Podstatou těchto metod je využití aditivního nehomogenního magnetického pole s dobře definovaným prostorovým průběhem k detekci změn polohy spinů v rámci vzorku. Takové magnetické pole vytváří definované rozdíly ve frekvenci Larmorovy precese mezi různými částmi vzorku. Ty vedou k odlišnostem ve vývoji vektoru magnetizace $\vec{M}$. V jejich důsledku nabývá v Blochových-Torreových rovnicích na významu poslední člen, obsahující Laplaceův operátor (v případě homogenní magnetizace je Laplaceův operátor rovný nule).

V zájmu přijatelné složitosti teoretického popisu experimentu jsou pro měření používána aditivní magnetická pole s konstantním gradientem. Protože gradientní magnetická pole bývají aplikována pulsně, je zvykem nazývat tyto sekvence souhrnně **PFG NMR** (Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance). V dalším textu budou pro jednoduchost aditivní magnetická pole s konstantním gradientem označována v souladu s literaturou jako ***gradientní pulsy***. Vektor hustoty indukčního toku gradientních pulsů používaných v NMR má nenulovou pouze složku rovnoběžnou se statickým magnetickým polem $\vec{B}_0$ (tj. ležící v ose *z*), lze ho tudíž zapisovat $\vec{B}_g(\vec{r},t) = \left(0,0,B_g(\vec{r},t)\right)$ nebo pomocí vektoru gradientu jako

$$\vec{g}(t) = \nabla B_g(\vec{r},t) \tag{3.12}$$

Pro jednoduchost bude v následujícím textu předpokládán případ gradientu tvaru $\vec{g}(t) = \big(0,0,g(t)\big)$, vektor $\vec{g}$ je prostorově nezávislý. Za předpokladu, že Larmorova frekvence difundujících magnetických dipólů má hodnotu ω_0 v počátku souřadnic, lze vyjádřit její hodnotu v libovolném bodě pomocí souřadnice z jako

$$\omega(z,t) = \omega_0 + \gamma g(t) \cdot z(t) \tag{3.13}$$

Pro vyhodnocení PFG experimentu je nutné teoreticky popsat chování zkoumaného systému. K tomu existují dva přístupy

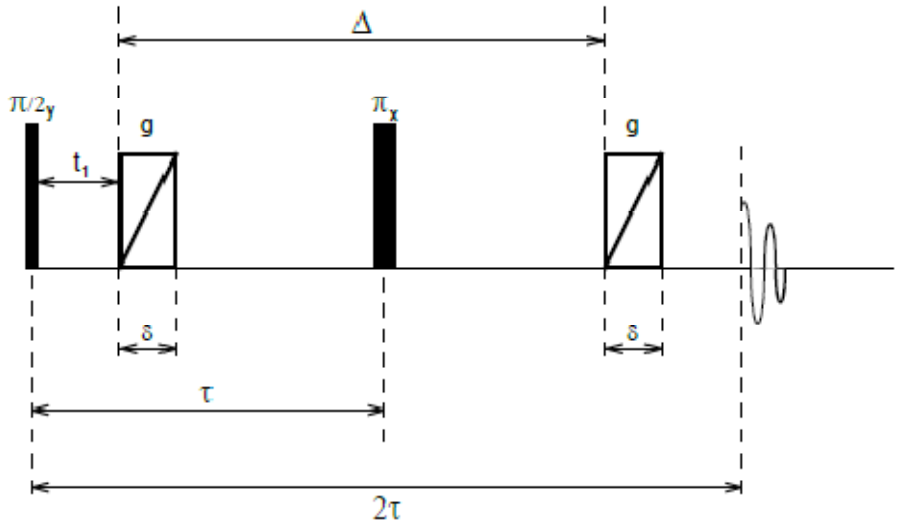
a) **Mikroskopický** – analyzuje chování jednotlivých spinů a sečtením jejich příspěvků dedukuje chování celého systému
b) **Makroskopický** – řešení Blochových-Torreových rovnic pro magnetizaci za daných počátečních a okrajových podmínek (tj. vyplývajících z pulsní sekvence a tvaru vzorku)

Makroskopický přístup je s výhodou využíván k vyhodnocení působení složitějších pulsních sekvencí na homogenní nebo kvazihomogenní vzorky. V případě nehomogenních prostředí nelze bohužel nalézt analytické řešení za okrajových podmínek daných tvarem nehomogenit (typicky pórů). Pro predikci chování magnetizace v těchto podmínkách je nutné aplikovat mikroskopický přístup. Jeho pomocí lze analyticky předpovědět chování vektoru magnetizace alespoň v pórech s jednoduchou geometrií, je však nezbytné využít další aproximace.

3.6 Mikroskopický přístup k popisu jaderné magnetizace

Mikroskopický přístup bude demonstrován přímo na Stejskalově-Tannerově pulsní sekvenci (viz STEJSKAL (1965)), neboť jeho aplikace na složitější sekvence je analyticky příliš komplikovaná. Následující úvahy budou vycházet z klasické představy precedujícího magnetického dipólu, neboť kvantové jevy nejsou pro funkci PFG významné. Stejskalova-Tannerova pulsní sekvence (viz obr. 3.2 na další straně) je modifikací klasického Hahnova spinového echa. Kromě $\pi/2$ pulsu a π pulsu využívá dvou gradientních pulsů se stejným prostorovým a časovým průběhem. V souladu se značením na obr. 3.2 bude prodleva mezi RF pulsy

označována τ, okamžik zahájení aplikace prvního gradientního pulsu t_1, doba aplikace gradientních pulsů δ a Δ značí prodlevu mezi gradientními pulsy.



Obr. 3.2 – Stejskalova-Tannerova sekvence

Rozdíly v Larmorově frekvenci během gradientních pulsů dané vzorcem (3.11) se projeví odlišným vývojem odlišným vývojem fáze v různých částech vzorku. Integrováním časového průběhu Larmorovy frekvence lze získat závislost fáze precedujícího spinu na čase. Vzhledem k volnosti v zavádění fáze lze definovat, že $\phi = 0$ pro fázi totožnou s fází magnetizace po prvním RF pulsu

$$\phi(z,t) = \int_0^t \omega(z,t')\cdot dt' = \gamma B_0 t + \gamma \int_0^t g(t')\cdot z(t')\cdot dt' \qquad (3.14a)$$

Dosazením časového průběhu gradientních pulsů v sekvenci do tohoto vzorce umožňuje předpovědět fázi precese dipólu, nicméně je nutno uvážit, že π puls v čase τ obrátí znaménko fáze. Vzorec (3.14a) proto platí pouze pro $t < \tau$, pro $t > \tau$ je nutno ho modifikovat

$$\phi(z,t) = \gamma B_0(t-\tau) + \gamma \int_\tau^t g(t')\cdot z(t')\cdot dt' - \gamma \int_0^\tau g(t')\cdot z(t')\cdot dt' \qquad (3.14b)$$

Dosazením pro $t = 2\tau$ dostáváme fázi precese spinu v okamžiku akvizice signálu:

$$\phi(z, 2\tau) = \gamma \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\delta+\Delta} g(t') \cdot z(t') \cdot dt - \gamma \int_{t_1}^{t_1+\delta} g(t') \cdot z(t') \cdot dt' \tag{3.15}$$

Nedošlo-li k pohybu spinu v průběhu měření, dojde k vzájemnému vyrušení 2. a 3. členu a výsledná fáze je v okamžiku akvizice signálu $\phi(z, 2\tau) = 0$. Výsledek experimentu se tudíž neliší od klasického spinového echa bez gradientních pulsů. Přítomnost těchto dvou členů činí experiment citlivý na pohyb spinů v rámci vzorku (v případě pohybu nemusí k vzájemnému vyrušení dojít).

PFG experiment je vždy prováděn na souboru spinů, proto je nutno při analýze jeho výsledku sečíst příspěvky všech spinů k magnetizaci. V kontextu představy klasických precedujících magnetických dipólů zaveďme relativní distribuční funkci fáze precese spinů $P_f(\phi, t)$. Předpokládáme-li normování (3.16)

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_f(\phi, t)\, d\phi = 1 \tag{3.16}$$

a monoexponenciální průběh příčné relaxace, je možné amplitudu signálu detekovaného při aplikaci Stejskalovy-Tannerovy pulsní sekvence vyjádřit jako

$$S(2\tau) = S(0) \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} P_f(\phi, 2\tau)\, e^{i\phi} d\phi \tag{3.17}$$

kde $S(0)$ označuje amplitudu signálu po prvním $\pi/2$ pulsu (tj. odpovídající měření FID). Relaxační jevy se projeví pouze v členu $e^{-\frac{t}{T_2}}$, proto lze při zachování konstantní délky měření určit závislost útlumu v důsledku pohybu jako

$$E(g(t), \delta, \Delta) = \int_{-\infty}^{\infty} P_f(\phi, 2\tau)\, e^{i\phi} d\phi \tag{3.18}$$

Analýza systému v rámci mikroskopického přístupu vyžaduje vytvoření jeho zjednodušeného modelu, pro který je možno analyticky předpovědět závislost P_f na geometrických parametrech systému, popř. fyzikálních a chemických vlastnostech zkoumaných látek a rozhraní. Srovnáním závislostí získaných opakováním experimentu pro různé hodnoty parametrů g, δ a Δ s analytickou předpovědní lze určit geometrické parametry systému. Přesné analytické určení této závislosti v případě samodifúze kapalin uvnitř pórů s velmi jednoduchou geometrií je přesto značně komplikované nebo nemožné, proto jsou užívány různé aproximace. Mezi nejfrekventovanější patří **SGP**, tj. **aproximace krátkých pulsů** (Short Gradient Pulse), a **GPD**, tj. **gaussovská distribuce fází** (Gaussian Phase Distribution).

V následujícím textu bude pomocí aproximace krátkých pulsů zhodnocen případ, kdy je difúzní propagátor pohybu spinů negaussovský. Pomocí GPD bude pro Stejskalovu-Tannerovu sekvenci ověřeno, že v případě gaussovského propagátoru makroskopický i mikroskopický přístup vedou ke stejnému výsledku.

3.6.1 Aproximace krátkých pulsů

Aproximace krátkých pulsů předpokládá, že délka gradientních pulsů $\delta \to 0$. Pohyb molekul v průběhu jejich aplikace lze proto zanedbat. V takovém případě lze $z(t')$ vytknout před oba integrály v rovnici (3.15) jako konstantu a po zintegrování se rovnice zjednoduší na

$$\phi(z_1, z_2, 2\tau) = \gamma\delta g(z_2 - z_1) \tag{3.19}$$

kde bylo zavedeno následující značení:

$$z(t_1 + \Delta) = z_2 \tag{3.20}$$

$$z(t_1) = z_1 \tag{3.21}$$

$$g = \frac{1}{\delta}\int_{t_1}^{t_1+\delta} g(t')dt' \tag{3.22}$$

Fáze precese spinu v okamžiku zahájení detekce signálu je proto přímo úměrná velikosti přemístění ve směru osy *z*, které částice vykonala v čase mezi gradientními pulsy. Pravděpodobnost přechodu spinu z polohy z_1 v čase t_1 do polohy z_2 v čase $t_1 + \Delta$ bude charakterizována propagátorem $K(z_1, z_2, \Delta)$. Předpokládáme, že vzorek je v průběhu měření ve stacionárním stavu, proto závislost na t_1 mizí. Nyní můžeme sdruženou pravděpodobnost, že molekula nesoucí spin je v čase t_1 v poloze z_1 a přesune se do polohy z_2 v čase $t_1 + \Delta$ vyjádřit pomocí distribuční funkce polohy spinů $P_s(z_1)$ jako

$$p(z_1, z_2, \Delta) = P_s(z_1, t_1) \cdot K(z_1, z_2\ , \Delta) \tag{3.23}$$

Distribuční funkce polohy spinů je ve stacionárním stavu také nezávislá na čase. Vzhledem k tomu, že g a δ považujeme za konstanty, vyplývá z linearity vztahu (3.19), že pravděpodobnost výskytu spinu s danou fází ϕ dána je dána pravděpodobností $p(z_1, z_2, \Delta)$

$$P_f(\phi, 2\tau) = P_f(\gamma\delta g(z_2 - z_1), 2\tau) = p(z_1, z_2, \Delta) = P_s(z_1, t_1) \cdot K(z_1, z_2\ , \Delta) \tag{3.24}$$

Po dosazení do vztahu (3.18) dostáváme

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P_s(z_1, t_1) \cdot K(z_1, z_2\ , \Delta) \cdot e^{i\gamma\delta g(z_2 - z_1)} \cdot dz_1 \cdot dz_2 \tag{3.25}$$

V praxi bývá zvykem definovat **zprůměrovaný propagátor** jako

$$\overline{K}(Z, \Delta) = \int_{-\infty}^{\infty} P_s(z_1, t_1) \cdot K(z_1, Z - z_1\ , \Delta) \cdot dz_1 \tag{3.26}$$

pomocí přemístění

$$Z = z_2 - z_1 \tag{3.27}$$

Tím se vzorec (3.26) zjednodušuje na

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{K}(Z\,, \Delta) \cdot e^{i\gamma\delta g Z} \cdot dZ \tag{3.28}$$

Ze vzorce (3.28) je vidět, že útlum díky difúzi je fakticky Fourierovou transformací zprůměrovaného propagátoru. E má gaussovský průběh tehdy a jen tehdy, má-li gaussovský průběh $\overline{K}$ (z vlastností Fourierovy transformace).

Tento vztah je také základem pro určení zdánlivého samodifúzního koeficientu ve smyslu (2.31). Definujme veličinu q

$$q = \gamma\delta g \tag{3.29}$$

Ve vzorci (3.28) lze pak exponenciální funkci nahradit rozvojem do Taylorovy řady. Po uvážení definice zprůměrovaného propagátoru (14) lze vyjádřit E pomocí momentů rozdělení $\overline{K}(Z\,, \Delta)$

$$\begin{aligned} E = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{K}(Z\,, \Delta) \cdot e^{iqZ} \cdot dZ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\overline{K}(Z\,, \Delta) \cdot \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(iqz)^j}{j!} \right) \cdot dZ \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(iq)^j \langle Z^j \rangle}{j!} \end{aligned} \tag{3.30}$$

Uvažujeme-li pouze reálnou část E, dostáváme

$$\mathrm{Re}\, E = 1 - q^2 \frac{\langle Z^2 \rangle}{2} + q^4 \frac{\langle Z^4 \rangle}{24} - q^6 \frac{\langle Z^6 \rangle}{720} + \cdots \tag{3.31}$$

Což poskytuje návod pro určení $\langle Z^2 \rangle$

$$\langle Z^2 \rangle = -2\,\mathrm{Re} \left(\lim_{q \to 0} \frac{\partial^2 E}{\partial q^2} \right) \tag{3.32}$$

Z Pythagorovy věty plyne v izotropním prostředí (definujeme-li X a Y analogicky k Z v (15)):

$$6D_{App}\Delta = \langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle + \langle Z^2 \rangle = 3\langle Z^2 \rangle = -6\,\mathrm{Re}\left(\lim_{q\to 0}\frac{\partial^2 E}{\partial q^2}\right) \qquad (3.33)$$

A tedy

$$D_{App} = -\frac{1}{\Delta}\mathrm{Re}\left(\lim_{q\to 0}\frac{\partial^2 E}{\partial q^2}\right) \qquad (3.34)$$

Je-li průběh E gaussovský, lze vzorec (3.34) ekvivalentně nahradit

$$D_{App} = -\frac{1}{\Delta}\mathrm{Re}\left(\lim_{q\to 0}\frac{\partial^2 \ln E}{\partial q^2}\right) \qquad (3.35)$$

V případě difúze kapaliny v uzavřených pórech lze vzorec (3.28) dále doplnit. V těchto pórech se po dostatečně dlouhém pozorovacím čase ztrácí informace o počáteční poloze částice a její konečná poloha závisí pouze na tvaru pórů. V kontextu propagátorů to znamená, že

$$\lim_{\Delta\to\infty} K(z_1, z_2\,, \Delta) = \; P_s(z_2,) \qquad (3.36)$$

Po dosazení do vzorce (3.25) dostáváme

$$E = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} P_s(z_1, t_1)\cdot P_s(z_2, t_1+\Delta)\cdot e^{i\gamma\delta g(z_2-z_1)}\cdot dz_1\cdot dz_2 \qquad (3.37)$$

Pokud je kapalina v pórech z makroskopického pohledu ve stacionárním stavu, tj.

$$P_s(z, t_1) = P_s(z, t_1 + \Delta) \tag{3.38}$$

Lze pomocí záměny označení dostat

$$\begin{aligned} E &= \left(\int_{-\infty}^{\infty} P_s(z_1, t_1) \cdot e^{-i\gamma\delta g z_1} \cdot dz_1 \right) \cdot \left(\int_{-\infty}^{\infty} P_s(z_2, t_1 + \Delta) \cdot e^{i\gamma\delta g z_2} \cdot dz_2 \right) = \\ &= \left| \int_{-\infty}^{\infty} P(z_1, t_1) \cdot e^{-i\gamma\delta g z_1} \cdot dz_1 \right|^2 \end{aligned} \tag{3.39}$$

Vzhledem k formální podobnosti vzorce (3.39) s vzorci popisujícími difrakční jevy, bývají výsledky měření za těchto podmínek nazývané **difúzní difrakce**.

Zprůměrovaný propagátor je v tomto případě fakticky prostorovou autokorelací funkcí hustoty spinů, tedy porézního systému (pokud kapalina porézní systém vyplňuje). Jsou-li póry propojené, nelze předpokládat přímo platnost vzorce (3.36). Pro pozorovací časy, při kterých je velikost přemístění srovnatelná s velikostí pórů, se přesto bude propagátor svým tvarem blížit tvaru pórů. Toto chování bude pro svou podobnost s difúzními difrakcemi označováno jako **difrakční efekty**.

3.6.2 Gaussovská distribuce fází GPD

GPD předpokládá, že distribuce fází v okamžiku detekce signálu je gaussovská a jako taková je určená jednoznačně rozptylem a střední hodnotou, které přebírá z původního rozdělení. Tento předpoklad je plně oprávněn pouze v případě izotropní homogenní difúze, přesto se s různou mírou přesnosti používají i pro difúzi v nehomogenních prostředích. Střední hodnota rozdělení není difúzí ovlivněna a zpravidla bývá považována za nulovou. Aproximaci lze formálně zapsat:

$$P(\phi, 2\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\phi^2\rangle}} \cdot e^{-\frac{\phi^2}{2\langle\phi^2\rangle}} \tag{3.38}$$

Rozptyl je určen středováním přes celý soubor spinů ze vzorce (3.15)

$$\langle \phi^2 \rangle = \langle \left(\gamma \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\delta+\Delta} g(t') \cdot z(t') \cdot dt' - \gamma \int_{t_1}^{t_1+\delta} g(t') \cdot z(t') \cdot dt' \right)^2 \rangle \tag{3.39}$$

Závorku lze roznásobit a zaměnit pořadí integrálu spojeného se středováním a časových integrálů. Předpokládáme velikost gradientu nezávislou na prostorových souřadnicích, proto je lze ze středování vytknout.

$$\begin{aligned} \langle \phi^2 \rangle = \gamma^2 & \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\delta+\Delta} \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\delta+\Delta} g(t_a) g(t_b) \cdot \langle z(t_a) z(t_b) \rangle \cdot dt_a \cdot dt_b \\ -2\gamma^2 & \int_{t_1}^{t_1+\delta} \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\delta+\Delta} g(t_a) g(t_b) \cdot \langle z(t_a) z(t_b) \rangle \cdot dt_a \cdot dt_b \\ +\gamma^2 & \int_{t_1}^{t_1+\delta} \int_{t_1}^{t_1+\delta} g(t_a) g(t_b) \cdot \langle z(t_a) z(t_b) \rangle \cdot dt_a \cdot dt_b \end{aligned} \tag{3.40}$$

Se značením pro $t_b > t_a$ rozepišme pro $z_0 = z(0)$, $z_1 = z(t_a)$ a $z_2 = z(t_b)$

$$\begin{gathered} \langle z(t_a) z(t_b) \rangle = \\ \int \int \int (z_1 - z_0)(z_2 - z_0) P(z_0) K(z_0, z_1, t_a) K(z_1, z_2, t_b - t_a)\, dz_0 dz_1 dz_2 \end{gathered} \tag{3.41a}$$

Resp. pro $t_b < t_a$ rozepišme pro $z_0 = z(0)$, $z_1 = z(t_b)$ a $z_2 = z(t_a)$

$$\begin{gathered} \langle z(t_a) z(t_b) \rangle = \\ \int \int \int (z_1 - z_0)(z_2 - z_0) P(z_0) K(z_0, z_1, t_b) K(z_1, z_2, t_a - t_b)\, dz_0 dz_1 dz_2 \end{gathered} \tag{3.41b}$$

V případě Gaussovského propagátoru tvaru:

$$K(z_1, z_2, t_b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D_0 t}} e^{-\frac{\Delta z^2}{4D_{app}t}} \tag{3.42}$$

Dostáváme pro $t_b > t_a$

$$\langle z(t_a) z(t_b) \rangle = 2D_{app} t_a \tag{3.43a}$$

A pro $t_b < t_a$

$$\langle z(t_a) z(t_b) \rangle = 2D_{app} t_b \tag{3.43b}$$

Dosadíme-li do vztahu (3.40) výsledek (3.43) a předpokládáme-li gradientní pulsy s konstantním časovým průběhem

$$g(t) = g \text{ pro } t \in \langle t_1; t_1 + \delta \rangle \cup \langle t_1 + \Delta; t_1 + \Delta + \delta \rangle \tag{3.44a}$$

$$g(t) = 0 \text{ pro } t \in \mathbb{R} \setminus (\langle t_1; t_1 + \delta \rangle \cup \langle t_1 + \Delta; t_1 + \Delta + \delta \rangle) \tag{3.44b}$$

Dostáváme

$$\langle \phi^2 \rangle = 2D_{app} \gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \tag{3.45}$$

Dosazením (3.45) do (3.38) a výsledku do (3.18) dostáváme známý Stejskalův-Tannerův vztah

$$E = e^{-D_{app} \gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right)} \tag{3.46}$$

který je shodný se vztahem získaným pomocí makroskopického přístupu pro kvazihomogenní prostředí.

