

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Ondřej Novák

NMR relaxace jader ^1H v glycerolu

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: Prof. RNDr. Jiří Englich, DrSc.

Studijní program: fyzika, obecná fyzika

2008

Děkuji vedoucímu své bakalářské práce Prof. RNDr. Jiřímu Englichovi, DrSc. za trpělivost, ochotu a příkladné vedení při psaní této práce, Mgr. Pavlu Srbovi za pomoc s ovládním měřicí aparatury spektrometru vysokého rozlišení a RNDr. Janu Langovi PhD. za teoretické konzultace v otázkách měření. Děkuji své rodině a blízkým za podporu při sepisování této bakalářské práce.

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

V Praze dne

Ondřej Novák

Obsah

1 Úvod	6
1.1 Motivace	6
1.2 Cíl této práce	6
1.3 Členění této práce	6
2 Teorie	7
2.1 Princip metody magnetické rezonance	7
2.1.1 Jaderný spin a jaderný magnetický moment	7
2.1.2 Chování gyromagnetické částice v konstantním magnetickém poli	8
2.1.3 Vliv časově proměnného magnetického pole, jev magnetické rezonance	9
2.2 Klasický fenomenologický popis	10
2.2.1 Pohyb ve statickém magnetickém poli	10
2.2.2 Pohyb za přítomnosti kruhově polarizovaného pole	11
2.2.3 Blochovy rovnice	12
2.3 Interakce uvnitř sledovaného systému	13
2.3.1 Chemické stínění a chemický posuv	13
2.3.2 Vzájemná interakce systému jaderných spinů	14
2.3.3 Chemická výměna	15
2.4 Relaxace spinového systému	15
2.4.1 Fenomenologické pozorování relaxace	15
2.4.2 Mechanismus dipól-dipólové relaxace	16
2.4.3 Výpočet relaxačních rychlostí dipól-dipólové relaxace	17
2.4.4 Relaxace vlivem anizotropie chemického posunu	22
2.5 Model Lipari-Szabo	22
2.6 Nukleární Overhouseův efekt (NOE)	23
3 Metodika měření	24
3.1 Měření relaxační doby T_1	24
3.1.1 Inversion recovery	24
3.2 Měření relaxační doby T_2	25
3.2.1 Sekvence spinového echa	25
3.2.1 Sekvence CPMG	25
4 Ideální chemické látky	27
4.1 Glycerol	27
4.2 Těžká voda	28
4.3 Schéma směsí	28
4.4 Parametry uvažovaných jader	29

5	Parametry experimentů	30
5.1	Specifikace vzorků	30
5.1.1	Notace	30
5.1.2	Míchání vzorků	30
5.2	Parametry měření	32
5.2.1	Měření na spektrometru fyzikálního praktika	32
5.2.2	Měření na spektrometru vysokého rozlišení	35
6	Výsledky měření a diskuse	38
6.1	Značení skupin ekvivalentních vodíků a jejich typické polohy ve spektru	38
6.2	Interpretace spekter	40
6.2.1	Určení čistoty výchozích látek	40
6.2.2	Chemická výměna OH-vodíků	42
6.3	Stanovení viskozity vzorků	46
6.4	Naměřené relaxační doby - spektrometr vysokého rozlišení	50
6.4.1	Relaxační doby T ₁ , T ₂ sady GD	50
6.4.2	Relaxační doby T ₁ sady GHD	57
6.5	Relaxační doby sady GD - spektrometr fyzikálního praktika	61
6.5.1	Měření relaxačních dob T ₁	61
6.5.2	Měření relaxačních dob T ₂	63
7	Chyby měření	65
8	Závěr	67
8.1	Shrnutí provedených experimentů	67
8.2	Možnosti získání kvantitativních výsledků	68
	Literatura	69
	Přílohy	70
	A - Naměřená vodíková spektra	71
	B - Tabulkové záznamy naměřených relaxačních dob	87
	C - Tabelované hodnoty viskozity systému GH	92
	D - Kvantitativní ab initio výpočty některých parametrů	93

Název práce: *NMR relaxace jader ^1H v glycerolu*

Autor: *Ondřej Novák*

Katedra (ústav): *Katedra fyziky nízkých teplot*

Vedoucí bakalářské práce: *Prof. RNDr. Jiří Englich, DrSc.*

e-mail vedoucího: *jiri.english@mff.cuni.cz*

Abstrakt: Přímá dipól-dipólová interakce, jakožto hlavní relaxační mechanismus v kapalinách, má dvě hlavní složky dané interakcí intermolekulární a interakcí intramolekulární. Míra podílu první z těchto složek se mění s měnící se koncentrací dipólového momentu v okolí sledovaných jader. Práce se zabývá studiem příčných a podélných relaxací jader ^1H v systému vzorků glycerolu ředěného deuterovanou vodou (D_2O) a v systému vzorků glycerolu ředěného částečně normální vodou (H_2O) a částečně deuterovanou vodou. Naměřená data byla dána do souvislosti se známými obdobnými výsledky, které však byly získány na systému vzorků glycerolu ředěného pouze normální vodou. Pomocí této komparace můžeme posoudit míru podílu intermolekulární interakce na výsledné relaxační rychlosti sledovaných vodíkových jader. Různou měrou deuterizace vzorku totiž měníme hustotu dipólového momentu v okolí sledovaného jádra, jelikož jádro deuteria má mnohem menší dipólový moment než jádro vodíku. V této práci byly také studovány rychlosti chemické výměny OH-vodíků a jejich projevy v naměřených vodíkových spektrech.