3.7 Makroskopický přístup

Při výpočtech důsledků pulsních sekvencí makroskopickým přístupem budeme předpokládat, že kromě RF pulsů nejsou ve vzorku během experimentu přítomná žádná magnetická pole orientovaná ve směru os *x* nebo *y*. Magnetizace bude funkcí pouze souřadnice *z* a času (formálně $\vec{M}(z,t)$). Činnost RF pulsů budeme považovat za ideální a budeme se soustředit pouze na chování v intervalech mezi nimi. Blochovy-Torreyovy rovnice (11a) a (11b) lze pak přepsat:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -i\omega_0 m - i\gamma(g \cdot z)m - \frac{m}{T_2} + D\Delta m \tag{3.47}$$

$$m = M_x + iM_y \tag{3.48}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} + D\Delta M_z \tag{3.49}$$

Řešení rovnice (36) pro případ nulové difúze lze zapsat jako

$$m(t) = m(0,0) \cdot A \cdot e^{-i\omega_0 t - \frac{t}{T_2}} \cdot e^{-i\gamma(F \cdot z)} \tag{3.50}$$

Kde A je konstanta a označujeme

$$F(t) = \int_0^t g(t') \cdot dt' \tag{3.51}$$

Pomocí metody variace konstant obdržíme řešení rovnice (3.47) pro případ nenulové difúze z předpokladu časové závislosti A:

$$m(t) = m(0,0) \cdot A(t) \cdot e^{-i\omega_0 t - \frac{t}{T_2}} \cdot e^{-i\gamma(F \cdot z)} \tag{3.52}$$

Dosazením rovnice (3.52) do rovnice (3.47) zpětně určíme průběh $A(t)$:

$$\frac{dA}{dt} = -\gamma^2 DF^2(t) \cdot A(t) \tag{3.53}$$

A tedy po úpravě

$$A(t) = e^{\int_0^t -\gamma^2 DF^2(t´´)dt´´} = e^{\int_0^t -\gamma^2 D\left(\int_0^t g(t´)\cdot dt´\right)dt´´} \tag{3.54}$$

Po dosazení do (3.47)

$$m(t) = m(0,0) \cdot e^{\int_0^t -\gamma^2 DF^2(t´´)dt´´} \cdot e^{-i\omega_0 t - \frac{t}{T_2}} \cdot e^{-i\gamma(F\cdot z)} \tag{3.55}$$

Předpokládáme-li prostorový průběh M_z ve tvaru harmonické funkce

$$M_z(z,t) = M_z(0,t) \cdot \cos(-\gamma\mathcal{F} \cdot z) \tag{3.56}$$

dosazením do rovnice (3) dostáváme rovnici

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} - \gamma^2 \mathcal{F}^2 D M_z \tag{3.57}$$

Jejímž řešením je

$$M_z(0,t) = \left(M_z(0,0) - \frac{M_0}{1+\gamma^2\mathcal{F}^2 DT_1}\right) \cdot e^{-\frac{t}{T_1}} \cdot e^{-\gamma^2\mathcal{F}^2 Dt} + \frac{M_0}{1+\gamma^2\mathcal{F}^2 DT_1} \tag{3.58}$$

Rovnice (3.51), (3.55), (3.56) a (3.58) popisují chování magnetizace ve vzorku mezi dvěma RF pulsy. Je nutno odvodit transformační vztahy mezi veličinami m, M_z, F a $\mathcal{F}$ při aplikaci RF pulsů. Tyto vztahy lze odvodit srovnáním řešení (3.55) a (3.58). Pro jednoduchost budou uvedeny pouze vztahy mezi veličinami m, M_z, F a $\mathcal{F}$ před pulsem a $m´$, M_z', $F´$ a $\mathcal{F}´$ po aplikaci některého z nejběžněji aplikovaných RF pulsů. Vzhledem k linearitě Blochových-Torreyových rovnic lze považovat magnetizaci za superpozici několika složek a působení pulsu na každou z nich vyhodnocovat zvlášť.

Proto bude zvlášť uveden případ podélné magnetizace ($M_z \neq 0$ a $m = 0$, tabulka 3.1) a případ příčné magnetizace ($M_z = 0$ a $m \neq 0$, tabulka 3.2). V obou případech bude výsledek aplikace pulsů popsán jako superpozice několika nezávislých řešení Bloch-Torreyových rovnic.

Charakteristika pulsu		Příspěvky k příčné magnetizaci		Příspěvky k podélné magnetizaci	
α	ϕ_0	$m´$	$F´$	M_z'	$\mathcal{F}´$
90°	0°	$-\frac{i}{2}M_z$ $-\frac{i}{2}M_z$	$\mathcal{F}$ $-\mathcal{F}$	0	-
90°	90°	$\frac{1}{2}M_z$ $\frac{1}{2}M_z$	$\mathcal{F}$ $-\mathcal{F}$	0	-
90°	180°	$\frac{i}{2}M_z$ $\frac{i}{2}M_z$	$\mathcal{F}$ $-\mathcal{F}$	0	-
90°	270°	$-\frac{1}{2}M_z$ $-\frac{1}{2}M_z$	$\mathcal{F}$ $-\mathcal{F}$	0	-
180°	libovolný	0	-	$-M_z$	$\mathcal{F}$

Tabulka 3.1 – transformační vlastnosti vybraných RF pulsů při aplikaci na podélnou magnetizaci. V každém řádku je jeden člen. Popis každého členu zahrnuje hodnotu magnetizace m nebo M_z a jí odpovídající hodnoty veličin F nebo $\mathcal{F}$.

Charakteristika pulsu		Příspěvky k příčné magnetizaci		Příspěvky k podélné magnetizaci	
α	ϕ_0	$m´$	$F´$	M_z'	$\mathcal{F}´$
90°	0°	$\frac{1}{2}m$ $\frac{1}{2}m$	F $-F$	$\frac{1}{2}m$ $-\frac{1}{2}\bar{m}$	$\pm F$
90°	90°	$\frac{1}{2}m$ $-\frac{1}{2}m$	F $-F$	$-\frac{1}{2}m$ $-\frac{1}{2}\bar{m}$	$\pm F$
90°	180°	$-\frac{1}{2}m$ $-\frac{1}{2}m$	F $-F$	$-\frac{1}{2}m$ $\frac{1}{2}\bar{m}$	$\pm F$
90°	270°	$-\frac{1}{2}m$ $\frac{1}{2}m$	F $-F$	$\frac{1}{2}m$ $\frac{1}{2}\bar{m}$	$\pm F$
180°	0° nebo 180°	$\bar{m}$	$-F$	0	-
180°	90° nebo 270°	$-\bar{m}$	$-F$	0	-

Tabulka 3.2 – Transformační vlastnosti vybraných RF pulsů při aplikaci na příčnou magnetizaci. V každém řádku je jeden člen. Popis každého členu zahrnuje hodnotu magnetizace m nebo M_z a jí odpovídající hodnoty veličin F nebo $\mathcal{F}$.

3.8 Použití makroskopického přístupu u Stejskalovy-Tannerovy pulsní sekvence

Pro výpočet předpokládejme, že na vzorek kromě gradientních pulsů g_p působí ještě statické (časově neproměnné) gradientní magnetické pole g_s. U gradientních pulsů předpokládejme konstantní průběh v čase

$$g_p(t) = g_p \text{ pro } t \in \langle t_1; t_1 + \delta\rangle \cup \langle t_1 + \Delta; t_1 + \Delta + \delta\rangle \tag{3.59a}$$

$$g_p(t) = 0 \text{ pro } t \in \mathbb{R} \setminus (\langle t_1; t_1 + \delta\rangle \cup \langle t_1 + \Delta; t_1 + \Delta + \delta\rangle) \tag{3.59b}$$

Značme celkovou velikost gradientu magnetického pole ve směru osy *z*

$$g(t) = g_p(t) + g_s \tag{3.60}$$

Při výpočtu budeme zanedbávat délku RF pulsů (jejich délka se pohybuje v řádech μs, délka gradientních pulsů v řádech ms). Dosazením (3.60) do vztahů (3.51) a (3.54) s příslušně modifikovanými mezemi obdržíme podle STALLMACH (2007) po transformaci příčné magnetizace v čase $t = \tau$ a integraci následující výsledek pro velikost magnetizace

$$m(z, 2\tau) = e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \cdot e^{-\gamma^2 D\left(\left(\Delta-\frac{\delta}{3}\right)g_p^2+\left(2\tau^2-\frac{2}{3}\delta^2-\left(t_1^2+t_2^2\right)-\delta(t_1+t_2)\right)g_p g_s+\frac{2}{3}\tau^2 g_s^2\right)} \tag{3.61}$$

Označme

$$A_{p^2}^{S-T} = e^{-\gamma^2 D\left(\Delta-\frac{\delta}{3}\right)g_p^2} \tag{3.62a}$$

$$A_{ps}^{S-T} = e^{-\gamma^2 D\left(2\tau^2-\frac{2}{3}\delta^2-\left(t_1^2+t_2^2\right)-\delta(t_1+t_2)\right)g_p g_s} \tag{3.62b}$$

$$A_{s^2}^{S-T} = e^{-\frac{2}{3}\gamma^2 D\tau^2 g_s^2} \tag{3.62c}$$

Což umožňuje (3.61) přepsat jako

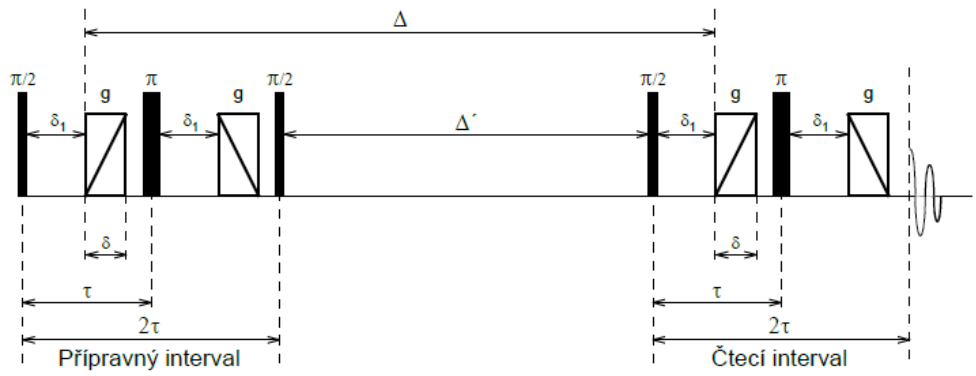
$$m(z, 2\tau) = e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \cdot A_{p^2}^{S-T} \cdot A_{ps}^{S-T} \cdot A_{s^2}^{S-T} \tag{3.63}$$

Ze vzorce (3.61) je vidět, že v čase 2τ je magnetizace krátkodobě nezávislá na z i na ω_0 . Příspěvky spinů z různých částí vzorku, na které mohou působit různá magnetická pole v důsledku lokálních nehomogenit, se sečtou a vyvolají nárůst proudu v měřících cívkách. Tomuto efektu se říká **spinové echo**.

Tento výsledek pro $g_s = 0$ odpovídá výsledku (3.46) získanému pomocí GPD mikroskopickým přístupem pro gaussovský propagátor samodifúze. Další úvahy proto budou vycházet z předpokladu, že použití vzorce (3.61) k určení zdánlivého samodifúzního koeficientu je oprávněno v porézních prostředích, kde závislost signálu na velikosti použitého gradientu bude gaussovská (neboť z SGP plyne, že tato situace nastává pouze, pokud je propagátor samodifúze gaussovský).

3.9 13-intervalová pulsní sekvence

Kromě Stejskalovy-Tannerovy pulsní sekvence bývá zvykem používat pulsní sekvence na bázi tzv. stimulovaného echa s bipolárními gradienty (obr 3.3) navrženou v COTTS (1989). Pod pojmem bipolární gradient se rozumí rozdělení gradientního pulsu na 2 pulsy opačné polarity s poloviční trváním, oddělené RF pulsem se sklápěcím úhlem 180°. Motivem pro toto uspořádání je kompenzace vířivých proudů, které jsou indukovány v kovových součástech spektrometru (a také částečná kompenzace vnitřních gradientů, které budou diskutovány níže).



Obr. 3.3 – 13-intervalová pulsní sekvence

Použití stimulovaného echa je motivováno skutečností, že v porézních prostředích je zpravidla $T_1 \gg T_2$. Stimulované echo je sekvence 3 RF pulsů se sklápěcím úhlem 90°. Fakticky jde o modifikaci klasického Hahnova spinového echa, která rozděluje puls se sklápěcím úhlem 180° na dva se sklápěcími úhly 90°. Magnetizace je v prodlevě mezi těmito pulsy sklopena do osy *z*, kde relaxuje pomaleji. Poměr signál-šum proto bývá pro delší pozorovací časy výhodnější. Pro krátké intervaly Δ se tato výhoda stírá, protože do osy *z* je sklápěna pouze polovina magnetizace.

Při použití mikroskopického přístup nelze jednoduše separovat vliv difúze a relaxace (vzorce (3.17)). Použití SGP a GPD je analogické Stejskal-Tannerově pulsní sekvenci. V případě SGP je nutno předpokládat i $\tau \to 0$. Kvalitativní závěry pro závislost signálu na velikosti gradientu vyplývající pro Stejskalovu-Tannerovu sekvenci ze vztahů (3.27), (23) a (26) zůstávají nezměněny. Ekvivalenci výsledků získaných pomocí makroskopického přístupu a GPD pro gaussovský propagátor nebudeme dokazovat, neboť podrobnější teoretická diskuse této otázky přesahuje potřeby této práce.

Vyjděme z předpokladu, že na vzorek působí v průběhu přípravného gradientu statický gradient g_{sp} a během čtecího intervalu odlišný statický gradient g_{sr}.

3.9.1 Použití gradientních pulsů s obdélníkovým časovým průběhem

Gradientní pulsy mají průběh analogický vztahu (3.59), pouze 2. a 3. puls mají zápornou hodnotu.

$$g_p(t) = g_p \text{ pro } t \in \langle \delta_1; \delta_1 + \delta \rangle \cup \langle \delta_1 + \Delta; \delta_1 + \delta + \Delta \rangle \tag{3.64a}$$

$$g_p(t) = -g_p \text{ pro } t \in \langle \delta_1 + \tau; \delta_1 + \delta + \tau \rangle \cup \langle \delta_1 + \tau + \Delta; \delta_1 + \tau + \delta + \Delta \rangle \tag{3.64b}$$

$$g_p(t) = 0 \text{ pro } t \notin \langle \delta_1 + \tau; \delta_1 + \delta + \tau \rangle \cup \langle \delta_1 + \tau + \Delta; \delta_1 + \tau + \delta + \Delta \rangle \cup \langle \delta_1 + \tau; \delta_1 + \delta + \tau \rangle \cup \langle \delta_1 + \tau + \Delta; \delta_1 + \tau + \delta + \Delta \rangle \tag{3.64c}$$

Aplikace makroskopického přístupu vede dle STALLMACH (2007) ke vztahu

$$m(z,\Delta+2\tau) = \\ = e^{-\frac{\Delta-2\tau}{T_1}-\frac{4\tau}{T_2}} \cdot e^{-\gamma^2 D\left(\left(4\Delta-2\tau-\frac{2}{3}\delta\right)\delta^2 g_p^2+\left(\delta_1^2+\delta_1\delta+\frac{1}{3}\delta^2\right)\delta g_p(g_{sp}-g_{sr})+\frac{2}{3}\tau^2(g_{sp}^2+g_{sr}^2)\right)} \tag{3.65}$$

Označme

$$A_{p^2}^{13i} = e^{-\gamma^2 D\left(4\Delta-2\tau-\frac{2}{3}\delta\right)\delta^2 g_p^2} = e^{-\gamma^2 D\left(\Delta-\frac{1}{2}\tau-\frac{1}{6}\delta\right)(2\delta)^2 g_p^2} \tag{3.66a}$$

$$A_{ps}^{13i} = e^{-\gamma^2 D\left(\delta_1^2+\delta_1\delta+\frac{1}{3}\delta^2\right)\delta g_p(g_{sp}-g_{sr})} \tag{3.66b}$$

$$A_{s^2}^{13i} = e^{-\frac{2}{3}\gamma^2 D\tau^2(g_{sp}^2+g_{sr}^2)} \tag{3.66c}$$

Což umožňuje (3.65) přepsat jako

$$m(z,\Delta+2\tau) = e^{-\frac{\Delta-2\tau}{T_1}} \cdot e^{-\frac{4\tau}{T_2}} \cdot A_{p^2}^{13i} \cdot A_{ps}^{13i} \cdot A_{s^2}^{13i} \tag{3.67}$$

3.9.2 Použití gradientních pulsů se sinovým časovým průběhem

Vzhledem k indukčnosti cívek používaných ke generování gradientního poleje komplikované generovat pulsy s obdélníkovým průběhem. V praxi se proto používají pulsy se sinovým průběhem

$$g_p(t) = g_p \sin\frac{\pi(t-\delta_1)}{\delta} \text{ pro } t \in \langle\delta_1;\delta_1+\delta\rangle \tag{3.68a}$$

$$g_p(t) = -g_p \sin\frac{\pi(t-\delta_1-\tau)}{\delta} \text{ pro } t \in \langle\delta_1+\tau;\delta_1+\delta+\tau\rangle \tag{3.68b}$$

$$g_p(t) = g_p \sin\frac{\pi(t-\delta_1-\Delta)}{\delta} \text{ pro } t \in \langle\delta_1+\Delta;\delta_1+\delta+\Delta\rangle \tag{3.68c}$$

$$g_p(t) = -g_p \sin\frac{\pi(t-\delta_1-\tau-\Delta)}{\delta} \text{ pro } t \in \langle\delta_1+\tau+\Delta;\delta_1+\tau+\delta+\Delta\rangle \tag{3.68d}$$

$$g_p(t) = 0 \text{ pro } t \notin \langle\delta_1+\tau;\delta_1+\delta+\tau\rangle \cup \langle\delta_1+\tau+\Delta;\delta_1+\tau+\delta+\Delta\rangle \cup \tag{3.68e}$$

$$\langle \delta_1 + \tau; \delta_1 + \delta + \tau \rangle \cup \langle \delta_1 + \tau + \Delta; \delta_1 + \tau + \delta + \Delta \rangle$$

Aplikace makroskopického přístupu dle STALLMACH (2007) vede ke vztahu

$$A_{p^2}^{13i} = e^{-\gamma^2 D\left(\Delta - \frac{1}{2}\tau - \frac{1}{8}\delta\right)(2\delta)^2\left(\frac{2g_p}{\pi}\right)^2} \tag{3.69}$$

3.10 Vnitřní gradienty a gradientní pozadí

Použití jevu magnetické rezonance pro spektroskopické účely vyžaduje ze své podstaty homogenní pole, proto je zpravidla dosažení maximální možné homogenity věnováno velké úsilí. Ke generování statického magnetického pole se zpravidla používá supravodivé cívky. Ta je doplněna řadou menších cívek (shimming coils) určených ke kompenzaci nehomogenity magnetického pole. Průběh magnetického pole na malých vzdálenostech (tj. vzdálenostech srovnatelných s přemístěním molekuly během měření) lze považovat za lineární. Nehomogenitu lze pak považovat za statický gradient magnetického pole diskutovaný v předchozím odstavci. Tyto gradienty nazýváme **vnitřní** (na rozdíl od **vnějších** gradientů vkládaných experimentátorem).

Zvláštním případem vnitřních gradientů v porézních materiálech je tzv. **gradientní pozadí**. Porézní materiály zkoumané pomocí NMR i tekutiny, které je vyplňují, mají zpravidla diamagnetické vlastnosti. Díky odlišnému složení se kapalina uvnitř pórů a matrice liší magnetickou susceptibilitou. Skoková změna susceptibility na rozhraní vyvolává (statické) nehomogenity magnetického pole. Vzhledem k velikosti pórů (a tedy křivosti stěn) jsou tyto gradienty spojené s těmito homogenitami řádově srovnatelné s vnějšími gradienty používanými pro měření difúze.

Při měření zdánlivého samodifúzního koeficientu v nepřítomnosti vnitřních gradientů je zpravidla zaznamenána závislost signálu (magnetizace) na velikosti vnějšího gradientu (při konstantní velikosti všech časových intervalů). Je-li tato závislost gaussovská, je třeba ji pro získání D_{app} nafitovat vzorci (50), (53) nebo jim analogickými podle použité pulsní sekvence s předpokladem nulového statického

gradientu, neboť členy A_{p^2} jsou gaussovsky závislé na velikosti gradientních pulsů a členy A_{ps} a A_{s^2} jsou konstantní (jednotkové).

Použití těchto vzorců v přítomnosti statického gradientu magnetického pole naráží na skutečnost, že členy A_{ps} a A_{s^2} jsou závislé na velikosti statického gradientu. Člen A_{s^2} je nezávislý na velikosti pulsních gradientů, zůstává konstantní, a proto fitování neovlivní podobně jako členy přítomné v důsledku relaxací. Členy A_{ps} jsou obecně závislé na vnějším i vnitřním gradientu, proto fitování ovlivní. Pokud je vnitřní gradient stejný v celém vzorku, leze ho započíst doplněním dalšího parametru do fitu. V případě gradientního pozadí je nutno předpokládat, že vzorek se skládá z oblastí s různými velikostmi statických gradientů.

Významnou výhodou 13-intervalové sekvence oproti Stejskal-Tannerově sekvenci je skutečnost, že člen A_{ps} závisí pouze na rozdílu velikosti statického gradientu v průběhu přípravného intervalu oproti jeho velikosti v průběhu čtecího intervalu $(g_{sp} - g_{sr})$. Lze proto předpokládat, že vliv gradientního pozadí je potlačen, pokud je spin během přípravného a čtecího intervalu vystaven stejné velikosti statických gradientů.

3.11 Relaxační jevy a jejich měření v porézních látkách

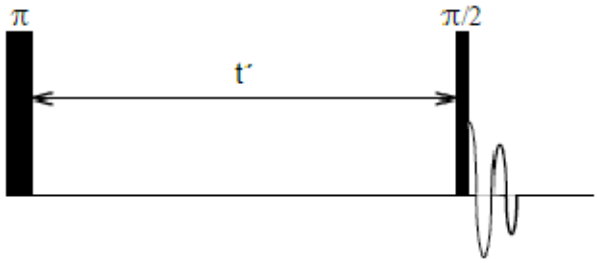
Relaxační jevy směřující vzorek k tepelné rovnováze mohou poskytnout užitečné informace o systému. Proto se používají pulsní sekvence k určení relaxačních dob T_1 a T_2 z Blochových rovnic. Pro určení podélné relaxační doby se používá sekvence zvaná Inversion Recovery (obr 3.4 na další straně). Magnetizaci po aplikaci druhého RF pulsu lze popsat

$$m(t´) = m(0) \cdot \left(1 - 2e^{-\frac{t´}{T_1}}\right) \tag{3.70}$$

Měřením $m(t´)$ pro různé hodnoty $t´$ lze stanovit $m(0)$ i T_1.

Pokud předpokládáme, že vzorek se skládá z více nezávislých oblastí s různými hodnotami T_1 lze magnetizaci popsat pomocí distribuční funkce T_1 jako

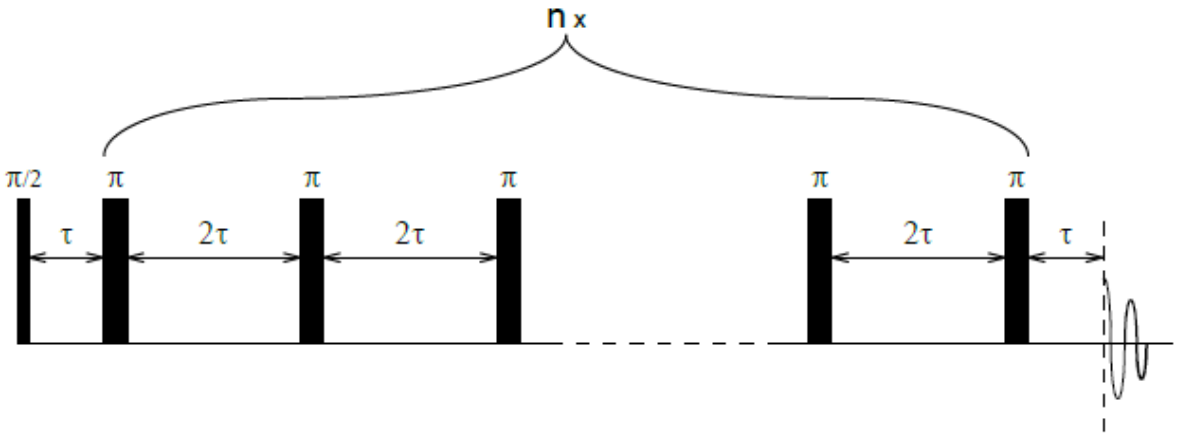
$$m(t') = m(0) \cdot \int P_{T_1}(T_1) \cdot \left(1 - 2e^{-\frac{t'}{T_1}}\right) dT_1 \tag{3.71}$$



Obr. 3.4 – Inversion recovery – pulsní sekvence pro měření T_1

K měření T_2 slouží pulsní sekvence CPMG (viz obr. 3.6). V porézních materiálech je CPMG ovlivněno přítomností gradientního pozadí g_s (vzhledem k typickým délkám τ lze považovat g_s za konstantní během experimentu). Z aplikace makroskopického přístup vychází pro magnetizaci během echa

$$m(2n\tau) = m(0) \cdot e^{-\frac{2n\tau}{T_2}} \cdot e^{-\frac{3n\tau}{\gamma g_s^2 \tau^2 D}} \tag{3.72}$$



Obr. 3.5 – CPMG – pulsní sekvence pro měření T_2

Podobně jako u Inversion Recovery lze popsat magnetizaci pomocí distribuční funkce T_2

$$m(2n\tau) = m(0) \cdot \int P(T_2) \cdot e^{-\frac{2n\tau}{T_2}} \cdot e^{-\frac{3n\tau}{\gamma g_S^2 \tau^2 D}} dT_2 \tag{3.73}$$

Specifikem aplikace NMR v porézních materiálech oproti většině jiných aplikací NMR je skutečnost, že velikost T_2 je závislá v přítomnosti významného gradientního pozadí závislá na délce použitých ech. To zároveň na jedné straně komplikuje vyhodnocení získaných hodnot T_2, na druhé straně to ovšem poskytuje praktický test přítomnosti gradientního pozadí.

Na mikroskopické úrovni narušuje koherentní precesní pohyb spinů řada různých procesů. V kapalině uvnitř pórů se uplatňují všechny procesy, které vyvolávají relaxaci ve volné kapalině. V případě jader s elektrickým kvadrupólovým momentem je zpravidla nejvýznamnějším relaxačním procesem elektrická kvadrupolární interakce. V případě ostatních je to dipól-dipólová interakce a v menší míře anizotropie chemického stínění (CSA). Označme pro další úvahy podélnou ($i = 1$) respektive příčnou ($i = 2$) relaxační dobu ve volné kapalině T_i^b.

Ve většině porézních materiálů přírodního původu (a některých syntetických) bývá výrazně urychlena relaxace v tenké vrstvě kapaliny přiléhající k rozhraní pórů (tloušťku značme l, $l \approx 1\,\mathrm{nm}$). Důvodem je přítomnost paramagnetických center v matrici pórů. Tento jev bude označován jako **povrchová relaxace**. Označme **povrchovou relaxační dobu** T_i^S relaxační dobu spinů ve vrstvě kapaliny, ve které dochází k povrchové relaxaci. Definujme relaxivitu

$$\rho_i = \frac{lS_V}{T_i^S} \tag{3.74}$$

kde $i = 1{,}2$ a ρ_1 resp. ρ_2 označuje podélnou respektive příčnou relaxivitu. Tato veličina je závislá pouze na složení matrice, proto je charakteristická pro daný typ porézního materiálu.

Označme velikost pórů d. Analogicky omezené difúzi rozlišit u relaxace 2 základní režimy

a) Režim **rychlé difúze** (v literatuře též **režim řízený relaxací**): $\frac{1}{T_i^S} \ll \frac{D_0}{d^2}$.

   V tomto režimu je difúze dostatečně rychlá, aby vyrovnávala rozdíly v magnetizaci uvnitř póru. Magnetizace relaxuje stejnoměrně v celém póru. Z teorie chemické výměny (případ rychlé výměny) plyne, že relaxační rychlost uvnitř póru (reciproká veličina k relaxační době) je váženým průměrem (přes objem) relaxačních rychlostí na rozhraní a ve volné kapalině. Vyjdeme-li z předpokladu, že objem povrchové vrstvy je dán součinem povrchu rozhraní a tloušťky vrstvy, dostáváme

$$\frac{1}{T_i} = \rho_i l S_V + (1 - l S_V)\frac{1}{T_i^b} \tag{3.75}$$

b) Režim **pomalé difúze** (v literatuře též **režim řízený difúzí**). $\frac{1}{T_i^S} \approx \frac{D_0}{d^2}$ nebo $\frac{1}{T_i^S} > \frac{D_0}{d^2}$. Výměna spinů mezi různými částmi póru je pomalá, proto je pokles magnetizace nestejnoměrný. Pozorujeme v póru širší distribuci relaxačních dob. Teoretický popis vyžaduje podobně jako omezená difúze v přechodovém režimu vyřešení Helmoltzovy rovnice s okrajovými podmínkami danými tvarem pórů (např. pomocí NORDIN (2009)), ale vzhledem k náročnosti této problematiky nebude při rozboru měřených výsledků tento výsledek využit.

Vzorec (61) poskytuje praktický návod, jak z distribuce relaxačních dob určit distribuci S_V jednotlivých pórů (která je odvislá od jejich velikosti). Tato technika se nazývá NMR-relaxometrie nebo NMR-porosimetrie. V praxi bývá obtížné absolutní určení relaxivity (vychází se ze srovnání s jinými metodami, např. rtuťovou porosimetrií) a situaci komplikuje započtení gradientního pozadí.

4. Použité materiály

V rámci diplomové práce byly zkoumány vzorky porézních systémů přináležející 4 různým typům:

I. Nekonsolidované vrstvy skleněných mikrokuliček vyplněné n-hexanem
II. Porézní tvarovky z α-Al_2O_3 s póry vyplněnými vodou resp. vodným roztokem LiCl
III. Tvarovky z porézního skla s póry vyplněnými vodou resp. vodným roztokem LiCl
IV. Tvarovky z geopolymeru s póry vyplněnými vodou

4.1 Matrice pórů

4.1.1 Skleněné mikrokuličky

Za účelem ověření metody bylo vyrobeno pět modelových porézních systémů, jejichž matrice byly tvořeny nekonsolidovanými vrstvami skleněných mikrokuliček dodávanými firmou GLASS SPHERE, s.r.o., Jablonec nad Nisou. Mikrokuličky byly vyrobené z bezolovnatého křišťálu s výrobcem udávaným složením min. 65 % SiO_2, 0,5 – 2,0 % Al_2O_3, max. 0,15 % Fe_2O_3, min. 2,5 % MgO, min. 8,0 % CaO, min. 14,0 % Na_2O, ostatní max. 2,0 %.

Rozsahy velikostí udávané výrobcem jsou uvedeny v tabulce 1. Výrobce garantuje, že minimálně 80 % mikrokuliček je v uvedeném rozsahu velikostí, maximálně 10 % je nad horní hranicí rozsahu a maximálně 20 % je pod spodní hranicí rozsahu. Snímky mikrokuliček pořízené pomocí optického mikroskopu přejaté z PEKSA (2009) jsou na obrázku 4.1 na další straně.

Obr. 4.1 – mikrokuličky z rozsahu 325-430 μm při 200-násobném zvětšení.

Číslo vzorku	Rozsah d_z v μm
1	100-200
2	70-110
3	1-50
4	325-430
5	200-300

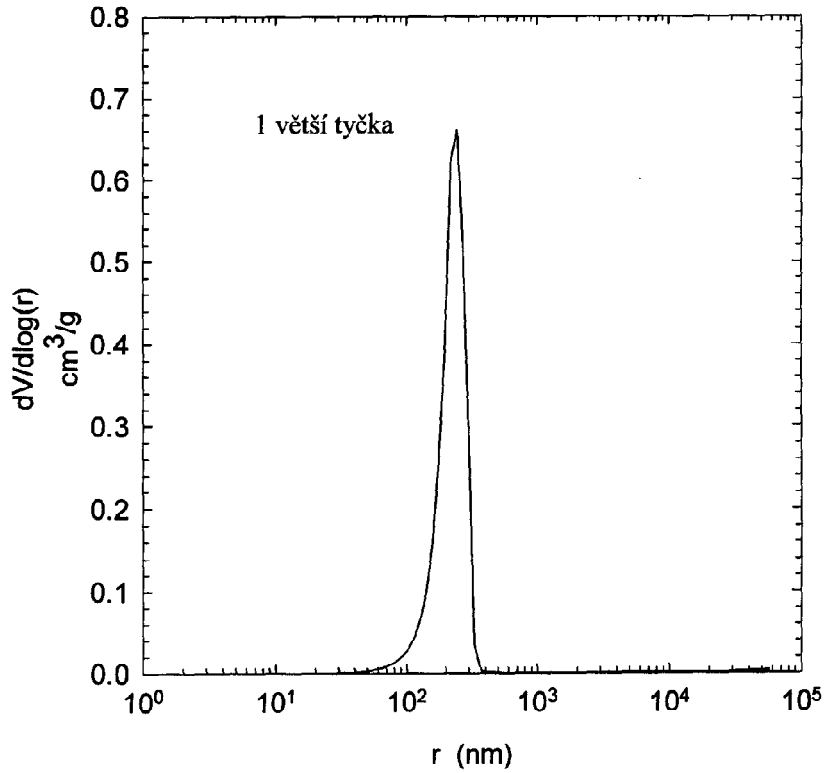
Tabulka 4.1 – rozsahy velikostí mikrokuliček

4.1.2 Porézní oxid hlinitý

Tyto tvarovky byly připravovány ve spolupráci s AV ČR. Původně neporézní α-Al_2O_3 byl rozemlet a vzniklá zrna byla sintrována do podoby válcových tvarovek o průměru 4,1 mm. Materiál byl analyzován měřením nasákavosti a pomocí rtuťové porosimetrie (obr. 4.2). Z nasákavosti byla stanovena porosita materiálu na 36 %. Rtuťová porosimetrie doložila makropóry v rozsahu velikostí cca 60 – 630 nm s maximálním diferenciálním přírůstkem objemu u pórů o průměru 500 nm. Ze rtuťové porosimetrie byl stanoven specifický povrch resp. specifický objem:

$S_m = 1{,}437\ \mathrm{m^2\ g^{-1}}$

$V_m = 0{,}1489\ \mathrm{cm^3\ g^{-1}}$

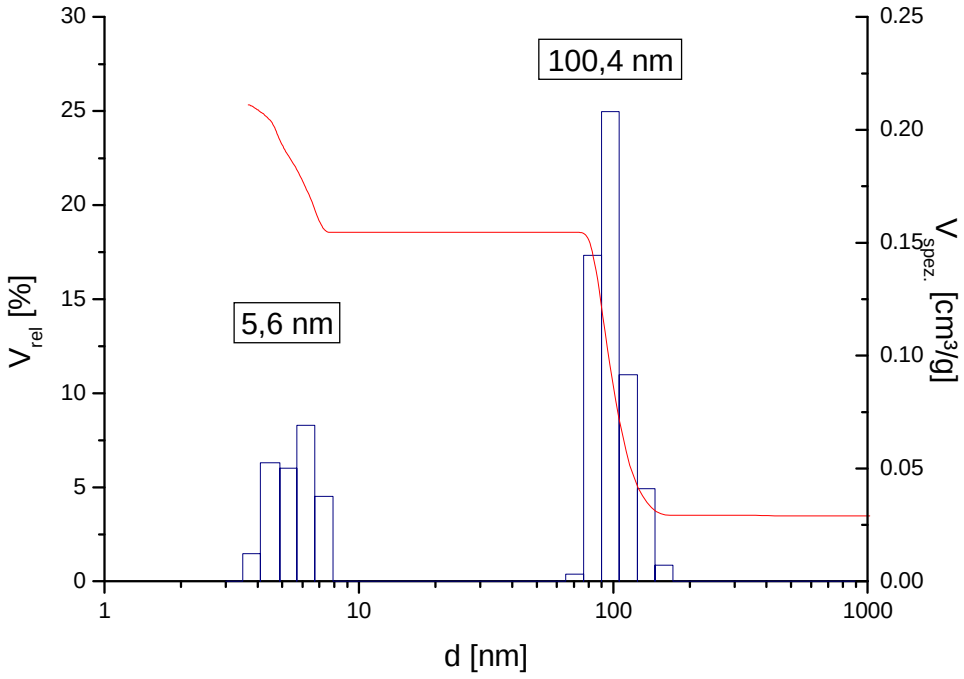


Obr. 4.2 – distribuce pórů v Al_2O_3 podle poloměru určená pomocí rtuťové porosimetrie

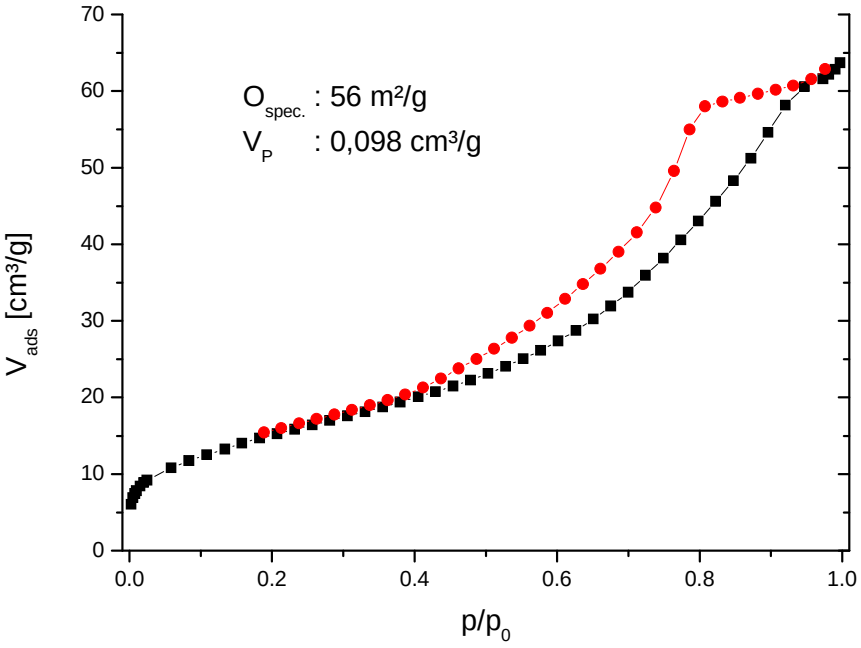
4.1.3 Porézní sklo

Jedná se o vzorky porézního skla syntetizované experimentálním postupem na Fakultě chemie a mineralogie University Lipsko pod vedením prof. Dirka Enkeho. Tam byly tyto vzorky také charakterizovány pomocí rtuťové porosimetrie (obr. 4.3) a adsorpce dusíku (obr. 4.4 a 4.5). Z výsledku rtuťové porosimetrie vyplývá přítomnost hierarchické porézní struktury zahrnující makropóry o průměrné velikosti 100,4 nm a mezopóry o průměrné velikosti 5,6 nm. Distribuce velikosti mezopórů byla detailněji určena pomocí dusíkové adsorpce. Z dusíkové adsorpce byl určen specifický povrch resp. specifický objem:

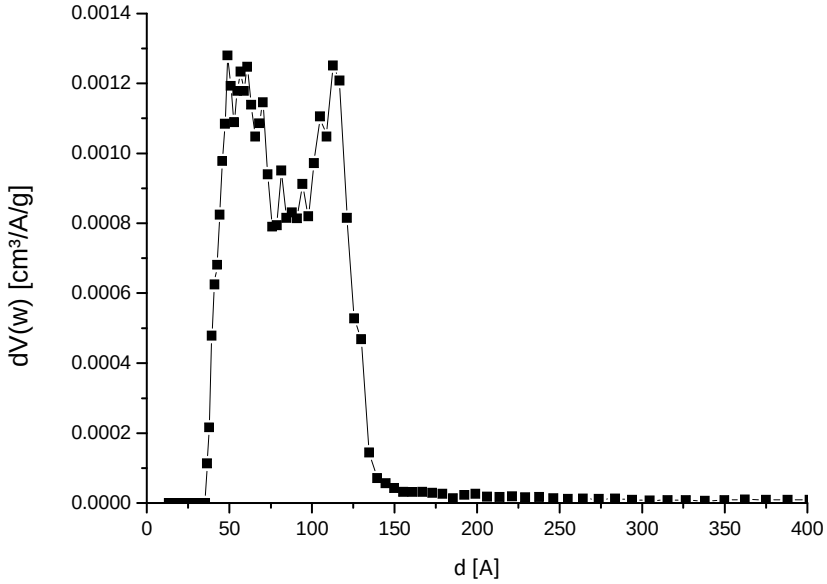
$S_m = 56\ \mathrm{m^2\ g^{-1}}$
$V_m = 0{,}098\ \mathrm{cm^3\ g^{-1}}$



Obr. 4.3 – objem pórů dané velikosti určený pomocí rtuťové porosimetrie



Obr 4.4 – isoterma adsorpce a desorpce dusíku při -196 °C pro vzorek porézního skla vyjádřená v cm^3 objemu dusíku za normálních podmínek na jednotku hmotnosti skla



Obr. 4.5 – objem mezopórů dané velikosti určený pomocí dusíkové adsorpce

4.1.4 Geopolymer

Geopolymery jsou amorfní materiály na bázi aluminosilikátů. Na mikroskopické úrovni jsou tvořeny nepravidelnou třírozměrnou sítí složenou z polymerních jednotek typu:

I. -Al-O-Si-O- (sialát)

II. -Si-O-Al-O-Si-O- (silaxosialát)

III. -Si-O-Si-O-Al-O-Si-O- (disilaxosialát)

Geopolymer použitý pro účely této práce byl vyroben smísením metakaolinu (43,5 % Al_2O_3 a 53,7 % SiO_2), vodního skla (31.95 % SiO_2, 17.73 % Na_2O, zbytek tvořen vodou), hydroxidu sodného a vody v hmotnostním poměru 10 : 12,2 : 1,1 : 0,7. Složení výchozích surovin je udáváno v hmotnostních procentech. Výsledná směs zpolymerizovala v plastových formách tvarově shodných se standartními kyvetami použitými pro měření. Póry byly charakterizovány prostřednictvím zbytkové vody v pórech.

Získaný materiál byl v rámci DĚDEČEK (2008) evakuován a analyzován pomocí dusíkové adsorpce. Ta ukázala přítomnost mezopórů o velikosti 8-12 nm,

nejvíce byly zastoupeny póry o velikost 10 nm. Z dusíkové adsorpce byl určen specifický povrch a specifický objem:

$S_m = 17{,}1\ \mathrm{m^2\ g^{-1}}$
$V_m = 0{,}089\ \mathrm{cm^3\ g^{-1}}$

Pomocí optické spektroskopie a MAS NMR spektroskopie prováděné na jádrech ^{29}Si a ^{27}Al bylo prokázáno v práci DĚDEČEK (2008), že vnitřní povrch je přístupný přes póry z vnějšku.

4.2 Kapalina v pórech

Všechny kapaliny použité pro přípravu vzorků měly standardní izotopické složení.

4.2.1 Hexan

Pod pojmem hexan bude v této práci rozuměn n-hexan, tedy nerozvětvený alkan sumárního vzorce C_6H_{14}. Bod tání hexanu při atmosférickém tlaku je -95 °C a bod varu je 65 °C. Za normálních podmínek je n-hexan čirá kapalina. Tenze par hexanu podle WOLFF (1995) je při teplotě 25 °C rovna 20 kPa. Chemické posuny ^{1}H jader v CH_3- skupinách hexanu jsou 0,9 ppm, ve skupinách -CH_2- mají hodnotu 1,3 ppm.

4.2.2 Voda

Molární hmotnost vody je 18,02 g mol^{-1}. Za normálních podmínek má voda hustotu 0,9970 g cm^{-3} a dynamickou viskozitu 0,889 cP = 0,889 g m^{-1} s^{-1}. Tlak nasycených par při 25 °C je 3 128 Pa. Samodifúzní koeficient vody měřený pro jádra ^{1}H je $2{,}3 \cdot 10^{-9}$ m^2 s^{-1} při 25 °C. Pro přípravu vzorků byla použita destilovaná voda.

4.2.3 Vodný roztok LiCl

LiCl je za normálních podmínek bílá krystalická hygroskopická látka. Má molární hmotnost 42,394 g mol^{-1}. Rozpustnost LiCl ve vodě je 0,832 g cm^{-3} = 19,64 mol kg^{-1}.

5. Experimentální metody

Vzorky mikrokuliček byly připravovány v laboratoři Ústavu fyzikální chemie AV ČR. Tamtéž byl syntetizován použitý porézní Al_2O_3 a geopolymer, výroba vzorků z těchto látek pro spektroskopii NMR proběhla na Universität Leipzig podle metodiky používané v tamních laboratořích.

Měření samodifúzních koeficientů na vzorcích mikrokuliček proběhla z velké části (s výjimkou kontrolního měření) v laboratořích KFNT MFF UK. Experimenty na ostatních vzorcích byly provedeny v laboratořích Fakultät für Physik und Geowissenschaften Universität Leipzig. Detaily provedení a rozdíly v metodice obou laboratoří budou zevrubně popsány v této kapitole.

Pro verifikaci výsledků měření z mikrokuliček byly provedeny ve spolupráci s FÚ UK Monte Carlo simulace. Na spektrometru Bruker Avance 500 byl dále testován případný mechanický účinek pulsních gradientů na uspořádání mikrokuliček.

5.1 Příprava vzorků

Metodika přípravy vzorků konsolidovaných porézních materiálů se mírně odlišuje od přípravy vzorku nekonsolidovaných. Měření samodifúzního koeficientu kapaliny v pórech vyžaduje, aby vzorek neobsahoval volnou kapalinu mezi stěnami kyvety a vzorkem porézního materiálu. Proto měly matrice porézních materiálů vyrobené pro účely této práce tvar válce s průměrem nepatrně menším než vnitřní průměr kyvet používaných pro NMR spektroskopii. Matrice byla naplněna kapalinou, po té zvnějšku osušena a vložena do (suché) kyvety. Aby nedocházelo k vysychání vzorku, byly kyvety zataveny.

Při naplnění kyvety nekonsolidovanou vrstvou sypkého materiálu nevzniká mezera mezi stěnami kyvety a matricí pórů. Aby byly strukturní parametry z NMR měření přenositelné na aplikace daného sypkého materiálu v chemických reaktorech, je nezbytné potlačit vliv krajových efektů na uspořádání částic materiálu. Pro inženýrské aplikace se považuje za dostačující splnění podmínky

$$d_k \geq 10 d_z \tag{2.1}$$

Kde d_k označuje průměr kyvety a d_z největší rozměr použitých zrn.

5.1.1 Příprava vzorků mikrokuliček

Mikrokuličky určené pro přípravu vzorků byly vloženy do standardní NMR kyvety S-5-500-7 značky NORELL. Výrobcem určeny vnitřní průměr 4,20 ± 0,03 mm splňuje požadavek na vyloučení krajových efektů. Výška sloupce kuliček dosahovala u všech vzorků (3,0 ± 0,5) cm. Po vložení mikrokuliček byly kyvety připojeny na vakuovou aparaturu a evakuovány. Čerpání vzduchu probíhalo po dobu 2 hodin při teplotách 205-215 °C.

Hexan určený k vyplnění dutin mezi kuličkami byl podchlazen na -78 °C a po dobu 5 minut vystaven vakuu, aby se zbavil nežádoucích příměsí ze vzduchu. Následně byl předestilován do kyvety s mikrokuličkami podchlazené na -78 °C. Na závěr byly kyvety zataveny.

5.1.2 Příprava vzorků porézních tvarovek Al_2O_3 a porézního skla

Výchozí materiál ve formě byl rozřezán na části o délce 8 mm. Jednotlivé části byly částečně ponořeny do vodných roztoků LiCl vybrané koncentrace a evakuovány po dobu 1 hodiny pomocí vodokružní vakuové pumpy. Po skončení evakuace byly vzorky osušeny a vloženy do kyvet. Kyvety byly následně zataveny. Zbývající roztok, který nepronikl do pórů, byl odebrán pro určení koncentrace LiCl měřením samodifúzního koeficientu vody.

5.1.3 Příprava vzorků geopolymeru

Tekutý geopolymer byl vložen do plastové formy, kde zpolymerizoval. Po polymeraci byl vložen do kyvet S-5-500-7 značky NORELL a utěsněn.

5.2 Měření samodifúzních koeficientů pomocí spektrometru Bruker Avance 500

Prvním z měřících zařízení byl NMR spektrometr Bruker Avance DRX 500. Jedná se o standardní komerčně dostupný NMR spektrometr bez zvláštních úprav. Měření byla prováděna se standardními sondami TBI a TBO, pro něž je vhodný výše uvedený typ kyvet o vnějším/vnitřním průměru 5/4,2 mm. Samodifúzní koeficient n-hexanu byl určován sledováním jader ^{1}H. Zařízení Bruker Avance 500 pracuje se statickým magnetickým polem 11,7 T, ve kterém tato jádra precedují s frekvencí 500,13 MHz. Sondy TBI a TBO jsou schopné generovat gradientní magnetická pole s maximální hodnotou gradientu o velikosti 0,5 T m^{-1}. Přesná hodnota gradientu pro každou sadu experimentů byla určena kalibrací na samodifúzní koeficient deuterované vody při 25 °C (= 1,872 · 10^{-9} m^2 s^{-1}) za pomoci kalibračního vzorku složeného z 1% H_2O a 99% D_2O. Všechna měření byla prováděna při teplotě 25 °C (kontrolované teplotní jednotkou BVT 2000). Detekována byla spektra o šířce 10 kHz.

Měření byla prováděna pomocí zjednodušené verze 13-intervalové sekvence, s $\delta_1 = 0$. Použité gradientní pulsy měly délku $\delta = 1\,\mathrm{ms}$ a sinový průběh. Byla použita echa délky $\tau = 1{,}1\,\mathrm{ms}$. Při každém měření samodifúzního koeficientu bylo použito 32 různých hodnot velikosti gradientu pohybujících se od 2 % do 100 % maximální hodnoty dané sondou. Mezi 2 scany byly udržovány časové rozestupy 20 s, aby vzorek relaxoval do tepelné rovnováhy.

Získaný signál byl fourierovsky transformován a převeden na spektrum. Spektrum bylo standardně sfázováno a pro určení magnetizace byla vypočtena integrální hodnota reálné části (které byl přisouzen význam $S(g)$). Změřené průběhy $E(g)$ se jevily gaussovské, proto byl jejich průběh fitován vzorcem (3.69). Pro odhad chyby bylo ke každému průběhu $S(g)$ vygenerováno 100 sad umělých dat se stejným

rozptylem od očekávaného průběhu funkčních hodnot. Směrodatná odchylka hodnot samodifúzního koeficientu získaných fitováním umělých dat byla považován za nejistotu fitování reálných dat.

5.3 Měření samodifúzních koeficientů pomocí spektrometru FEGRIS NT

Zařízení FEGRIS NT je NMR spektrometr na pracovišti Universität Leipzig. Jedná se o zařízení zkonstruované na tomto pracovišti, popis jeho vlastností např. zde STALLMACH (2007), podrobněji GALVOSAS (2003). K měření byla použita sonda č. 4. Samodifúzní koeficient n-hexanu byl určován sledováním jader ^{1}H. Zařízení Fegris NT pracuje se statickým magnetickým polem cca 2,9 T, ve kterém tato jádra precedují s Larmorovou frekvencí 125 MHz. Použitá sonda umožňuje generovat gradienty o velikosti až 35 T m^{-1}. Přesná hodnota byla opět určena kalibrací na samodifúzní koeficient vody při 25 °C. Všechna měření byla prováděna při teplotě 25 °C (měřeno pomocí termočlánku zabudovaného ve spektrometru).

Charakterizace každého vzorku byla zahájena měřením relaxačních dob T_1 a T_2. Relaxační doba T_2 byla změřena pomocí sekvence CPMG pro různé délky echa τ. V případě významného poklesu hodnot T_2 v závislosti na rostoucím τ byla použita pro měření 13-intervalová pulsní sekvence, v opačném případě Stejskalova-Tannerova pulsní sekvence. Mezi 2 scany byly udržovány časové rozestupy převyšující pětinásobek doby T_1. Časový průběh gradientních pulsů je popsán v GALVOSAS (2003). Přesná hodnota A_{p^2} byla určena pomocí software náležejícího k zařízení. Pro vyhodnocování závislostí D_{app} na pozorovacím čase byla za pozorovací čas považována přímo velikost Δ v pulsních sekvencích. Použité pulsní sekvence a typické nastavení τ, δ_1, δ resp. Δ shrnuje tabulka 1 (uvedené hodnoty Δ se týkají pouze těch případů měření, kdy nebyla určována závislost $D_{app}(\Delta)$). Použité velikosti gradientu magnetického pole byly rovnoměrně rozloženy v takovém rozsahu, aby byl zachován poměr mezi $E(g_{min}):E(g_{max})$ v rozsahu 3:1 až 20:1 a zároveň bylo možno signál při měření $E(g_{min})$ digitalizovat.

Vzorek	Sekvence	δ [ms]	δ_1 [ms]	Δ [ms]	τ [ms]
Mikrokuličky	13-int	0,5	0,35	3	1,2
Al_2O_3	13-int	0,5	0,5	10	1,5
Porézní sklo	S-T	0,5	0,1	10	10
Geopolymer	S-T	0,3	0,1	0,75	0,75

Tabulka 5.2 – použité pulsní sekvence a jejich parametry

FEGRIS NT aplikuje během akvizice signálu tzv. čtecí gradient (o velikosti 0,077 T m^{-1}), který činí frekvenci precese závislou na souřadnici *z*. Role $S(g)$ ze vzorce (3.17) resp. jemu analogickému byla přisouzena maximální změřené hodnotě amplitudy signálu během echa (s výjimkou vzorků mikrokuliček a geopolymeru, viz dále). Radiofrekvenční cívka zařízení FEGRIS NT je schopna sklápět magnetizaci i v těch částech vzorku, kde už průběh pulsního gradientního magnetického pole není lineární. Tyto oblasti přispívaly k měření signálem, jehož útlum nebyl závislý na difúzi (nebo byl závislý pouze slabě). Proto byly všechny vzorky zkráceny na délku cca 8 mm. Zatavený vzorek mikrokuliček nebylo možno zkrátit, proto byl záznam echa fourierovsky transformován, aby byla získána informace o poloze a role $S(g)$ byla přisouzena integrální intenzitě z té části spektra, která odpovídala oblasti -5,95 mm až 4,76 mm vůči definované nulové hodnotě souřadnice *z*. Ta byla zvolena tak, aby odpovídala frekvenci RF pulsu.

Získané závislosti $S(g)$ byly fitovány simplexovou metodou pomocí programu Origin 7.0. Relativní nejistota změřených samodifúzních koeficientů byla odhadnuta na 5%.

Relaxační doby jader ^{1}H uvnitř geopolymeru na zařízení FEGRIS NT byly velice krátké ($T_1 = 7{,}3$ ms, $T_2 < 0{,}5$ ms). Příliš krátká relaxační doba T_2 znemožnila použití 13-intervalové pulsní sekvence. Pro měření Stejskalovou-Tannerovou sekvencí bylo použito nastavení $\tau = 0{,}75$ ms a $\delta = 0{,}3$ ms. Každý změřený bod závislosti $E(g)$ byl určen koherentním sečtením 8192 nezávislých scanů vzorku. Při vyhodnocování difúzního koeficientu byl uvažován pouze příspěvek signálu z oblasti -11,9 mm až +11,9 mm vůči nulové hodnotě souřadnice *z*. Pro kontrolní zobrazení

vzorku byl použit 1 RF puls následovaný detekcí, během které byl aplikován čtecí gradient o velikosti 0,077 T m^{-1}.

5.4 Numerické simulace metodou Monte Carlo

Program vytvořený ve spolupráci Fyzikálním Ústavem UK simuloval náhodný pohyb difundující molekuly v hexagonálním těsném uspořádání koulí jednotného průměru d_a. Na začátku každého cyklu simulace byla difundující molekula umístěna náhodně do sférické oblasti o poloměru $25\,d_a$ soustředné s jednou z koulí. Následně bylo provedeno 50 000 časových kroků simulace. Program v každém časovém kroku (o délce t_a) simulace vygeneroval náhodný směr a pokud to bylo možné, posunul difundující molekulu tímto směrem o $0{,}01\,d_a$. Pokud byl přesun znemožněn přítomností koule, nebyl vykonán, ale časový krok byl přesto započítán. Po 5 krocích byla ukládána průměrná hodnota velikosti kvadrátu přemístění oproti počáteční poloze a rozptyl této veličiny.

Provedením 242 001 cyklu bez přítomnosti koulí byla stanovena hodnota samodifúzního koeficientu volné kapaliny $D_0 = (1{,}65787 \pm 0{,}00003) \cdot 10^{-5} d_a^2\, t_a^{-1}$. Při simulaci difúze mezi koulemi bylo provedeno 862 002 cyklů. Nejistota určení zdánlivých samodifúzních koeficientů v tomto případě nepřekročila $3{,}5 \cdot 10^{-8} d_a^2\, t_a^{-1}$.

5.5 Testování mechanického účinku pulsních gradientů na uspořádání mikrokuliček

Pro posouzení vlivu gradientních pulsů na uspořádání kuliček byly do kyvety používané pro měření vloženy 2 vrstvy barevných kuliček. Kuličky byly zality n-hexanem, vloženy do spektrometru a vystaveny gradientním pulsům. Průběh pokusu byl fotografován fotoaparátem Nikon D3000 (rozlišení 10.2 MPix, objektiv: ohnisková vzdálenost 18-55 mm, minimální zaostřovací vzdálenost 28 cm). Pro kontrolu byl vzorek před aplikací pulsů jednou vložen a vyjmut, aby byl vyloučen vliv spouštění pneumatickým výtahem.

Pokus byl opakován 2x. Při prvním experimentu byly ve vrchní vrstvě modré kuličky o výrobcem udávaném průměru 1,0-1,3 mm, spodní vrstva byla tvořena stříbrnými kuličkami o výrobcem udávaném průměru 0,8-1,0 mm. Při druhém experimentu byla svrchní vrstva tvořena modrými kuličkami o výrobcem udávaném průměru 0,1-0,7 mm a spodní vrstva žlutými kuličkami o výrobcem udávaném průměru 1,0-1,3 mm.

Každé měření závislosti zdánlivého samodifúzního koeficientu obsahovalo 40-60 dílčích měření samodifúzního koeficientu, každé vyžadovalo určení amplitudy signálu pro 32 různých hodnot použitých pulsních gradientů (lineárně rostoucích). Měření bylo provedeno na 2 scany. 13-intervalová pulsní sekvence obsahuje 4 gradientní pulsy pro měření difúze, tj. v úhrnu bylo na vzorek pro změření jedné závislosti aplikováno maximálně 15 360 gradientních pulsů.