Klíčová slova: *NMR, glycerol, těžká voda, relaxace, interakce*

Title: *NMR relaxation of nuclei ^1H in glycerol*

Author: *Ondřej Novák*

Department: *Department of Low Temperature Physics*

Supervisor: *Prof. RNDr. Jiří Englich, DrSc.*

Supervisor's e-mail address: *jiri.english@mff.cuni.cz*

Abstract: Direct dipole-dipole interaction as a main relaxation mechanism in liquids has two main components that come from intermolecular interaction and intramolecular interaction. A power of the first of these components depends on a concentration of a dipole momentum in surroundings of relaxing nuclei. This bachelor thesis deals with relaxations of nuclei ^1H in two systems of samples, glycerine- D_2O mixtures and glycerine- H_2O - D_2O mixtures. Our measuring data are compared with analogous experimental results of glycerol- H_2O mixtures that are known. This comparison allows to consider the power of the intermolecular interaction while the density of dipole momentum in a sample is changing according to the change of concentration of deuterium. This bachelor thesis also deals with a chemical exchange of OH-hydrogens and its influence upon the spectra.

Keywords: *NMR, glycerin, heavy water, relaxation, interaction*

Kapitola 1

Úvod

1.1 Motivace

V roce 1948 byla v časopise Physical Review publikována průkopnická práce [1], která se zabývala NMR relaxacemi v kapalinách. Práce byla měřena na jádrech vodíku. Autoři N. Bloembergen, E. M. Purcell a R. V. Pound zde, za pomoci několika aproximací, poprvé odvodili předpovědní formule pro teorii relaxace vlivem dipól-dipólové interakce. Tato interakce je na kapalných vzorcích nejsilnějším relaxačním mechanismem. Dipól-dipólová interakce se principiálně skládá ze dvou složek, interakce intramolekulární a interakce intermolekulární. Z modelu autorů této práce vyplývalo, že intramolekulární složka relaxace by měla hrát nejdůležitější roli a interakce intermolekulární až roli druhořadou. V práci [1] byl pomocí několika aproximací odvozen jednoduchý vzorec pro vyčíslení intermolekulárního příspěvku k relaxaci, který je však použitelný jen pro nejjednodušší systémy typu molekul H_2O . Skutečná míra tohoto příspěvku u složitějších systémů odhadnuta nebyla.

1.2 Cíl této práce

Jedním z cílů této práce je seznámit se s experimentálními metodami NMR a jejich využití pro řešení problematiky NMR relaxací v kapalinách.

Hlavní cíle této práce jsou :

- Posoudit míru vlivu příspěvku intermolekulární interakce k relaxaci vodíků pomocí měření na systému vzorků glycerolu ředěného těžkou vodou a na systému vzorků glycerolu ředěného částečně těžkou vodou a částečně vodou normální.
- S využitím dat získaných pomocí spektrometru vysokého rozlišení kvalitativně diskutovat pozorované relaxace.

1.3 Členění práce

Hlavní text práce je členěn do kapitol a průběžně kaskádově číslován. Odkaz na jednotlivé kapitoly je vypracován v obsahu na začátku práce. Naměřená data, výstupy důležitých výpočtů, spektra a některé tabulky jsou vypracovány v sekci Přílohy.

Kapitola 2

Teorie

2.1 Princip metody magnetické rezonance

2.1.1 Jaderný spin a jaderný magnetický moment

Stav atomového jádra může být kromě hmotnosti a náboje charakterizován pomocí dalších parametrů, které určují chování tohoto jádra ve vnějším elektromagnetickém poli a které poskytují důležitou informaci o jeho struktuře.

Vektorový součet orbitálních a spinových momentů nukleonů můžeme chápat jako jediný vnitřní moment hybnosti jádra, který nazýváme jaderným spinem \vec{I} . Absolutní hodnota jaderného spinu $|\vec{I}|$ je určena hodnotou kvantového čísla jaderného spinu I , které může nabývat hodnot 0, 1/2, 1, 3/2 atd. Pro velikost absolutní hodnoty jaderného spinu platí

$$|\vec{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)} \quad 2.1$$

Hodnota průmětu jaderného spinu do z-ové osy je určena magnetickým kvantovým číslem m_I , které může nabývat 2I+1 hodnot. Probíhá čísla I, I-1, I-2 ... -I+1, -I.

Platí

$$I_{z,m} = \hbar m_I \quad 2.2$$

Jádra s nenulovým jaderným spinem mají také nenulový magnetický dipólový moment. Tyto momenty nejsou kolineární. Vztah mezi spinem a průmětem magnetického dipólového momentu do směru spinu upravuje takzvaný jaderný gyromagnetický poměr γ_N . Pro velikost magnetického momentu a velikost jeho z-ové složky pak platí

$$|\vec{\mu}_I| = |\gamma_N| \hbar\sqrt{I(I+1)} \quad 2.3$$

$$\mu_{z,m} = \gamma_N \hbar m_I \quad 2.4$$

Gyromagnetický poměr je konstanta charakteristická pro dané jádro v daném stavu. Může obecně nabývat záporných i kladných hodnot.