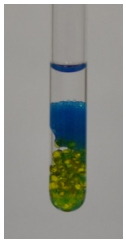
Pro testování vlivu gradientních pulsů na uspořádání kuliček byla na vzorek 4096x aplikována 13-intervalová pulsní sekvence, tj. celkem 16 384 pulsů (s maximální možnou amplitudou danou cívkami).

Pozorování neprokázalo žádný relevantní vliv gradientních pulsů na uspořádání kuliček (fotografická dokumentace je na obr. 5.1 na další straně).

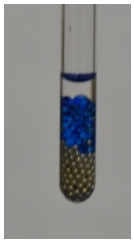
Experiment č. 1. – Kuličky po vsypání do kyvety

Experiment č. 2 – Kuličky po vsypání do kyvety

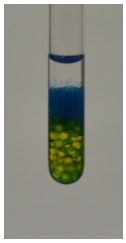
Experiment č. 1 – Po zalití n-hexanem



Experiment č. 2 – Po zalití n-hexanem

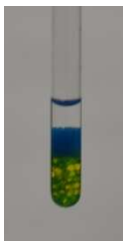


Experiment č.1 – Po pokusném vložení a vyjmutí do spektrometru pomocí pneumatického výtahu



Experiment č.2 – Po pokusném vložení a vyjmutí do spektrometru pomocí pneumatického výtahu

Experiment č.1 – Po aplikaci gradientních pulsů



Experiment č.2 – Po aplikaci gradientních pulsů

Obr. 4.1 – Mikrokuličky při testování mechanického účinku gradientních pulsů

6. Výsledky a diskuse

6.1 Lože skleněných mikrokuliček vyplněné hexanem

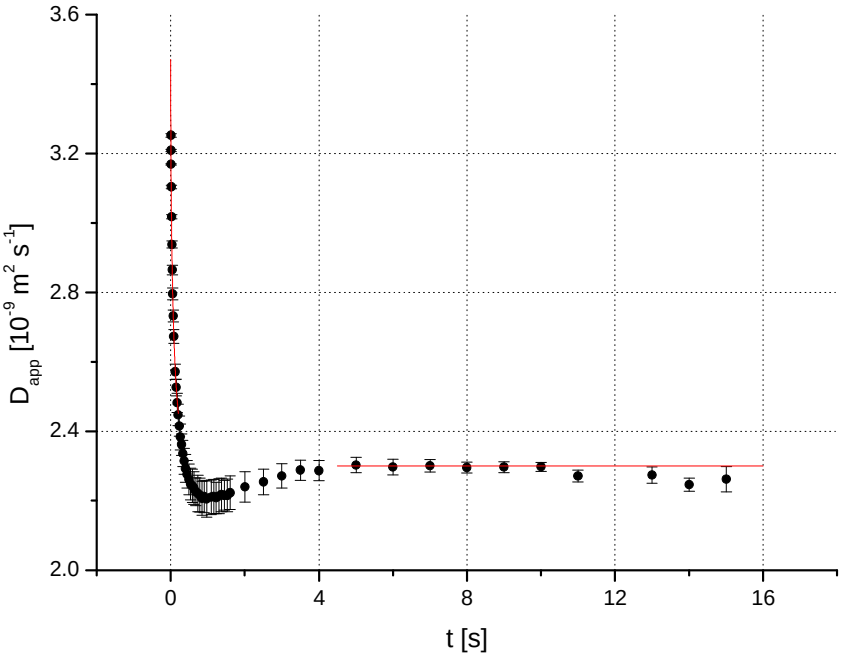
V rámci diplomové práce byly proměřeny závislosti zdánlivého samodifúzního koeficientu hexanu na pozorovacím čase uvnitř lože skleněných kuliček. Postupně byla změřena difúze v 5 vzorcích, obsahujících kuličky různé velikosti. Fitováním závěrečné části závislosti byly určeny hodnoty tortuosity τ, fitováním úvodních částí závislosti byly určeny hodnoty poměru povrch-objem S_V, ze kterých byly vypočteny porosity.

6.1.1 Závislosti zdánlivého samodifúzního koeficientu na pozorovacím čase

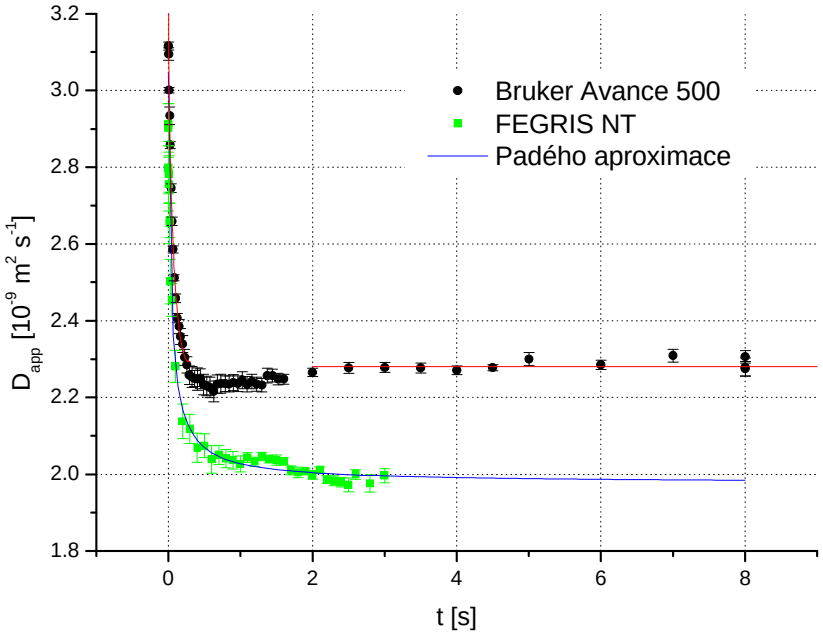
Níže uvedené samodifúzní koeficienty jsou získány z představy gaussovské distribuce fází (a tedy gaussovské závislosti změřeného signálu na velikosti pulzního gradientu). Tam, kde tato představa kvůli difrakčním efektům nebyla oprávněná, se odchylka projevila větší nejistotou fitování. Padého aproximace (obecně klesající funkce) byla použita jen v těch případech (vzorky 2, 4 a 5), kdy závislost neobsahovala statisticky významné globální minimum. Jako pozorovací čas v případě 13-intervalové pulsní sekvence bylo uvažováno:

$$t = \Delta - \frac{1}{2}\tau - \frac{1}{8}\delta \tag{5.2}$$

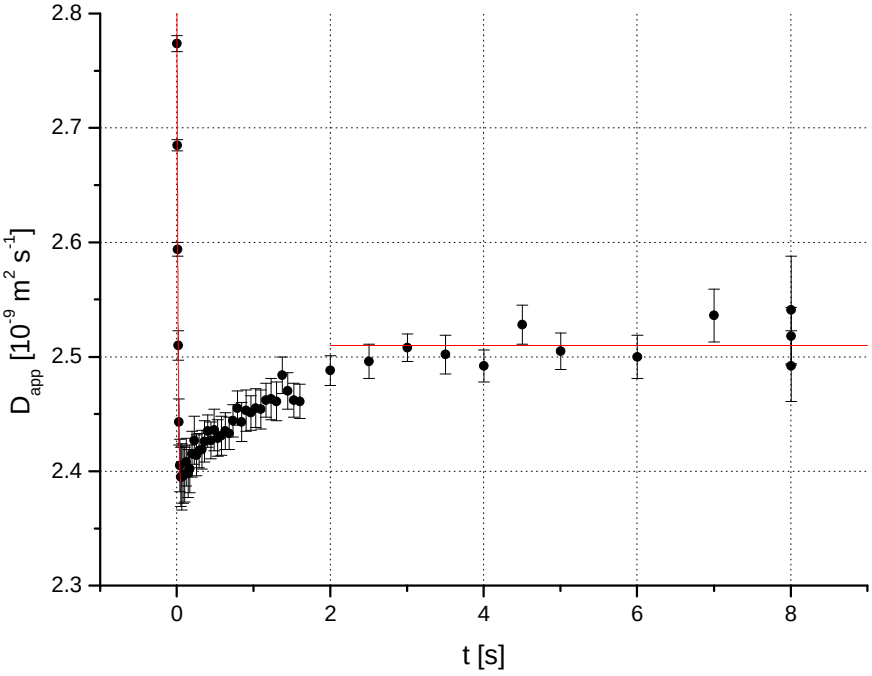
Výsledky pro jednotlivé vzorky jsou na obr. 6.1 až 6.5.



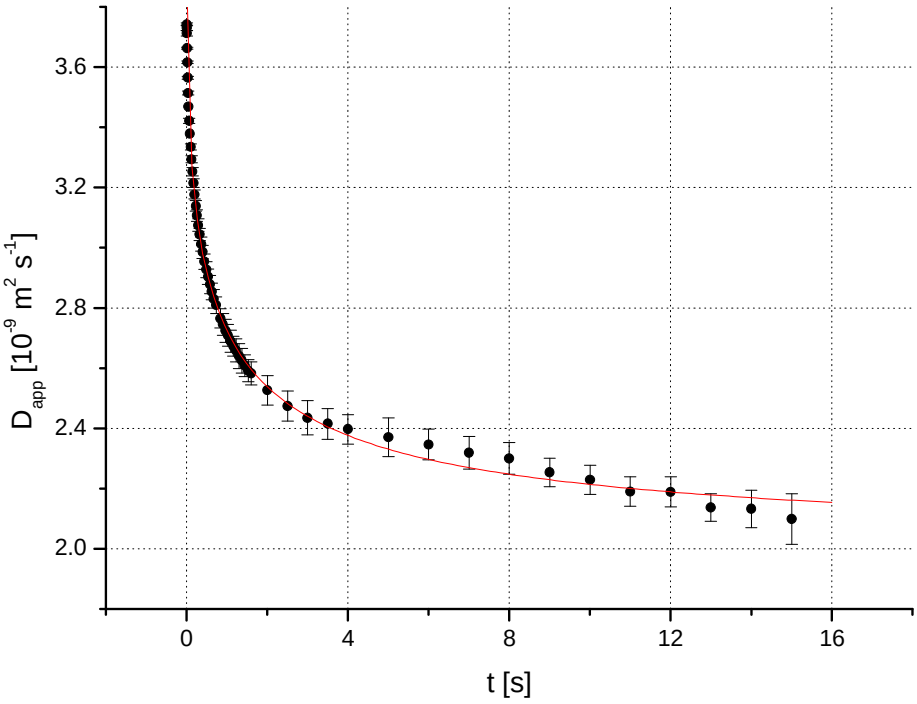
Obr. 6.1 – závislost zdánlivého samodifúzního koeficientu n-hexanu ve vzorku 1 na pozorovacím čase (skleněné mikrokuličky s průměrem 100-200 μm), na zařízení Bruker Avance 500



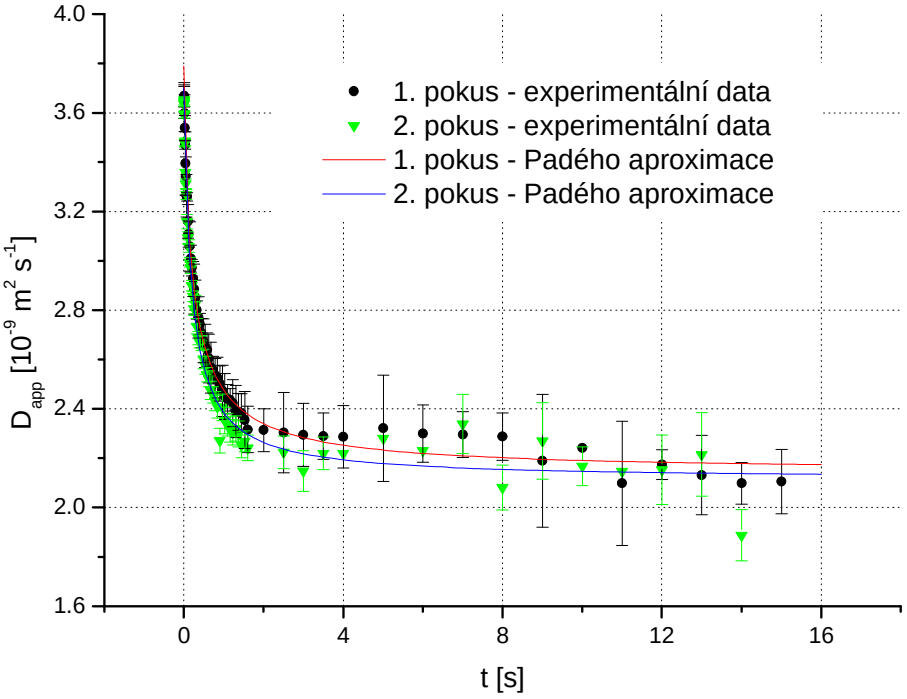
Obr. 6.2 – závislost zdánlivého samodifúzního koeficientu n-hexanu ve vzorku 2 na pozorovacím čase (skleněné mikrokuličky s průměrem 70-110 μm). Měření byla provedena na spektrometrech Bruker Avance a FEGRIS NT



Obr. 6.3 – závislost zdánlivého samodifúzního koeficientu n-hexanu ve vzorku 3 na pozorovacím čase (skleněné mikrokuličky s průměrem 1-50 μm).



Obr. 6.4 – závislost zdánlivého samodifúzního koeficientu n-hexanu ve vzorku 4 na pozorovacím čase (skleněné mikrokuličky s průměrem 325-430 μm).



Obr. 6.5 – závislost zdánlivého samodifúzního koeficientu n-hexanu ve vzorku 5 na pozorovacím čase (skleněné mikrokuličky s průměrem 200-300 μm). Měření proběhlo na zařízení Bruker Avance a bylo 2. opakováno (ověření reprodukovatelnosti)

Jak je vidět z obr. 6.5, samotné měření na jednom spektrometru je dobře reprodukovatelné. Z obr. 6.2 by se mohl jevit diskutabilní rozdíl mezi výsledky z různých spektrometrů. Tento rozdíl je částečně důsledkem odlišného uspořádání kuliček (to se nepochybně částečně změnilo při převozu) a různého rozsahu citlivosti cívek pro RF pulsy. Hlavní příčinou je potlačení vlivu difúzních difrakcí (viz kapitola 6.1.7) v důsledku omezení maximálních hodnot aplikovaného gradientu

6.1.2 Výpočet poměru povrch-objem

Vzhledem ke skutečnosti, že difrakční efekty se projevovaly při delších pozorovacích časech, byl pro určování S_V použit vztah (2.33). Samodifúzní koeficient volné kapaliny byl ve všech případech použit jako volný parametr. Srovnání s nezávislým měřením ve volné kapalině ($D_0 = (3{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-9}\ \mathrm{m^2\ s^{-1}}$) pro posouzení kvality fitu je v tabulce 6.1.

Číslo vzorku	Průměr mikrokuliček [μm]	Odhad D_0 z fitu [10^{-9} m^2 s^{-1}]	S_V [10^3 m^{-1}]
1	100-200	3,44	64 ± 1
2	70-110	3,41	82 ± 4
2 – měřeno na FEGRIS NT	70-110	3,01	70 ± 4
3	1-50	3,49	129 ± 6
4	325-430	3,84	29,0 ± 0,2
5 – 1. pokus	200-300	3,82	38,2 ± 0,4
5 – 2. Pokus	200-300	3,82	41,1 ± 0,8

Tabulka 6.1 – výsledky fitování závislosti D_{app} pro krátké pozorovací časy

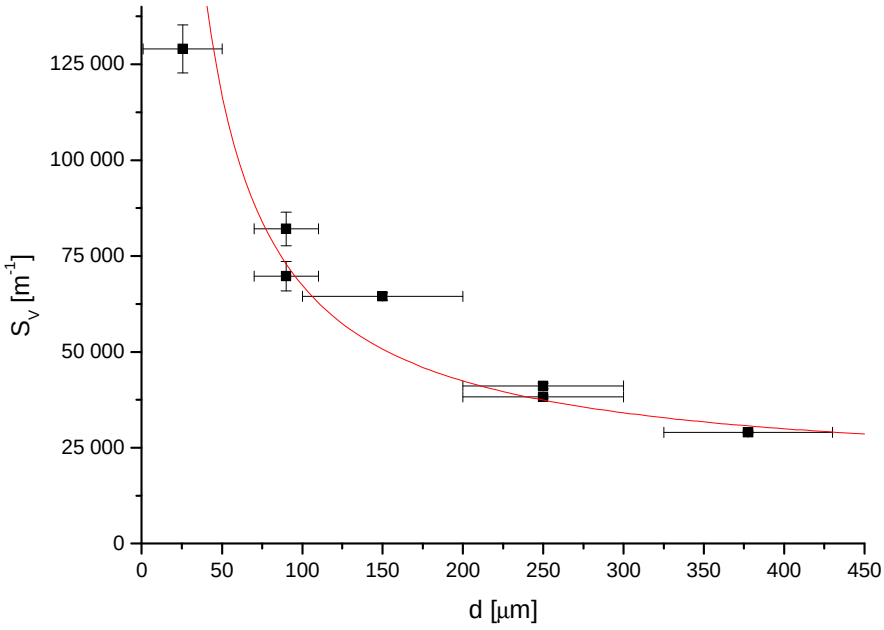
Vycházejíce z představy, že jednotlivé soubory mikrokuliček jsou si podobné (podobnost ve smyslu eukleidovské geometrie), proložme určené hodnoty S_V pro různé velikosti kuliček hyperbolou (viz obr 6.6) tvaru

$$S_V = p + \frac{q}{d} \tag{5.2c}$$

Fitováním obdržíme následující hodnoty

$p = (17\,500 \pm 500)\ \mathrm{m^{-1}}$

$q = 5{,}0 \pm 0{,}1$



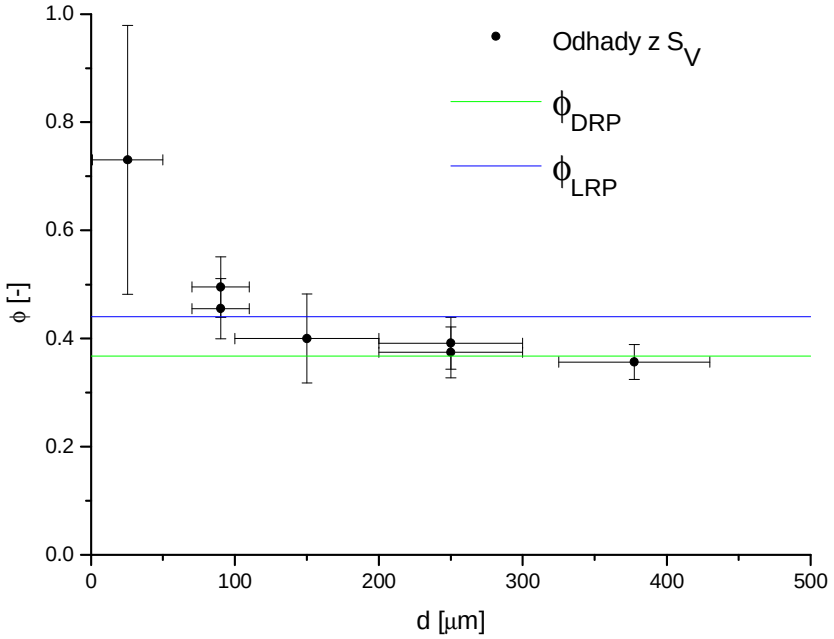
Obr. 6.6 – poměr mezi povrchem a objemem pórů v ložích skleněných mikrokuliček daného průměru. V rozporu s obvyklou konvencí nejsou chybové úsečky ve směru osy *x* použity k udání směrodatné odchylky průměru, ale distribuce průměrů kuliček udaného výrobcem. Chybové úsečky ve směru osy *y* mají klasický význam.

V literatuře se zpravidla neuvádí poměr S_V, proto bylo nutné tuto veličinu přepočítat na jí odpovídající hodnotu porosity. Použitý přístup pro odhad porosity je korektně odvozen pouze pro lože kuliček stejné velikosti, v případě daného rozsahu velikostí umožňuje odhadnout pouze rozsah možných hodnot porosity. Pokud by byla známa distribuce velikostí kuliček, bylo by možné nahradit stávající odhad komplexnějším modelem. Distribuce by nicméně musela být určena pro různé části vzorku zvlášť, neboť lze předpokládat, že ve vzorcích se uplatnil ve fyzice sypkých látek známý **efekt paraořechu**, tedy dobře zdokumentovaná skutečnost (např. MÖBIUS (2001)), že při setřásání sypkých látek stoupají větší částice vzhůru a menší se hromadí u dna nádoby. Takové měření by bylo možno provést např. pomocí metodiky použité v HEJTMÁNEK (2009). Změření zdánlivých samodifúzních koeficientů z různých částí vzorku by bylo možné kombinací stávající metodiky s technikami NMR-zobrazování, uvažovaný postup nebyl zvolen kvůli větší časové náročnosti.

6.1.3 Výpočet porosity

Pro odhad porosity byly hodnoty S_V dosazeny do vzorce (2.4). Za průměr kuliček byly dosazeny mezní hodnoty průměrů udávané výrobcem. V obr. 6.7 jsou uváděny vždy střední hodnoty získané průměrování hodnot porosity vypočtených z dolní resp. horní meze průměru kuliček.

Získané hodnoty porosity byly porovnávány s porositou nejtěsnějšího náhodného uspořádání koulí $\phi_{DRP} = 36{,}3$ % podle SCOTT (1969) a nejvolnějšího náhodného uspořádání koulí $\phi_{LRP} = 44$ % podle CLARK (1991). Uvedené hodnoty jsou relevantní pro koule stejné velikosti, porosita lože koulí s danou distribucí velikostí není známa.



Obr. 6.7 – odhadovaná porosita pro různé průměry kuliček ve vzorku. Chybové úsečky udávají rozsahy odpovídajícím rozsahům velikosti udávaným výrobcem, nikoli standardním nejistotám těchto veličin.

Změřené výsledky naznačují, že určování S_V u menších kuliček selhává. Odhady D_0 z fitů se ve vzorcích 1 a 2 se výrazně odlišují od hodnoty změřené ve volné kapalině a spočtené hodnoty porosity signifikantně překračují porositu nejvolnějšího náhodného uspořádání koulí stejné velikosti. Uvažme vztah pro

zdánlivý samodifúzní koeficient v limitě krátkého času včetně členu lineárního v $D_0 t$, jak je uveden v MITRA (1993) (srovnej se vztahem 2.33)

$$\frac{D_{app}(t)}{D_0} = 1 - \frac{4\sqrt{D_0 t}}{9\sqrt{\pi}} \cdot S_V - \frac{D_0 t}{12} \cdot \langle \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \rangle \cdot S_V + \frac{\rho D_0 t}{6} \cdot S_V + O\left((D_0 t)^{\frac{3}{2}}\right) \quad (5.2c)$$

kde ρ označuje povrchovou relaxivitu a r_1 resp. r_2 poloměry křivosti stěny póru, $\langle \quad \rangle$ označuje středování přes povrch rozhraní pórů a matrice.

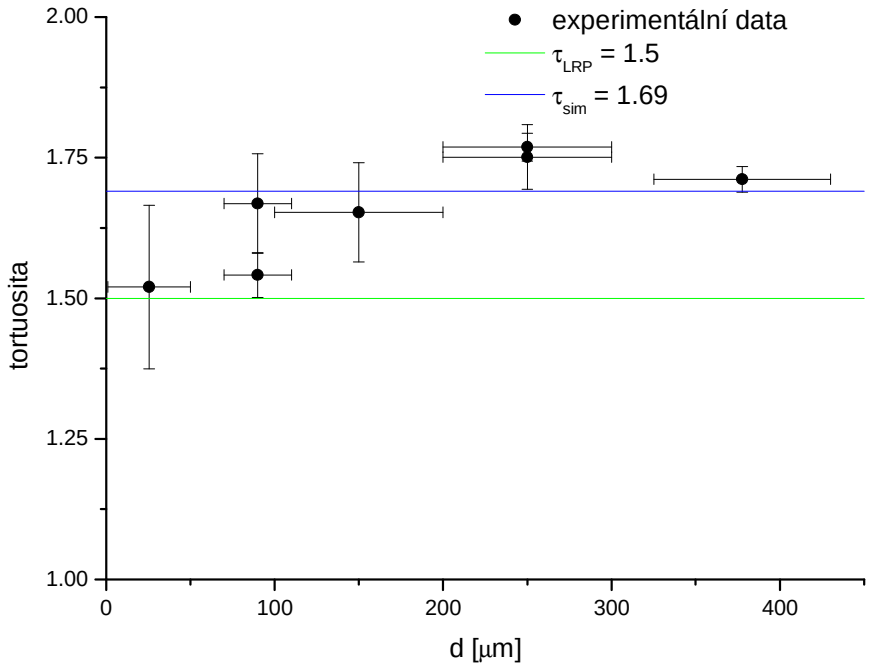
Hodnotu relaxivity lze vzhledem k podobným hodnotám T_1 uvnitř lože skleněných kuliček a ve volné kapalině považovat za zanedbatelnou. Ze vzorce je nicméně evidentní, že malé poloměry křivosti stěn pórů znemožňují popsat úvodní část závislosti $D_{app}(t)$ pouze pomocí členu obsahujícího $\sqrt{D_0 t}$. Poloměr křivosti stěn pórů v loži mikrokuliček je nutně úměrný poloměru samotných kuliček. V případě velmi malých kuliček proto musí měření selhat (resp. není dosažitelná limita krátkého času). To je konzistentní se skutečností, že hodnoty D_0 odhadované z fitu se pro malé velikosti kuliček silně liší od hodnoty samodifúzního koeficientu volné kapaliny.

Tento závěr ukazuje na závažný nedostatek samotné metody určování S_V v případě příliš malých pórů (odhadněme hranici na 50 μm). Jako přirozená alternativa k měření samodifúzních koeficientů se nabízí měření relaxační doby popsané v kapitole 3.11 nebo detailněji např. v WATSON (1997) a STALLMACH (2007).

6.1.4 Výpočet tortuosity

Pokud to bylo možné, byla pro výpočet tortuosity použita Padého aproximace (největší kuličky tj. vzorky 4 a 5, a měření vzorku 2 na zařízení FEGRIS NT). V ostatních případech (vzorky 1-3 tj. menší kuličky) byl průměr 10 hodnot zdánlivých samodifúzních koeficientů zjištěných pro nevyšší pozorovací časy považován za hodnotu D_{app} v limitě nekonečně dlouhého času. Experimentální data jsou zakreslena na obr. 6.8 a porovnána s výsledkem numerické simulace $\tau = 1{,}68$ (viz kapitola 6.1.6) a tortuositou nejvolnějšího uspořádání koulí $\tau_{LRP} = 1{,}5$ stejné

velikosti podle CURRIE (1960) resp. ZALC (2004). Tyto hodnoty ovšem popisují lože koulí stejné velikosti, proto je jejich použití pro porovnání výsledků tohoto měření sporné.



Obr. 6.8 – změřená tortuosita pro různé průměry kuliček ve vzorku. Horizontáůní chybové úsečky udávají rozsahy odpovídajícím rozsahům velikosti udávaným výrobcem, nikoli standardním nejistotám těchto veličin. Experimentální data jsou porovnána s výsledkem numerické simulace a tortuositou nejvolnějšího uspořádání koulí stejné velikosti

6.1.5 Výsledné transportně–strukturní parametry a zhodnocení jejich konzistence

Pro tortuositu existuje řada empirických vztahů vhodných pro různé typy reálných systémů. Nejpodobnějším systémem pro porovnání se jeví vztah pro tortuositu písků podle LERMAN (1979) , U LLMAN (1982) a SHEN (2007)

$$\tau = \phi^{-1,07} \tag{5.3}$$

Tento vztah umožňuje ze získaných z odhadovaných rozsahů porosity odhadnout intervaly, ve kterých by se měla nacházet hodnota tortuosity (viz tabulka 6.2).

Vzhledem ke skutečnosti, že všechny změřené hodnoty se nachází v intervalech vymezených porositou, jeví se zvolený přístup adekvátní.

Číslo vzorku	Průměr mikrokuliček [μm]	Porosita [%]	Tortuosita změřená	Tortuosita odhadovaná
1	100-200	48-98	1,65 ± 0,09	1,52-1,92
2	70-110	40-51	1,67 ± 0,09	1,47-1,69
2 (FEGRIS NT)	70-110	32-48	1,54 ± 0,04	1,40-1,60
3	1-50	34-44	1,52 ± 0,15	1,01-1,52
4	325-430	32-39	1,77 ± 0,02	1,60-1,84
5 – 1. pokus	200-300	33-42	1,71 ± 0,02	1,71-1,90
5 – 2. pokus	200-300	44-55	1,75 ± 0,06	1,64-1,80

Tabulka 6.2 – Hodnoty transportně-strukturních parametrů porosity a tortuosity pro 5 různých loží skleněných mikrokuliček. Změřené tortuosity jsou srovnané s hodnotami odvozenými z porosity.

6.1.6 Numerická simulace metodou Monte Carlo

Při vyhodnocování vznikla otázka, zdali jsou minima závislosti $D_{app}(t)$ důsledkem fyzikální vlastností systému (např. pravidelných odstupů mezi dutinkami v důsledku stejné velikosti kuliček) nebo důsledkem použité metody měření a vyhodnocování. Proto byla provedena Monte Carlo simulace difúze v loži koulí stejné velikosti v hexagonálním nejtěsnějším uspořádání koulí. Lze předpokládat, že takový hypotetický efekt by nabyl maximálního významu právě při periodickém uspořádání stejných koulí.

Porositu hexagonálního nejtěsnějšího uspořádání koulí stanovil poprvé Carl Friedrich Gauss na $\phi_{CP} = 36{,}0\ \%$.

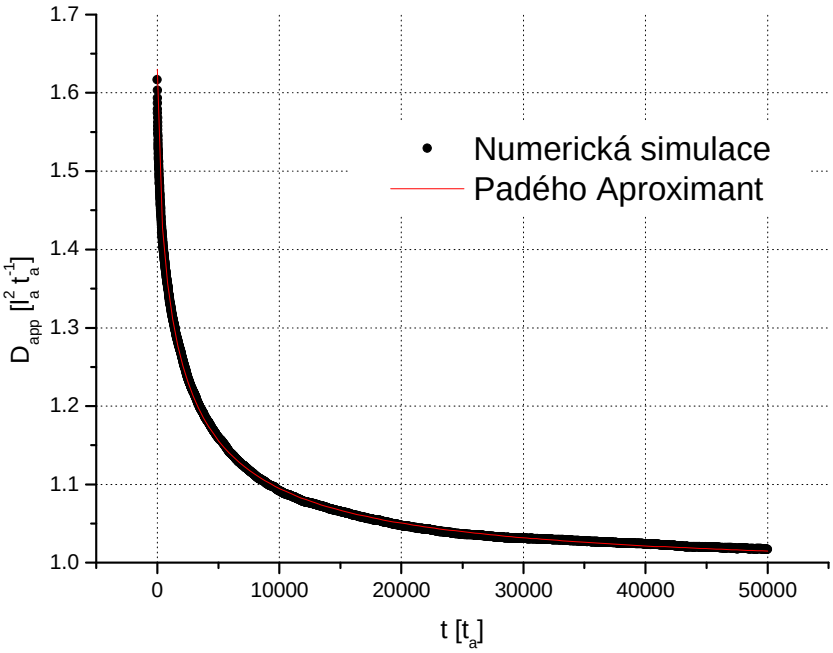
Obr. 6.9 ukazuje průběh zdánlivého samodifúzního koeficientu v závislosti na pozorovacím čase. Fitováním Padého aproximantu byly určeny hodnoty

$$A = (7{,}53 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-3}\, t_a^{-0{,}5}$$
$$\tau = 1{,}6871 \pm 0{,}0002$$
$$\theta = 3164 \pm 11\, t_a$$

Ze kterých vyšlo

$$S_V = \frac{9\sqrt{\pi}}{4\sqrt{D_0}} A = (7{,}38 \pm 0{,}02)\, d_a^{-1}$$
$$\phi = \frac{6}{6 + dS_V} = (44{,}86 \pm 0{,}07)\ \%$$

Rozdíly mezi jednotlivými diagonálními složkami tensoru difuzivity (D_{xx}, D_{yy} a D_{zz}) se pohybovaly v mezích statistické odchylky.

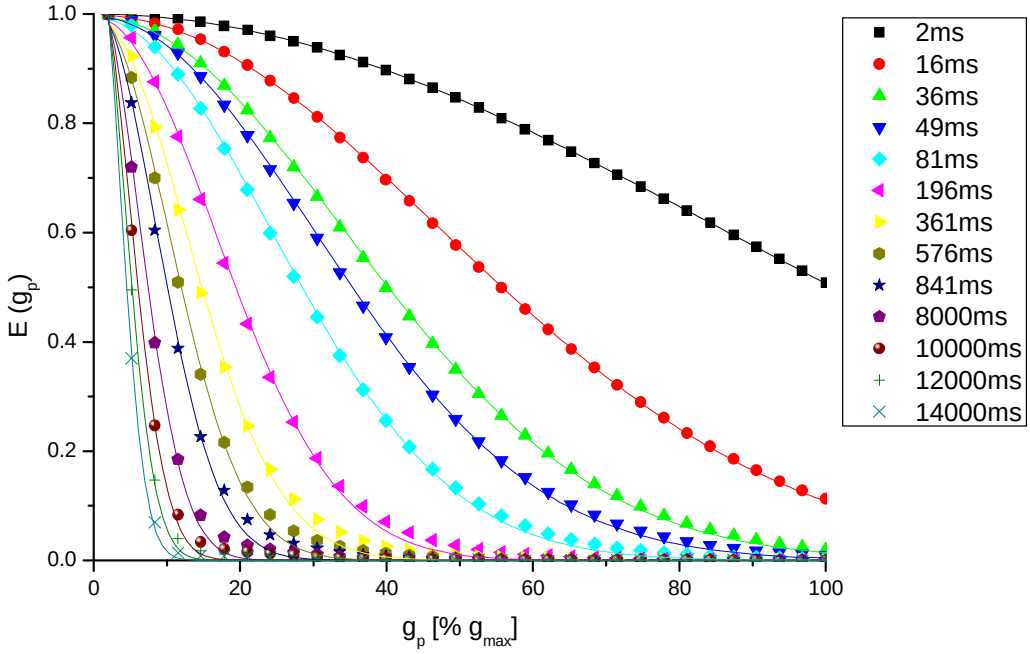


Obr. 6.9 – závislost samodifúzního koeficientu na pozorovacím čase získaná pomocí Monte Carlo numerické simulace difúze v hexagonálním těsném uspořádání stejně velkých koulí

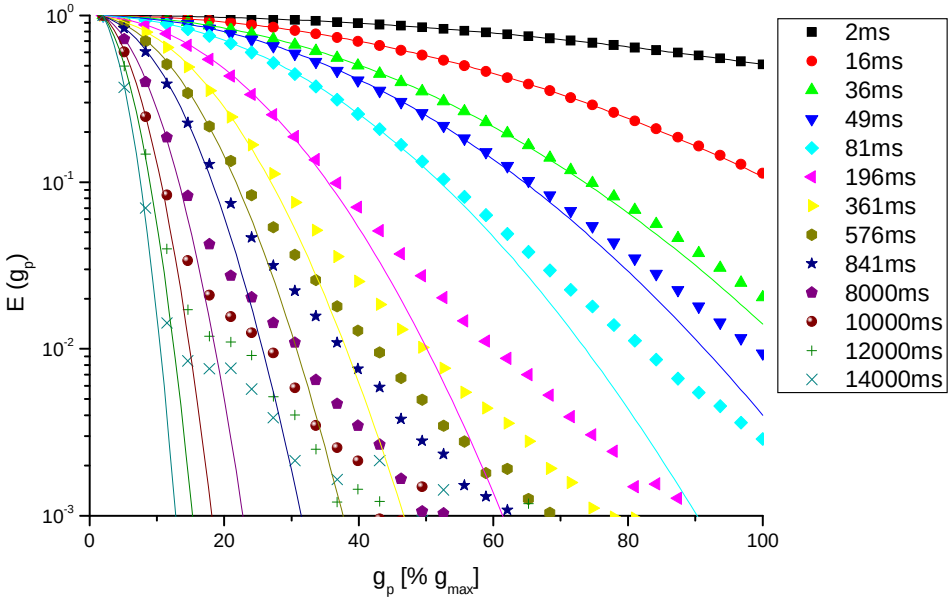
Účelem této simulace bylo prověření chování $D_{app}(t)$ pro středně velké pozorovací časy (cca 3000 až 30 000 t_a). Vzhledem k tomu nebyl kladen důraz na správné chování v limitě krátkého času (tedy jednotek t_a). Pro urychlení výpočtu byl namísto gaussovského používán krok jednotkové délky, což zkreslilo určení S_V z limity krátkého času (a v důsledku toho i hodnotu porosity). Simulace nicméně hypotézu vzniku minima nepotvrdila (viz obr 6.9 na předchozí straně).

6.1.7 Difrakční efekty

Další úvahy o původu minima v závislostech $D_{app}(t)$ testovaly předpoklad gaussovské distribuce fází, který je ekvivalentní předpokladu gaussovské závislosti normované amplitudy signálu echa na gradientech $E(g_p)$. Závislost se původně jevila gaussovská se zanedbatelnými odchylkami od ideálního průběhu (obr. 6..10) K ověření této představy byla překreslena v logaritmické škále (obr 6.11 na další straně). Obr. 6.11 ukazuje výrazně odlišný obraz, silně podobný záznamům difúzních difrakcí v literatuře (PRICE (1997), KUNTZ (2007)).



Obr 6.10 – závislost signálu na velikosti použitého gradientu pro různé pozorovací časy (pro jednoduchost jsou uvedeny hodnoty Δ´) v lineární škále. Měření bylo provedeno pomocí 13-intervalové pulsní sekvence na vzorku č. 1 (mikrokuličky s průměrem 100-200 μm)



Obr. 6.11 – závislost signálu na velikosti použitého gradientu pro různé pozorovací časy (uváděny hodnoty Δ´) v logaritmické škále. Měřeno 13-intervalovou pulsní sekvencí na vzorku č. 1 (mikrokuličky s průměrem 100-200 μm)

Vzhledem k pozorování difrakčních efektů se může jevit diskutabilní použití aproximace GPD pro $E(g)$. Signifikantní odchylky od gaussovského průběhu byly nicméně pozorovány pouze v prostřední části závislosti $D_{app}(t)$. V důsledku těchto systematických odchylek došlo ke vzniku oblastí s konvexním průběhem v grafu $D_{app}(t)$ (globálních minim funkční závislosti). Proto byly tyto oblasti při určování hodnot S_V a τ vynechávány.

Jak vyplývá z teorie difúzních difrakcí (vysvětleno např. v PRICE (1997) nebo WATSON (1997)) tento efekt se projevuje pouze tehdy, pokud $\xi \approx 1$. V případě krátkých pozorovacích časů ($\xi \ll 1$) většina spinů, které se dostaly do kontaktu se stěnou, interaguje pouze s malou plochou. Orientace těchto ploch je náhodná, a proto zprůměrovaný propagátor $\overline{K}(Z, \Delta)$ zůstává gaussovský. V případě dlouhých pozorovacích časů ($\xi \gg 1$) přestává být fáze precese spinu na konci měření korelovaná s fází na počátku měření (gaussovské chování je pak důsledkem centrálního limitního teorému).

Pro ověření odhadněme např. hodnotu ξ ve vzorku 1 (mikrokuličky v rozsahu 100-200 μm) pro hodnoty $t = 1000$ ms (přibližné globální minimum závislosti $D_{app}(t)$) a $d = 60$ μm (je nutné předpokládat dutinky mezi kuličkami o menším průměru v porovnání se samotnými kuličkami). Pro tyto hodnoty dostáváme ze vzorce (2.32) $\xi = 1{,}05$

Existuje několik prací např. CALLAGHAN (1992), CODD (2003), KUNTZ (2007) studujících difúzní difrakce v ložích skleněných kuliček. Tyto práce užívají model přeskoků mezi póry (v originále pore-hopping model) pro popis závislosti $E(g)$ vycházející ze SGP odvozený v CALLAGHAN (1992):

$$E = \left|\frac{\sin \pi q a}{\pi q a}\right|^2 \cdot e^{-\frac{D_{app}(\infty)\Delta}{b^2+3\sigma_b^2}\cdot\left(1-e^{-2\pi^2 q^2 \sigma_b^2}\cdot\frac{\sin \pi q b}{\pi q b}\right)} \tag{5.1}$$

kde a označuje velikost dutinek (ve smyslu definice I.) a $b \pm \sigma_b$ průměrnou vzdálenost mezi dutinkami. Model vychází z představy, že

I. velikost dutinek je vzhledem k délce měření zanedbatelná (tj. $\frac{D_0 t}{a^2} \gg 1$)

II. dutinky mají tvar kvádru a jednotnou velikost

III. distribuce vzdáleností mezi dutinkami je ostrá (tj. $\sigma_b < b$).

Vzhledem k velikosti použitých mikrokuliček nelze předpokládat splnění podmínky I. a vzhledem šířce distribuce jejich velikosti ani splnění podmínek II. a III. Zmíněný model neumožňuje zjistit závislost $D_{app}(t)$ – explicitně obsahuje hodnotu pouze $D_{app}(\infty)$, proto umožňuje určit pouze hodnotu τ a nikoli S_V. Z výše uvedených důvodů nebyl použit. V současnosti, pokud je mi známo, neexistuje model vhodný pro exaktní analytický popis difrakčních efektů ve vzorcích zkoumaných v rámci této práce.