2.1.2 Chování gyromagnetické částice v konstantním magnetickém poli

Uvažujme jádro se spinem \vec{I} a efektivním magnetickým momentem $\vec{\mu}_I$. Dále uvažují konkrétní hodnotu jaderného spinu. Při vložení tohoto jádra bude jeho efektivní magnetický moment $\vec{\mu}_I$ interagovat s magnetickým polem \vec{B}_0 . Hamiltonián této interakce má tvar

$$H_0 = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_0 \quad 2.5$$

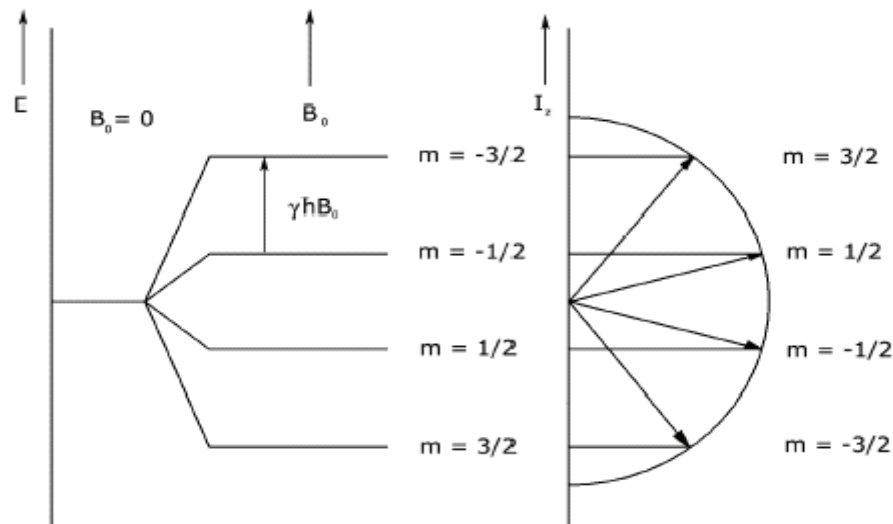
Zvolíme-li souřadnou soustavu tak, že je $\vec{B}_0 = (0,0,B_0)$, bude výraz 2.5 záviset pouze na z-ové složce efektivního magnetického momentu. Hamiltonián tedy bude mít tvar

$$H_0 = -\gamma I_z B_0 \quad 2.6$$

Magnetické kvantové číslo m určuje vlastní hodnoty energie. Platí

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m \quad 2.7$$

Soustava $2I+1$ hodnot, které jsou ekvidistantně vzdálené o $\Delta E = |\gamma| \hbar B_0$, se nazývá Zeemanův multiplet.



Obr.č.1: Zeemanův multiplet pro hodnotu spinu $I = 3/2$.

2.1.3 Vliv časově proměnného magnetického pole, jev magnetické rezonance

Uvažujme jádro vložené do pole tvaru

$$\vec{B} = B_1(\vec{i} \cos \omega_z t + \vec{j} \sin \omega_z t) + \vec{k} B_0, \quad 2.8$$

kde $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ jsou jednotkové vektory mířící ve směru souřadných os x, y, z, B_0 je velikost konstantního magnetického pole mířícího podél osy z a B_1 je velikost magnetického pole, jehož vektor rotuje v rovině x, y s úhlovou rychlostí ω . Platí $B_1 \ll B_0$. Hamiltonián je možné separovat na dva členy.

$$H = H_0 + H_1(t), \quad 2.9$$

První člen je dán vztahem 2.6 a druhý člen je dán výrazem

$$H_1(t) = -\gamma B_1(I_x \cos \omega_z t + I_y \sin \omega_z t), \quad 2.10$$

Poslední vztah můžeme pomocí operátorů $I^- = I_x - iI_y$ a $I^+ = I_x + iI_y$ převést na tvar

$$H_1(t) = -\gamma \frac{B_1}{2} (e^{i\omega_z t} I^- + e^{-i\omega_z t} I^+), \quad 2.11$$

Operátory I^- a I^+ snižují resp. zvyšují hodnotu magnetického kvantového čísla o jedničku. Při slabém poli B_1 se dá vliv druhé části hamiltoniánu studovat pomocí časového poruchového počtu. Na základě rozboru maticových elementů operátoru H_1 v bázi vlastních vektorů momentu hybnosti se dá ukázat, že magnetické pole B_1 může indukovat přechody jen mezi sousedními hladinami. Díky symetrii těchto maticových elementů mají přechody v obou směrech stejnou pravděpodobnost.

Hodnoty v Zeemanově multipletu jsou vzdáleny o $\Delta E = |\gamma| \hbar B_0$. Zvýšení resp. snížení magnetického čísla vlivem pole B_1 je tedy spojeno s absorpcí resp. emisí kvanta. Označíme-li energii tohoto kvanta jako $\Delta E = \hbar \omega_0$ dostaneme podmínku pro takzvanou Larmorovu frekvenci ω_0 . Platí

$$\omega_0 = |\gamma| B_0 \quad 2.12$$

Jev, kdy malé časově proměnné magnetické pole může indukovat přechody mezi hladinami Zeemanova multipletu, se nazývá magnetickou resonancí. Vztah 2.12 je pak základní podmínkou pro její vznik.

2.2 Klasický fenomenologický popis

2.2.1 Pohyb ve statickém magnetickém poli

Z kvantově mechanických úvah dostaneme pohybovou rovnici pro střední hodnotu magnetického momentu jádra vloženého do magnetického pole

$$\frac{d\langle\vec{\mu}\rangle}{dt} = \gamma \left[\langle\vec{\mu}\rangle \times \vec{B}_0 \right] \quad 2.13$$

Budeme-li považovat kvantově mechanické střední hodnoty magnetického momentu i momentu hybnosti za klasické vektorové veličiny, můžeme chování částice studovat pomocí klasických metod. Pohybová rovnice 2.13 pak přejde na pohybovou rovnici

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma (\vec{\mu} \times \vec{B}_0) \quad 2.14$$

Z tvaru této rovnice je vidět, že časová změna vektoru $\vec{\mu}$ je kolmá k oběma vektorům $\vec{\mu}, \vec{B}_0$. Zavedeme kartézskou soustavu souřadnic $S = (x, y, z)$ a budeme předpokládat, že magnetické pole má tvar $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$. Pohybová rovnice 2.14 se pak výhodně řeší v rotující souřadné soustavě $S' = (x', y', z')$, která se oproti soustavě S otáčí kolem osy z s úhlovou rychlostí ω . Časovou derivaci vektoru magnetického momentu teď s její pomocí můžeme vyjádřit takto

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} + \vec{\omega} \times \vec{\mu} \quad 2.15$$

První člen na pravé straně je derivace vektoru magnetického momentu vztažená k rotující soustavě souřadné. Dosadíme-li teď rovnici 2.15 do rovnice 2.14, dostaneme pro vývoj v soustavě S' formálně shodnou rovnici jako je 2.14

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \gamma (\vec{\mu} \times \vec{B}_{ef}) \quad 2.16$$

zde jsme zavedli veličinu efektivní hodnotu magnetického pole vztahem

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \quad 2.17$$

V takto zavedené soustavě souřadné na částici kromě pole \vec{B}_0 působí ještě zdánlivé pole $\frac{\vec{\omega}}{\gamma}$. Velmi jednoduchá situace nastane, když zvolíme úhlovou rychlost jako

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0 \quad 2.18$$

V této soustavě bude mít rovnice 2.16 triviální tvar a magnetický moment bude vůči ní nehybný. Předpokládáme-li, že magnetický moment svírá s osou z' jistý úhel φ , bude v laboratorní soustavě opisovat kuželovou plochu s vrcholovým úhlem 2φ . Magnetický moment bude v laboratorní soustavě vykonávat takzvanou Larmorovu precesi, čili precesní pohyb o úhlové rychlosti dané vztahem 2.18.

2.2.2 Pohyb za přítomnosti kruhově polarizovaného pole

Předpokládejme, že na jádro kromě statického pole \vec{B}_0 působí ještě pole \vec{B}_1 , které je kruhově polarizované v rovině x, y . Situace řešená v rotující souřadné soustavě, ve které vektor \vec{B}_1 míří stále podél osy x' , vede na efektivní magnetické pole tvaru

$$\vec{B}_{ef} = \left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{k} + B_1 \vec{i}' \quad 2.19$$

Bude-li splněna podmínka 2.18, zredukuje se rovnice 2.19 na rovnici

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_1 \quad 2.20$$

Tento stav odpovídá stavu magnetické rezonance. Magnetický moment teď precesuje kolem osy x' s úhlovou frekvencí $\omega_1 = \gamma B_1$. Byl-li magnetický moment v čase $t = 0$ paralelní s osou z , bude nyní rotovat v rovině y', z' . Amplituda pole \vec{B}_1 je mnohem menší než hodnota pole \vec{B}_0 . Z rovnice 2.19 je vidět, že hodnota efektivního pole je silně závislá na amplitudě pole \vec{B}_1 jen tehdy, je-li úhlová frekvence tohoto pole blízká Larmorově frekvenci jádra umístěného do pole \vec{B}_0 .

Z praktického hlediska je důležitý případ, kdy pole \vec{B}_1 o rezonanční úhlové frekvenci působí na jádro po určitý konečný časový interval τ . Předpokládáme-li, že vektor magnetického momentu původně směřoval ve směru osy z , bude po aplikaci pole \vec{B}_1 po dobu τ svírat s osou úhel

$$\Delta \varphi = \gamma B_1 \tau \quad 2.21$$

Této situace se využívá při aplikaci pulsních metod měření magnetické rezonance, kdy se doba působení kruhově polarizovaného pole volí tak, aby úhel $\Delta\varphi$ byl $\pi/2$ nebo π . Jedná se o tzv. 90° a 180° pulsy.

2.2.3 Blochovy rovnice

Při studiu magnetické rezonance v látkách je výhodné studovat chování výsledného magnetického momentu rezonujících částic \vec{M} vztaheného k jednotkovému objemu vzorku. Fenomenologické pohybové rovnice pro tento vektor formuloval F. Bloch. Předpokládejme, že máme soustavu totožných gyromagnetických jader umístěnou do pole daného vztahem 2.8, kde časově závislou část můžeme libovolně vypnout či zapnout. Pro toto pole je pak naše soustava popsána systémem Blochových rovnic. Je zřejmé, že Blochovy rovnice musejí zahrnovat gyroskopické chování jader, musí tedy vycházet z pohybových rovnic tvaru 2.14. Na druhou stranu musí také odrážet vliv interakce soustavy rezonujících spinů s okolními částicemi a interakci těchto spinů mezi sebou.