Jak je vidět z obr. 5.12, použitá metoda fitování se při určování samodifúzního koeficientu řídí primárně úvodní částí závislosti $E(g)$. Tento přístup se jeví jako optimální, vyjdeme-li při určování samodifúzního koeficientu ze vzorce (3.34), neboť relativně efektivně umožňuje dosáhnout limity $q \to 0$.

6.2 Porézní materiály vyplněné vodným roztokem LiCl

Prvním krokem pro tato měření bylo vytvoření semiempirického modelu, který by popisoval samodifúzi vody v roztoku LiCl mimo póry. Druhým krokem bylo určení závislosti samodifúzního koeficientu vody v roztoku LiCl v závislosti na koncentraci. Vzhledem k silně hygroskopickému chování roztoku LiCl při koncentracích vyšších než 2,2 kg mol^{-1} nebylo možno připravit vzorky porézního materiálu obsahujícího roztok o předem určené koncentraci. Koncentrace LiCl uvnitř pórů proto byla určována měřením samodifúzního koeficientu vody zbytkového roztoku, který zůstal po plnění pórů.

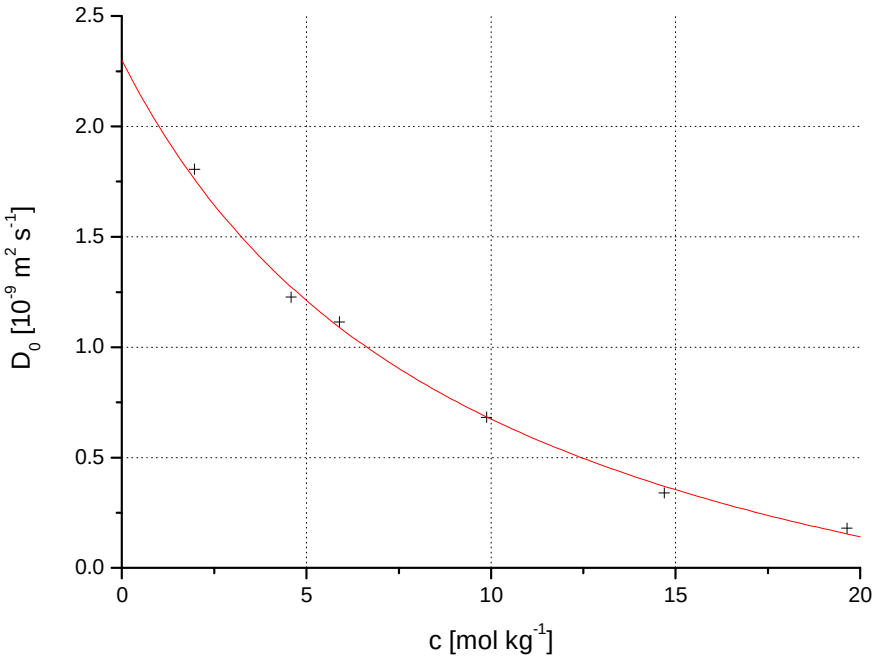
Pro měření tedy byly vytvořeny 4 sady vzorků

I. Roztoky o různé koncentraci jako volná kapalina
II. Porézní Al_2O_3 vyplněný roztoky o různých koncentracích
III. Porézní sklo vyplněné roztoky o různých koncentracích
IV. Vodné roztoky s koncentrací shodnou s koncentracemi v jim odpovídajících vzorcích ze sad II. a III.

6.2.1 Roztok LiCl mimo póry

Toto měření proběhlo na vzorcích ze sady I. Předpokládáme-li, že solvatační číslo iontů Cl^- je zanedbatelné vzhledem k solvatačnímu číslu iontů Li^+, takže lze zanedbat vliv hydratačních obálek iontů Cl^- a použít model zředěného roztoku (rovnice (2.50)). Z aproximace změřených dat simplexovou metodou vychází hodnoty interakčních parametrů (viz obr 6.12 na další straně)

$\beta_t = (0{,}041 \pm 0{,}003)$ kg mol^{-1}
$\beta_r = (-0{,}103 \pm 0{,}009)$ kg mol^{-1}.



Obr. 5.12 – závislost samodifúzního koeficientu vody na koncentraci LiCl v roztocích LiCl aproximovaná modelem zředěného roztoku.

6.2.2 Porézní Al_2O_3

Vzhledem k příliš malé velikosti makropórů ve vzorku nebylo možné měřit v limitě krátkého času. Přesto se jevilo jako nutné ověřit, zda měření probíhá v limitě dlouhého času kvůli určení tortuosity a vlivu přítomnosti LiCl. K odhadu použijme nejnižší samodifúzní koeficient vody změřený na vzorcích ze sady IV.

$$D_0(15{,}3\ \mathrm{mol\ kg^{-1}}) = 3{,}34\ \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m^2\ s^{-1}}\ = 0{,}334\ \mu\mathrm{m^2\ ms^{-1}}$$

Jako velikosti pórů uvažujme póry o velikosti

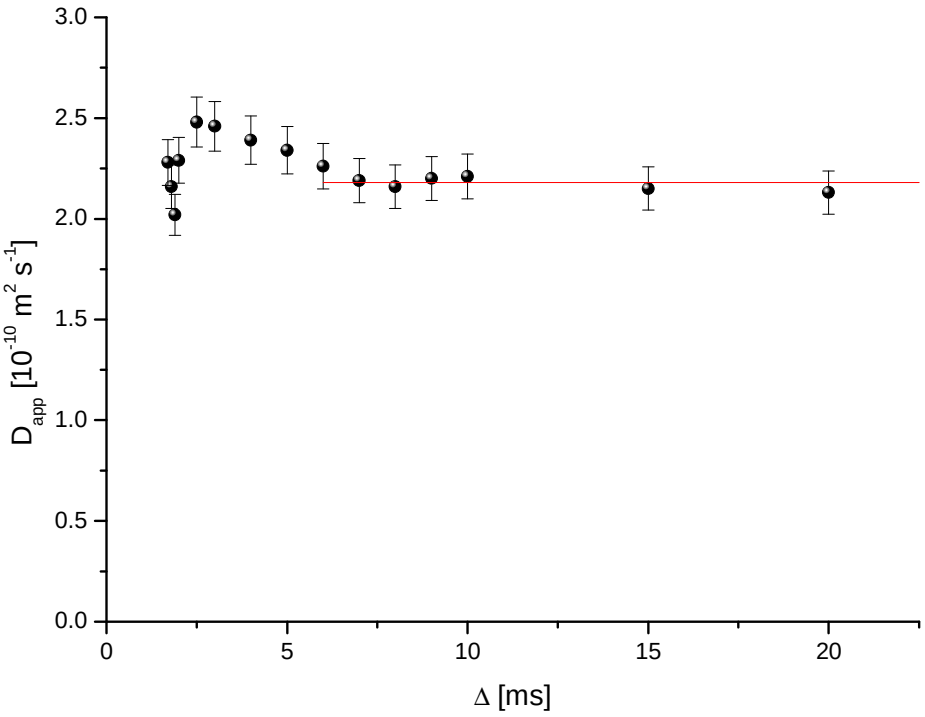
$$d < 0{,}63\ \mu\mathrm{m}$$

což je maximální velikost pórů, při které byl rtuťovou porosimetrií zaznamenán měřitelný diferenciální přírůstek objemu.

Podle vzorce (2.32) vychází nutná podmínka pro pozorovací čas

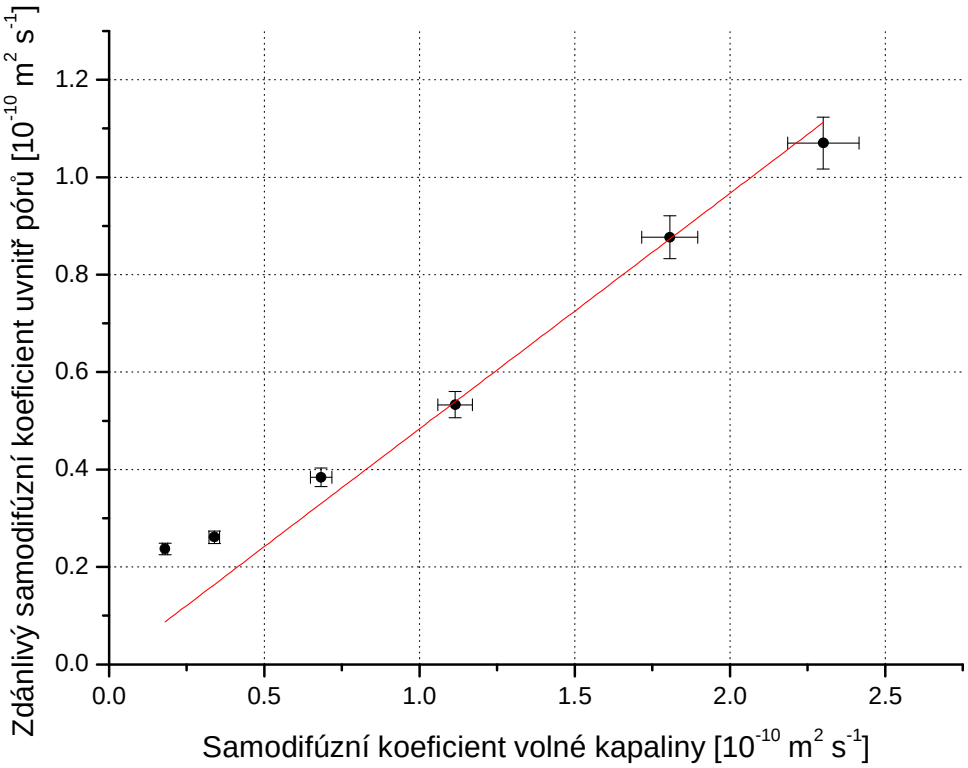
$$\Delta \gg 1{,}2 \text{ ms}$$

Bylo provedeno kontrolní měření závislosti zdánlivého samodifúzního koeficientu na pozorovacím čase, které tento předpoklad pro hodnotu pozorovacího času $\Delta = 10$ ms v rámci nejistoty určování samodifúzního koeficientu 5 % potvrdilo (viz obr 6.12).



Obr. 6.12 – závislost zdánlivého samodifúzního koeficientu ^{1}H na čase v porézním Al_2O_3 obsahujícím vodný roztok LiCl s maximální koncentrací $c = 15{,}3$ mol kg^{-1}, která se vyskytuje v sadě II.

Předpokládáme-li, že v hierarchicky uspořádaných porézních systémech lze samodifúzi v režimu dlouhého času popsat pomocí tortuosity a nedojde ke změně interakčních parametrů β_t a β_r, dostáváme hodnotu tortuosity $\tau = 2{,}1 \pm 0{,}1$ (viz obr 6.13 na další straně).



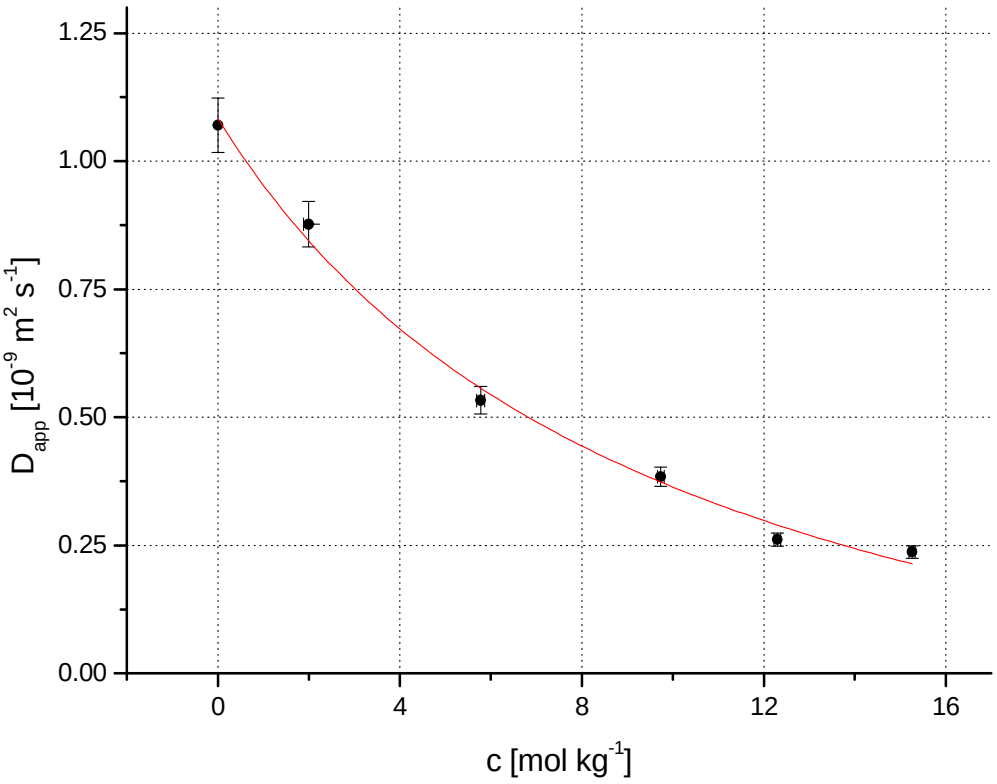
Obr. 6.13 - Samodifúzních koeficienty volné kapaliny (sada IV.) v porovnání se zdánlivými samodifúzními koeficienty uvnitř Al_2O_3 v limitě dlouhého času. (sada II.) Směrnice přímky je převrácenou hodnotou tortuosity

Pokud bychom uvažovali změnu interakčních parametrů β_t a β_r uvnitř pórů, tj. kombinací představy kvazihomogenního prostředí o tortuositě τ s představou zředěného roztoku, dostáváme z fitu na obr. 6.14 na další straně

$\tau = 2{,}1 \pm 0{,}1$

$\beta_t = (0{,}033 \pm 0{,}009)\ \mathrm{kg\ mol^{-1}}$

$\beta_r = (-0{,}10 \pm 0{,}03)\ \mathrm{kg\ mol^{-1}}$



Obr. 6.14 – závislost samodifúzního koeficientu vody v roztoku uvnitř vzorků Al_2O_3 na koncentraci LiCl interpretovaná ve smyslu změny interakčních parametrů

Z fitu je evidentní, že popis systému jen na základě tortuosity pro větší koncentrace LiCl (tj. menší samodifúzní koeficienty) selhává. Pokud by odchylka byla menší, bylo by možné uvažovat, že pro tato měření již nemusí být dosažena limita dlouhého času, vzhledem k relativně malým samodifúzním koeficientům. Odchylka od aproximace je však příliš vysoká (v případě nejkoncentrovanějšího roztoku cca 106 %), aby mohla být takto zdůvodněna a tedy použitý model nelze považovat za uspokojivý.

Jako řešení se nabízí modifikace modelu tak, že bude umožněna změna interakčních parametrů pro roztok uvnitř pórů. Pro potvrzení modifikovaného modelu by nicméně bylo potřebné získat větší sadu přesnějších měření.

Parametr β_t vychází výrazně nižší než pro volný roztok LiCl, zatímco parametr β_r se významně nemění. Relativní zmenšení β_t oproti volné kapalině

ovšem naznačuje, že uvnitř porézního systému došlo ke sblížení korelačních časů τ_v a τ_h. To by bylo možno vysvětlit např. z představy, že dochází k urychlení výměny molekul vody mezi hydratační obálkou a volnou vodou vlivem interakce s povrchem.

6.2.3 Porézní sklo

Póry uvnitř tohoto materiálu, jsou menší než póry uvnitř Al_2O_3, limitu dlouhého času lze teoreticky dosáhnout i v experimentech s kratším trváním, přesto byla zvolena stejná délka. Limita krátkého času byla opět nedosažitelná. Pro kontrolu pracujme opět s nejmenším samodifúzním koeficientem ze sady IV.

$$D_0(15{,}26\ \mathrm{mol\ kg^{-1}}) = 0{,}334\ \mu\mathrm{m}^2\ \mathrm{ms}^{-1}$$

a maximální velikostí pórů, při které byl metodou rtuťové porosimetrie zaznamenán měřitelný diferenciální přírůstek

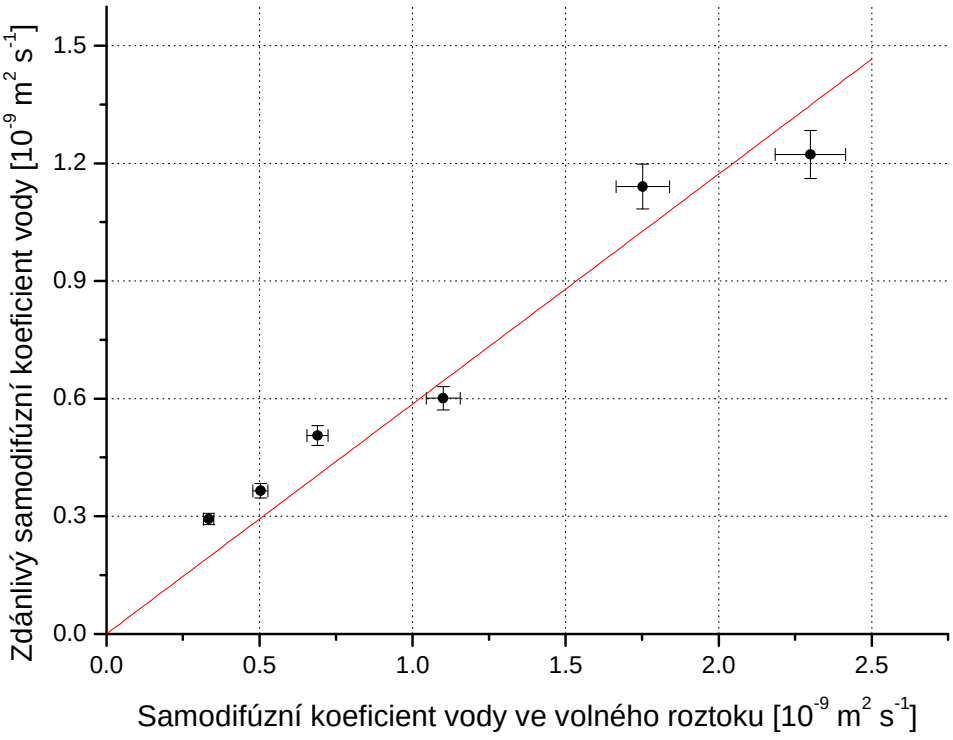
$$d < 0{,}2\ \mu\mathrm{m}$$

Vychází nutná podmínka pro pozorovací čas

$$\Delta \gg 0{,}1\ \mathrm{ms}$$

Fitováním z předpokladu nezávislosti interakčních parametrů vychází tortuosita (viz obr 6.15 na další straně)

$$\tau = 1{,}7 \pm 0{,}1$$



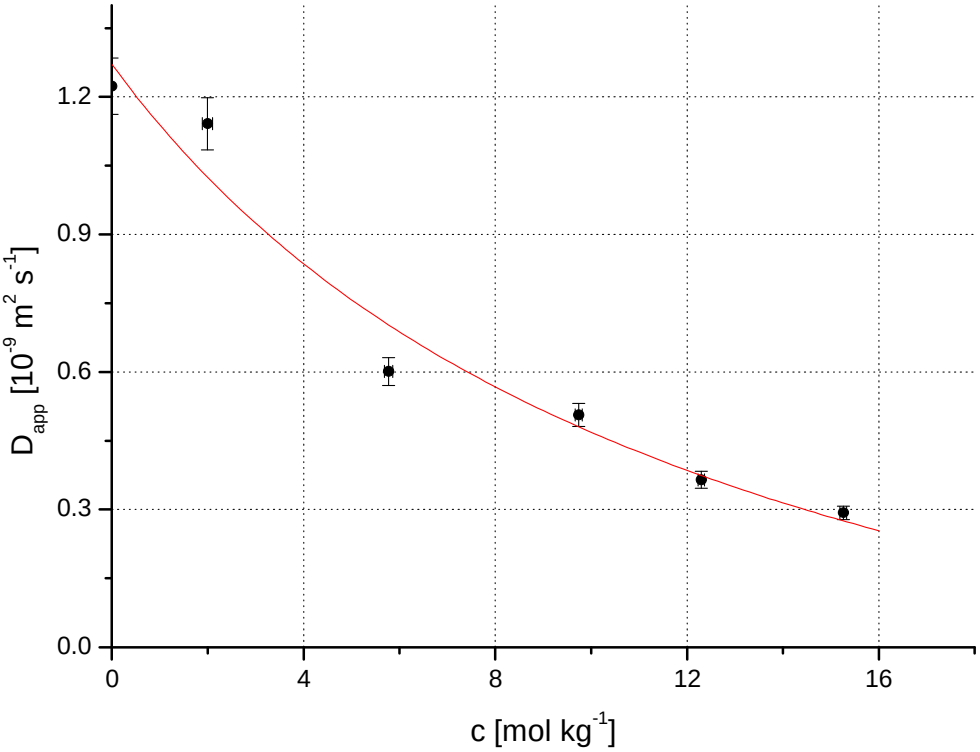
Obr. 6.15 – srovnání zdánlivých samodifúzních koeficientů uvnitř porézního skla se samodifúzními koeficienty kapaliny. Směrnice přímky je převrácenou hodnotou tortuosity