Interakce spinů mezi sebou se obvykle nazývá spin-spinová interakce. Zajišťuje kolektivní chování částic. Interakce spinů s okolními částicemi se nazývá spin-mřížková interakce. Slovo mřížka zde má význam množiny všech stupňů volnosti energetického rezervoáru okolí. Spin-mřížková interakce se tak stará o výměnu energie soustavy rezonujících spinů s mřížkou. Spinový systém s ní tedy bude mít tendenci přecházet do tepelné rovnováhy. Při vypnutí časově proměnného pole \vec{B}_1 bude rovnovážná poloha vektoru magnetizace \vec{M}_0 orientována ve směru pole \vec{B}_0 . Bude tedy platit $\vec{M}_0 = (0, 0, M_0)$.

Při formulaci Blochových rovnic se předpokládá relaxační charakter ustavování rovnováhy. Pro složky vektoru magnetizace kolmé k poli \vec{B}_0 se zavádí tzv. příčná relaxační doba T_2 . Pro z-ovou složku magnetizace se pak zavádí tzv. podélná relaxační doba T_1 . Časové závislosti složek vektoru magnetizace uvažující jen relaxační procesy pak budou vypadat takto

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad 2.22$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad 2.23$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad 2.24$$

Když započteme navíc gyromagnetické chování jader dané vztahem tvaru 2.14 dostaneme rovnice

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_0)_x - \frac{M_x}{T_2} \quad 2.25$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_0)_y - \frac{M_y}{T_2} \quad 2.26$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_0)_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad 2.27$$

2.3 Interakce uvnitř sledovaného systému

2.3.1 Chemické stínění a chemický posuv

Vnější pole, do kterého je sledovaný systém vložen, ovlivní pohyby elektronů v elektronovém oblaku molekuly. Střední polohy elektronů sledovaných atomů jsou ovlivněny vazbou, které se účastní, a vazebným partnerem atomu. Tímto efektem pak vytvoří malou změnu magnetického pole v místě specifického jádra. Úhlová frekvence precese magnetického momentu tohoto jádra pak bude dána vztahem

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0(1 + \vec{\sigma}), \quad 2.28$$

kde $\vec{\sigma}$ se nazývá tenzor chemického stínění, který je bezrozměrný. Tenzor chemického stínění je konstantní v souřadnicové soustavě pevně spojené s danou molekulou. Za předpokladu náhodného rotačního pohybu molekuly má aditivní pole vytvořené chemickým stíněním náhodnou orientaci. Lze ukázat, že by pak čáry měly být rozšířeny aditivním rozdělením lokálního pole, které by mělo tvar

$$\vec{B}_{AD} = \frac{\vec{B}_{ADmax}}{2} \cos^2(\theta), \quad 2.29$$

kde B_{ADmax} je maximální velikost aditivního pole způsobeného rekonfigurací orbitů elektronového oblaku a úhel θ je z intervalu $\langle -\pi/2, \pi/2 \rangle$. Čáry by tak měly být rozšířeny a překrývat se. U kapalin se toto nepozoruje díky rychlému tepelnému pohybu molekul, který má za následek vystředování. Naměříme pak izotropní složku, která je průměrem.

$$\sigma_{izo} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}), \quad 2.30$$

Velikost chemického stínění je úměrná vnějšímu magnetickému poli. Pro účely srovnávání spekter z různých aparatur o různé užití magnetické indukci je třeba eliminovat závislost absolutní velikosti posunu na vnějším poli zavedením vhodné relativní veličiny. Kromě tenzoru či konstanty chemického stínění se tedy zavádí ještě pojem chemického posuvu. Ten je definován jako poměr rozdílu lokálního pole na studovaných jádrech a na jádrech zvoleného standartu k celkové velikosti lokálního pole na jádrech standartu. Tento poměr je násoben milionem a výsledný poměr je udáván v jednotkách ppm (parts per million).

$$\delta_{izo} [ppm] = \frac{\sigma_{st} - \sigma_{izo}}{1 - \sigma_{st}} * 10^6 \approx (\sigma_{st} - \sigma_{izo}) 10^6 \quad 2.31$$

Spektra jsou většinou vztažena k posunu signálu molekuly TMS, (tetramethylsilan, $S(CH_3)_4$).

2.3.2 Vzájemná interakce systému jaderných spinů

Interakce sledovaného systému jader se statickým magnetickým polem byla popsána hamiltoniánem 2.5 a její rozbor vedl mimo jiné na výsledek 2.12, který popisoval precesní chování magnetického momentu spinů. Sledované spiny však neinteragují pouze s tímto polem, ale také interagují mezi sebou navzájem. Vzájemné dipól-dipólové interakce objasňují například fenomén relaxace.