Uvažujeme-li popis pomocí tortuosity kombinovaný s předpokladem změny interakčních parametrů, dostáváme (obr 6.16 na další straně)

$\tau = 1{,}81 \pm 0{,}13$

$\beta_t = (0{,}03 \pm 0{,}02)\ \mathrm{kg\ mol^{-1}}$

$\beta_r = (-0{,}08 \pm 0{,}06)\ \mathrm{kg\ mol^{-1}}$



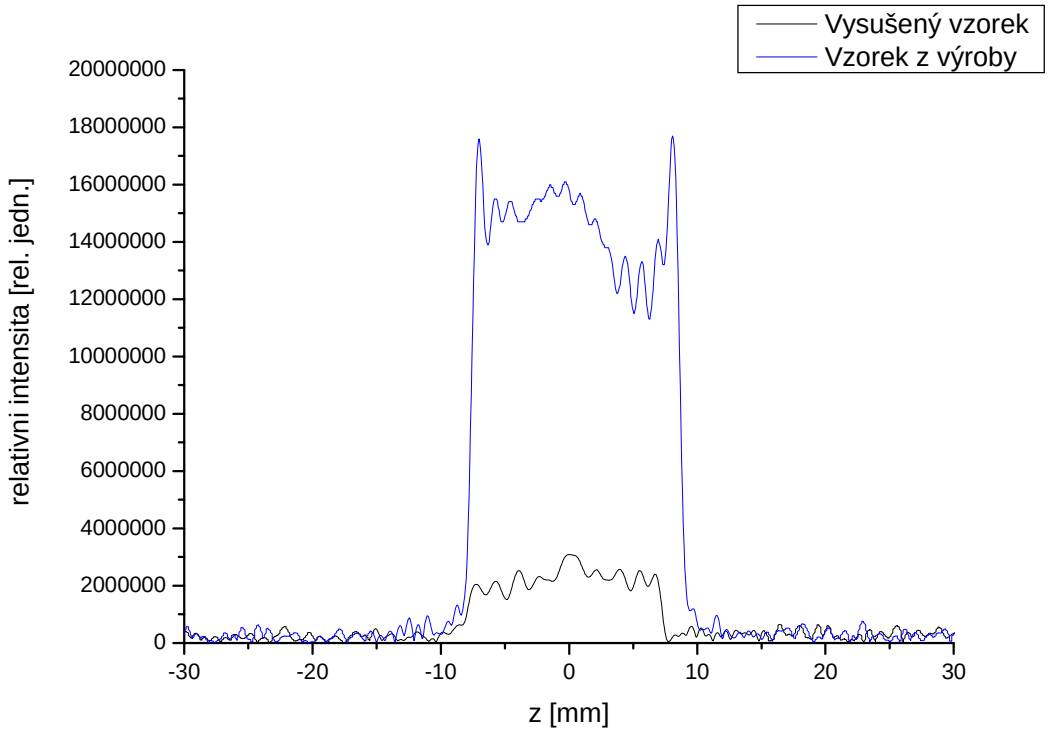
Obr. 6.16 – samodifúzní koeficient vody v závislosti na koncentraci LiCl v roztoku uvnitř porézního skla změřený v limitě dlouhého pozorovacího času interpretovaný ve smyslu změny interakčních parametrů

Odchylky ve změřených datech u obou modelů naznačují, v obou případech se jedná o přílišné zjednodušení pro hierarchické systémy makropórů a mezopórů vyplněných roztokem vodným iontů. Lze očekávat, že v mezopórech ovlivňuje difúzi iontů ve výrazně větší míře interakce s rozhraním v porovnání s makropóry.

6.3 Geopolymer

Primárním záměrem tohoto měření bylo zjištění, zda je možné difúzi ve vzorcích geopolymeru vůbec měřit, zda může v geopolymeru docházet k transportu na větší vzdálenosti (řádově převyšující velikost pórů) a zda je voda obsažená ve vzorku z přípravy volná nebo strukturně vázaná. Měření bylo zkomplikováno velmi krátkými relaxačními časy, které vyžadovaly mnohonásobné koherentní načítání signálu pro zlepšení poměru signál-šum.

Pro kontrolu, jestli je měřený signál pro měření difúzí relevantní (tj. jedná se o signál vody z pórů), byl na vzorku geopolymeru obsahujícím vodu proveden zobrazovací NMR experiment a jeho výsledek porovnán se stejným měřením vzorku, který byl po dobu 24 hodin vystaven vzdušné vlhkosti v laboratoři. Porovnáním integrálních intenzit z oblasti -6,0 mm až +6,0 mm lze odhadnout, že při vysušení se odpařilo cca 80-90 % vody. Závislost amplitudy signálu pocházejícího z různých částí kyvety se vzorkem geopolymeru je na obr. 6.17.

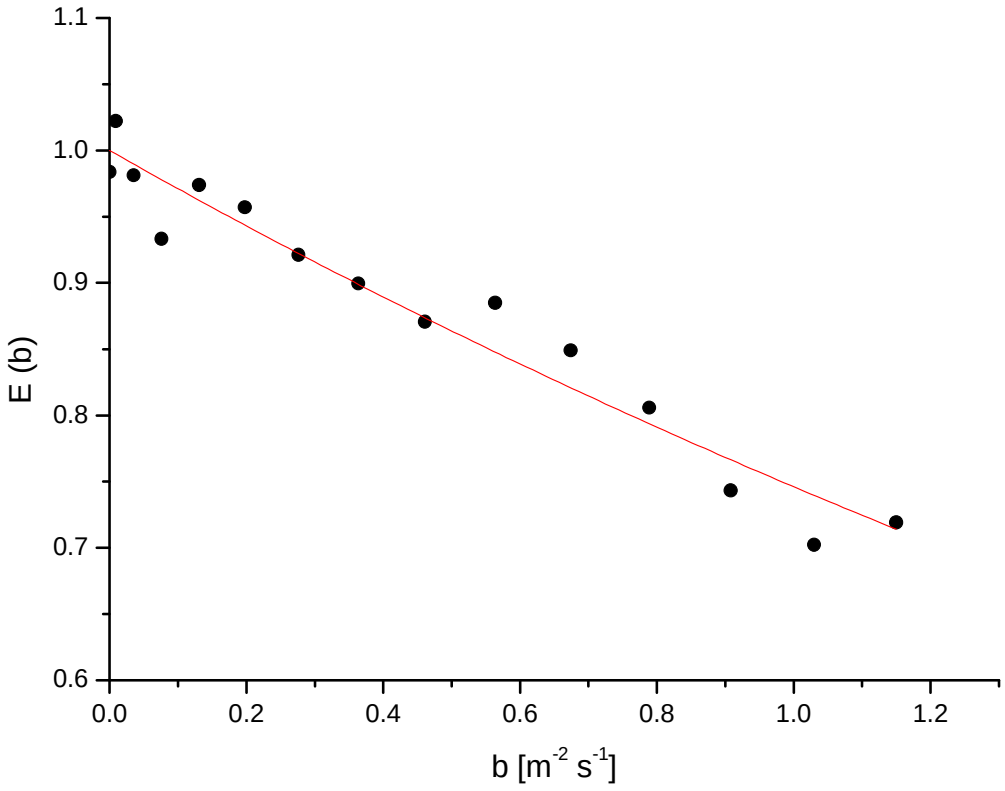


Obr. 6.17 – Distribuce ^{1}H v rámci vzorku geopolymeru získaná zobrazováním pomocí čtecího gradientu

Měření samodifúzního koeficientu bylo proveden na zařízení FEGRIS NT. Toto zařízení obsahuje automatickou korekci odlišností ve tvaru gradientních pulsů pro extrémně krátkých délek. Výsledkem experimentu je proto závislost spektrální intenzity E na přístrojovém parametru b, ve kterém jsou zahrnuty vlivy délky, průběhu a amplitudy gradientů (včetně přístrojových korekcí) stejně jako prodleva mezi gradientními pulsy.

$$E = e^{-Db} \tag{5.4}$$

Záznam $E(b)$ ukazuje obr. 6.18. Fitováním monoexponenciálního útlumu byla z těchto dat určena hodnota $D_{app} = (2{,}9 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m^2\ s^{-1}}$. Z předpokladu, že tento rozdíl oproti difuzivitě volné vody byl vyvolán výhradně tortuositou vzorku, obdržíme její hodnotu jako $\tau = 7{,}9 \pm 0{,}6$.



Obr 6.18 – Integrální intensita signálu v závislosti na veličině *b* získaná při měření na nevysušeném vzorku geopolymeru.

Měření vzorku geopolymeru proběhlo téměř na hranici technických možností zařízení FEGRIS NT. Použitá délka echa (mezi RF pulsem a detekcí signálu) se rovnala 3-5 násobku relaxační doby, což je v rámci NMR spektroskopie všeobecně považováno za dobu potřebnou pro efektivní vymizení signálu. Kompenzace tohoto nedostatku velkým počtem opakování daného měření se může jevit diskutabilní.

Krátká relaxační doba také prakticky znemožnila provést jakýkoli test na přítomnost vnitřních gradientů, které mohou podle PRICE (1998) způsobit pozorování menšího samodifúzního koeficientu. Reálná hodnota tortuosity proto může být v praxi nižší.

Rychlá relaxace je pravděpodobné důsledkem přítomnosti paramagnetických iontů železa v matrici vzorku, neboť příměs železa se vyskytuje v metakaolinu používaném pro přípravu vzorků.

Vzhledem k nenulové hodnotě změřeného zdánlivého samodifúzního koeficientu však měření úspěšně potvrdilo kvalitativní závěr z DĚDEČEK (2008), že tento mezopórézní materiál umožňuje transport vody na makroskopické vzdálenosti. Taktéž potvrzuje předpoklad vycházející z velké rychlosti vysychání, že voda obsažená ve vzorku z jeho přípravynení nijak strukturně vázaná.

7. Závěr

- Ze závislostí zdánlivého samodifúzního koeficientu na pozorovacím čase byly určeny transportně-strukturní parametry 5 loží skleněných kuliček:
  - poměr mezi povrchem a objemem S_V
  - porosita ϕ
  - tortuosita τ
- Ze srovnání porosit a vyšetřením závislosti S_V bylo prokázáno, že použitá metoda analýzy závislostí zdánlivého samodifúzního koeficientu na pozorovacím čase systematicky podhodnocuje poměr mezi povrchem a objemem pórů v případě pórů menších než 50 μm.
- Byla proměřena koncentrační závislost samodifúzního koeficientu vody v roztoku LiCl, a to jednak ve volné kapalině a jednak ve dvou typech porézních materiálů, Al_2O_3 a porézního skla. Bylo prokázáno, že charakter samodifúze roztoků minerálních solí v pórech nelze vysvětlit jen pomocí tortuosity matrice pórů. Je pravděpodobné, že vhodný model by měl zahrnout i vliv matrice na stabilitu hydratačních obálek iontů. Byla určena tortuosita porézního materiálu na bázi Al_2O_3

$$\tau = 2{,}1 \pm 0{,}1$$

- Byla určena tortuosita porézního skla s hierarchickou strukturou pórů

$$\tau = 1{,}81 \pm 0{,}13$$

- Bylo prokázáno, že mezoporézní geopolymerní materiál umožňuje transport na vzdálenosti řádově převyšující velikost pórů a voda v něm není vázaná ve struktuře matrice
- Byla stanovena tortuosita mezoporézního geopolymerního materiálu.

$$\tau = 7{,}9 \pm 0{,}6$$

Seznam použité literatury

BLOCH, F. Nuclear induction. *Physical rewiev,* 1946, Vol. 70, No. 7-8, s. 460-474.

CALLAGHAN, P. T. - COY, A. Diffusion in porous systems and the influence of pore morphology in pulsed gradient spin-echo nuclear magnetic resonance studies. *J. Chem. Phys.*, 1992, Vol. 97, No. 1, s. 651-662.

CLARKE, A. S. - JÓNSSON, H. Structural changes accompanying densification of hard-sphere packing. *Physical review E*, 1991, Vol. 47, No. 6, 3975-3985.

CODD, S. L. - ALTOBELLI, S. A. A PGSE study of propane gas flow through model porous bead packs. *Journal of Magnetic Resonance*, 2003, Vol. 163, No. 1, s. 16-22.

COTTS, R. M., et al. Pulsed field gradient stimulated echo methods for improved NMR diffusion measurements in heterogeneous systems. *J. Magn. Reson.*, 1989, Vol. 83, No. 2, s. 252–266.

CURRIE, J. A. Gaseous di usion in porous media. Part 2: dry granular materials. *British Journal of Applied Physics,* 1960, Vol. 11, No. 8, s. 318-324.

DĚDEČEK, J. - TVARŮŽKOVÁ, Z. - SOBALÍK, Z. Metal Ions as Probes for Characterization of Geopolymer Materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, Vol. 91, No. 9, s. 3052–3057.

EDWARD, J. T. Molecular volumes and Stokes-Einstein equation. *Journal of Chemical Education*, 1970, Vol. 47, No. 4., s. 261-270.

GALVOSAS, P. *PFG NMR-Diffusionuntersuchungunen mit ultra-hohen gepulsten magnetischen Feldgradienten an mikroporösen Materialen*, Lipsko 2003, Disertační práce na Fakultät der Physik und Geowissenschaften Universität Leipzig.

HEJTMÁNEK, V. et al. Určování mikrostrukturních deskriptorů z digitálních snímků pórovitých látek. *Chemické listy*, 2009, Vol. 103, s. 496-502.

JERSCHOW, A. - MÜLLER, N. Suppression of Convection Artifacts in Stimulated-Echo Diffusion Experiments. Double-Stimulated-Echo Experiments. *J. Mag. Res.*, 1997, Vol. 125, No: 2, s. 372–375.

KUNTZ, J.-F. - PALMAS, P. - CANET, D. Diffusive diffraction measurements in porous media: Effect of structural disorder and internal magnetic field gradients. *Journal of Magnetic Resonance,* 2007, Vol. 188, No. 2, s. 322-329.

LATOUR, L. L. et al. Time-Dependent Diffusion Doefficient of Fluids in Porous Media as a Probe to Surface-to-Volume Ratio. *Journal of Magnetic Resonance,* 1993, Vol. 101, No. 4, s. 342-346.

LERMAN, A. *Geochemical Processes:Water and Sediment Environments.* 1. vyd. New York: Wiley, 1979, 481 s., ISBN 0-471-032638 .

LEVITT, M. H. *Spin dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance.* 1. vyd. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003, 710 s., ISBN 0-471-48922-0

MITRA, P. P. Short-time behaviour of the diffusion coefficient as a geometrical probe of porous media. *Physical review B,* 1993, Vol. 47, No. 14, s. 8565-8574.

MÖBIUS, M. E. et al. Brazil-nut effect: Size separation of granular particles. *Nature,* 2001, Vol. 414, No. 6881, s. 270.

NORDIN, M. - JACOBI, M. N. - NYDÉN, M. Deriving time-dependent diffusion and relaxation rate in porous systems using eigenfunctions of the Laplace operator. *Journal of Magnetic Resonance,* 2009, Vol. 201, 205-211.

PEKSA, M. *Studium transportních a separačních vlastnostní porézních materiálů,* Praha, 2009, Bakalářská práce na Matematicko-Fyzikální fakultě Univerzity Karlovy. Vedoucí bakalářské práce: Jan Lang.

PRICE, W. S. Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part 1. Basic Theory. *Concepts in Magnetic Resonance,* 1997, Vol. 9, No. 5, s. 299-336.

PRICE, W. S. Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part II. Experimental Aspects. *Concepts in Magnetic Resonance,* 1998, Vol. 10, No. 4, s. 197-237.

ROUQEROL, J., et al. Recomendations for the characterization of porous solids. *Pure & Appl. Chem.*, 1994, Vol. 66, No. 9., s. 1739-1758.

SCOTT, D. G. - KILGOUR, D. M. The density of random close packing of spheres. *Brit. J. Appl. Phys.,* 1969, Vol. 2, No. 2, 863-866.

SEVRUGIN, V. A. - LOSKUTOV, V. V. - ZHURAVLYOVA, N. E. Concentration Dependences of Solvent Self-Diffusion Coefficients in Solutions and Heterogeneous Systems. *Applied Magnetic Resonance,* 2005, Vol. 29, s. 523-530.

SHEN, L. - ZHANG, Z. Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. *Chemical Engineering Science,* 2007, Vol. 62, s. 3748-3755.

STALLMACH, F. - GALVOSAS, P. Spin echo NMR diffusion studies. *Annual Reports of NMR Spectroscopy,* 2007, Vol. 61, s. 51-131. ISSN 0066 4103.
*
STEJSKAL, E. O. - TANNER, J. E. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *Journal of Chemical Physics,* Vol. 42, No. 1, s. 288-292.

TORREY, H. C. Bloch equations with diffusion terms. *Physical rewiev,* 1956, Vol. 104, No. 3, s. 563-565.

ULLMAN, W. J. - ALLER, R. C. Diffusion coefficients in near shore marine sediments. *Limnology Oceanography,* 1982, Vol. 27, s. 552–556.

WATSON, A. T. - CHANG, C. T. P. Characterizing porous media with NMR methods. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 1997, Vol. 31, No. 4, s. 343-386.

WOLF, H. et al. The association of normal and tertiary butylamine in mixtures with n-hexane according to isothermal vapour pressure measurements. *Fluid Phase Equilibria*, 1995, Vol. 109, No. 2, s. 245-263.

ZALC, J. M. - REYES, S. C. - IGLESIA, E. The effects of diffusion mechanism and void structure on transport rates and tortuosity factors in complex porous structures. *Chemical Engineering Science*, 2004, Vol. 59, s. 2947-2960.

Seznam tabulek

3.1 Transformační vlastnosti vybraných RF pulsů při aplikaci na podélnou magnetizaci

3.2 Transformační vlastnosti vybraných RF pulsů při aplikaci na příčnou magnetizace

4.1 Rozsahy velikostí mikrokuliček

4.2 Použité pulsní sekvence a jejich parametry

6.1 Výsledky fitování závislosti D_{app} pro krátké pozorovací časy

6.2 Hodnoty transportně-strukturních parametrů porosity a tortuosity pro 5 různých loží skleněných mikrokuliček

Seznam použitých zkratek

Zkratka	Anglicky	Česky
CP	Close Packing	Těsné uspořádání (koulí)
CPMG	Carr Purcell Meiboom Gill	Carr Purcell Meiboom Gill (jména autorů pulsní sekvence)
DRP	Dense Random Packing	Nejtěsnější náhodné uspořádání (koulí)
FID	Free Induction Decay	Signál volné precese
GPD	Gaussian Phase Distribution	Gaussovská distribuce fází
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
LRP	Loose Random Packing	Nejvolnější náhodné uspořádání (koulí)
MAS NMR	Magic Angle Spinning NMR	Rotace pod magickým úhlem (technika NMR)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Nukleární (jaderná) magnetická resonance
PFG	Pulsed Field Gradient	Pulsní gradientní magnetická pole
RF	Radiofrequence	Radiofrekvenční
SGP	Short Gradient Pulse	Aproximace krátkých pulsů
S-T	Stejskal-Tanner pulse sequence	Stejskalova-Tannerova pulsní sekvence