Přímá dipól-dipólová interakce

Každý jaderný spin se chová jako malý magnetický dipól generující v prostoru kolem sebe magnetické pole, které je pocíťováno ostatními spiny. Tato interakce je velmi často nazývána jako působení "skrze prostor", jelikož ke své realizaci nepotřebuje elektronový obal a působí mezi spiny přímo. Míra interakce závisí na vzdálenosti interagujících spinů a na orientaci jejich spojnice vzhledem ke konstantnímu poli \vec{B}_0 , obvykle se vyjadřuje dipól-dipólovou interakční konstantou,

$$DCC = \left(\frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j \hbar}{4\pi} \right) r^{-3}, \quad 2.32$$

kde μ_0 je permeabilita vakua, γ_i a γ_j jsou gyromagnetické poměry interagujících jader. V dalším předpokládejme, že indexem i je značeno sledované jádro a indexem j je značeno jádro "působící". Interakce je pochopitelně vzájemná, tato daná notace se však ukáže být výhodná vzhledem k tomu, že v následujícím nás bude částečně zajímat vždy pouze jeden z interagujících spinů. To se týká zejména relaxací sledovaných jader vlivem jader, která nejsou v danou chvíli středem zájmu. Interakce může být jak intramolekulární, tak intermolekulární. Interakce mezi spiny, které se nacházejí v různých molekulách, však bude slabá vzhledem k závislosti interakční konstanty na převrácené hodnotě třetí mocniny vzdálenosti mezi těmito spiny. V případě kapalné fáze se tato interakce středuje k nule vlivem rychlého tepelného pohybu, kdy jsou všechny orientace náhodné a stejně pravděpodobné. Její význam je však velký, jelikož je hlavním relaxačním mechanismem.

Nepřímá dipól-dipólová interakce

Jednotlivé spiny mohou také interagovat skrze vazebné elektrony. Magnetické momenty jader polarizují vazebné elektrony, tato polarizace je přenášena dále až k dalším jádrům. Lokální pole sledovaného jádra je tak ovlivňováno prostřednictvím této interakce. Ve spektru se objeví rozštěpení čáry sledované skupiny ekvivalentních jader. Toto rozštěpení odpovídá počtu možných hodnot celkového magnetického momentu sousedních interagujících skupin ekvivalentních jader. Vliv jader vázaných na atom přes další a další vazbu rychle mizí. Tuto interakci nazýváme nepřímou dipól-dipólovou interakcí, často také J-interakcí. Interakce má ten charakter, že její velikost nezávisí na externím magnetickém poli. Tato interakce se v kapalné fázi na rozdíl od přímé dipól-dipólové interakce vlivem molekulárního pohybu nestřeďuje k nule.

2.3.3 Chemická výměna

Pojem chemická výměna označuje všechny procesy, kdy sledované jádro přechází do jiného chemického stínění. Může jít o chemické reakce, konformační změny, výměnu atomu, tvorbu komplexů atd. Máme-li v nějaké molekule vzorku dvě konformace, mezi kterými může docházet k výměně, a které jsou chemicky a magneticky různé, uvidíme ve spektru dvě čáry v případě, že frekvence přechodů mezi jednotlivými konformacemi je nízká ve srovnání se vzdáleností těchto dvou čar ve spektru. V tomto režimu mluvíme o pomalé chemické výměně. Se vzrůstající rychlostí chemické výměny se čáry postupně rozšiřují, až se superponují na jednu jedinou čáru. Tato jediná čára je v počátku velmi široká, s dále vzrůstající frekvencí chemické výměny se však zužuje. Splynutí dvou čar v jednu nastává v situaci, kdy je frekvence chemické výměny řádově stejná s rozdílem původních dvou čar ve spektru. Podobná situace jako pro záměnu dvou konformací molekuly nastává, když se vyměňují celé sledované atomy, mezi dvěma magneticky různými vazebnými pozicemi. Tato výměna může probíhat intramolekulárně či intermolekulárně. Frekvence chemické výměny může být ovlivněna mnoha faktory. Jednoduchý model je uveden v rámci interpretace spekter v kapitole výsledky měření.

2.4 Relaxace spinového systému

2.4.1 Fenomenologické pozorování relaxace

Relaxací systému spinů nazýváme proces, při kterém se excitovaný spinový stav navrácí do rovnováhy. Vektor celkové magnetizace postupně nabývá své rovnovážné hodnoty. Rychlost tohoto procesu charakterizujeme relaxačními časy.

Pro systém spinů s hodnotou $1/2$ jsou hlavní příčinou relaxace fluktuace lokálního magnetického pole. Ty jsou způsobeny náhodným tepleným pohybem molekul. V případě jader se spinem $I > 1/2$ jsou další možnou příčinou relaxace elektrické kvadrupólové interakce. V případě kulově symetrických jader se spinem $I = 1/2$ je však tato interakce nulová.

Rozeznáváme dva typy relaxačních procesů. Relaxaci podélnou, která popisuje vývoj M_z složky vektoru celkové magnetizace, a relaxaci příčnou, která popisuje příčné složky vektoru celkové magnetizace M_x a M_y .

Podélná relaxace je spojena s výměnou energie mezi spiny a všemi stupni volnosti energetického rezervoáru ostatních molekul, které souhrnně nazýváme mřížkou. Podélná relaxace proto často bývá nazývána relaxací spin-mřížkovou. Složka M_z vektoru celkové magnetizace se navrácí do paralelní orientace vzhledem k vektoru pole \vec{B}_0 , kde má systém nejmenší hodnotu energie s přihlédnutím k hamiltoniánu 2.5. Z fenomenologického pohledu dostaneme rovnici popisující návrat této složky do rovnovážné polohy řešením Blochovy diferenciální rovnice 2.24. V případě, že pro vektor celkové magnetizace předpokládáme počáteční podmínku ve tvaru

$$M_z(0) = -M_0, \quad 2.33$$

získáme řešením rovnice 2.24 rovnicí

$$M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-t/T_1}) \quad 2.34$$

kde M_0 je rovnovážná hodnota podélné složky celkové magnetizace a T_1 je podélná relaxační doba.

Příčná relaxace je také spojena s interakcí mezi spiny navzájem. Ve své podstatě jde o adiabatický proces, nedochází zde tedy ke změně energie spinového systému. Často tento proces bývá také nazýván relaxací spin-spinovou. Časový vývoj příčné složky jaderné magnetizace dostaneme opět řešením Blochovy diferenciální rovnice. V tomto případě je až na nepodstatný faktor fáze lhostejné, zda budeme řešit rovnici 2.22 nebo rovnici 2.23. Bez újmy na obecnosti zvolíme jako reprezentativní například složku M_x . Řešením rovnice 2.22 s počáteční podmínkou

$$M_x(0) = M_0, \quad 2.35$$

dostaneme

$$M_x(t) = M_0 e^{-t/T_2} \quad 2.36$$

kde M_0 je opět rovnovážná hodnota podélné složky celkové magnetizace a T_2 je nyní příčná relaxační doba.

2.4.2 Mechanismus dipól-dipólové relaxace

Mechanismus relaxace je možné vysvětlit jako důsledek fluktuační lokálního pole v místě sledovaného jádra [5]. Tyto fluktuační pole mohou pocházet od ostatních spinů obsažených v systému, nebo od anizotropie chemického stínění prostřednictvím rotačních pohybů celé molekuly nebo části obsahující sledované jádro.

Pro bližší prozkoumání můžeme bez újmy na obecnosti vybrat například x-ovou složku lokálního fluktujícího pole B_x . Budeme-li předpokládat, že fluktující pole má náhodný charakter, bude pro něj platit :

- fluktující pole má nulovou střední hodnotu $\langle B_x(t) \rangle = 0$. Totéž platí, nestředujeme-li přes čas, ale přes všechny spiny v jednom daném čase.
- střední kvadratická odchylka fluktujícího pole je různá od nuly $\langle B_x^2(t) \rangle \neq 0$. Tato hodnota je stejná pro všechna ekvivalentní sledovaná jádra v celém systému.

Pro popis funkce, jejíž hodnoty se v čase náhodně mění, zavádíme tzv. korelační funkci. Funkce s náhodnými hodnotami budiž zmíněná x-ová složka lokálního fluktujícího pole. Korelační funkce pak bude mít tvar

$$K_x(\tau) = \langle B_x(t) B_x(t + \tau) \rangle \quad 2.37$$

kde se středuje přes čas.

Vzhledem k náhodnosti fluktuací funkce $B_x(t)$ musí funkce $K(\tau)$ pro $\tau \rightarrow \infty$ klesat k nule, zatímco pro $\tau = 0$ nabývá své maximální hodnoty. Funkce $K(\tau)$ se používá ve tvaru

$$K_x(\tau) = \langle B_x^2(t) \rangle e^{-|\tau|/\tau_c} \quad 2.38$$

kde τ_c je tzv. korelační doba.

Pro relaxaci je velmi důležitá spektrální hustota korelační funkce, která je definovaná vztahem

$$J_x(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} K_x(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad 2.39$$

Přímou integrací 2.38 pak dostaneme

$$J_x(\omega) = \langle B_x^2(t) \rangle \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad 2.40$$

Někdy se zavádí pojem normované spektrální hustoty korelační funkce :

$$J_{norm}(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad 2.41$$

Pro sledované spiny s hodnotou 1/2 je nejdůležitějším relaxačním mechanismem dipól-dipólová relaxace, dále se většinou uvažuje relaxace vlivem anizotropie chemického stínění.

2.4.3 Výpočet relaxačních rychlostí dipól-dipólové relaxace

Relaxační rychlosti se dají vypočítat teoreticky. Přesný a jistý výpočet je vzhledem ke všem interakcím velmi obtížný. Vznik mikroskopické teorie relaxace se datuje ke konci první poloviny 20. století. Velkými průkopníky v tomto ohledu byli pánové N. Bloembergen, E.M.Purcell a R.V.Pound, kteří v roce 1948 uveřejnili v časopise Physical Review článek [1], kde byl detailně popsán relaxační mechanismus jako důsledek dipól-dipólové interakce. Dnes je sada odvození a teorie obsažená v tomto článku známá jako BPP-teorie. Článek se zabýval především kapalnou fází. Byl psán s využitím metrické soustavy c.g.s.. Převzaté vzorce ponechávám nezměněné, tedy stále v soustavě c.g.s. Závěrečné formule, které jsou esenciální pro tuto bakalářskou práci, již uvádím převedené do metrické soustavy SI.

Výchozí bod pro objasnění fenoménu relaxace a odvození relaxačních rychlostí v práci BPP byl hamiltonián celého systému umístěného do magnetického pole

$$H = \sum_i \gamma_i \hbar \vec{I}_i \cdot \vec{H}_0 + \sum_i \gamma_i \hbar \vec{I}_i \cdot \sum_j \left[\frac{\gamma_j \hbar \vec{I}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3\gamma_j \hbar \vec{r}_{ij} \cdot (\vec{r}_{ij} \vec{I}_j)}{r_{ij}^5} \right]. \quad 2.42\text{-cgs}$$

Druhý člen tohoto hamiltoniánu představuje dipól-dipólovou interakci. Každé sledované jádro cítí kromě statického pole ještě pole lokální, které se skrývá v pravé části druhého členu hamiltoniánu, v sumaci přes j . Dipól-dipólová interakce se dá vhodnými úpravami a přepisem do sférických souřadnic upravit na součet šesti termů.

$$H_{dd} = \gamma^2 \hbar^2 r_{ij}^{-3} (A + B + C + D + E + F). \quad 2.43\text{-cgs}$$

kde

$$\begin{aligned} A &= I_{zi} I_{zj} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) \\ B &= -\frac{1}{4} [(I_{xi} - iI_{yi})(I_{xj} + iI_{yj}) + (I_{xi} + iI_{yi})(I_{xj} - iI_{yj})] (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) \\ C &= -\frac{3}{2} [(I_{xi} + iI_{yi})I_{zj} + (I_{xj} + iI_{yj})I_{zi}] \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} e^{-i\phi_{ij}} e^{i\gamma H_0 t} \\ D &= -\frac{3}{2} [(I_{xi} - iI_{yi})I_{zj} + (I_{xj} - iI_{yj})I_{zi}] \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} e^{i\phi_{ij}} e^{-i\gamma H_0 t} \\ E &= -\frac{3}{4} [(I_{xi} + iI_{yi})(I_{xj} + iI_{yj})] \sin^2 \theta_{ij} e^{-2i\phi_{ij}} e^{2i\gamma H_0 t} \\ F &= -\frac{3}{4} [(I_{xi} - iI_{yi})(I_{xj} - iI_{yj})] \sin^2 \theta_{ij} e^{2i\phi_{ij}} e^{-2i\gamma H_0 t} \end{aligned} \quad 2.44\text{-cgs}$$

Term A a term B jsou poruchou nezávislou na čase. Term C až F reprezentují periodickou poruchu o malé amplitudě. Předpokládáme-li, že celková energie spinového systému je popsán kvantovým číslem m , můžeme termy rozdělit podle působení na vlnovou funkci celého systému. Termy A a B nemění celkové magnetické číslo m . Termy C a D ho pak zvyšují či snižují o jedničku, $\Delta m = \pm 1$. Termy E a F mění magnetické číslo o dvojkou, $\Delta m = \pm 2$. V modelovém případě naprosto rigidní mřížky by přechody způsobené termy C až F byly zakázané s ohledem na splnění zákona zachování energie. Term B odpovídá simultánnímu překlopení dvou opačných spinu, tedy výměně kvanta mezi nimi.

Připustíme-li, že mřížka není zcela pevná a části termů obsahující souřadnice se mohou měnit v čase, zjistíme, že budou indukovány přechody, kde se již kvantové číslo m celého systému bude měnit. Spinový systém si tak bude vyměňovat energii s mřížkou.

Definujeme Fourierův obraz tří typů souřadnicových částí jednotlivých termů

$$\left\langle \sum_j \left| (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}(t)) r_{ij}^{-3}(t) \right|^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} J_0(\nu) d\nu$$

$$\left\langle \sum_j \left| \sin \theta_{ij}(t) \cos \theta_{ij}(t) e^{i\varphi_{ij}(t)} r_{ij}^{-3}(t) \right|^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} J_1(\nu) d\nu \quad 2.45\text{-cgs}$$

$$\left\langle \sum_j \left| \sin^2 \theta_{ij}(t) e^{2i\varphi_{ij}(t)} r_{ij}^{-3}(t) \right|^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} J_2(\nu) d\nu$$

kde ν značí frekvenci.

Uvážíme-li nyní termy C až F, vidíme, že v případě kdy hodnota $J_1(-\nu_0)$ a hodnota $J_1(+\nu_0)$, kde ν_0 je Larmorova frekvence, jsou nenulové, C a D se stanou časově nezávislými poruchami. Podobně je tomu pro nenulovost spektrálních hustot $J_2(-2\nu_0)$ a $J_2(+2\nu_0)$ ve vztahu k termům E a F. Tímto jsou umožněny přechody, kdy se mění magnetické číslo systému o $\Delta m = \pm 1$ respektive o $\Delta m = \pm 2$.

Výpočtem z poruchové teorie získáme pravděpodobnost přechodu, kdy se změní magnetické číslo systému o $\Delta m = +1$. Pravděpodobnost pro stejná jádra je dána vztahem [1]

$$W_{m_i \rightarrow m_{i+1}} = \frac{3}{4} \gamma_i^4 \hbar^2 (I - m_i)(I + m_i + 1) I(I + 1) \left(J_1(-\nu_0) + \frac{1}{2} J_2(-2\nu_0) \right) \quad 2.46\text{-cgs}$$

Pro různá jádra se pak vztah 2.46 zobecní na vztah [1]

$$W_{m_i \rightarrow m_{i+1}} = \frac{3}{4} \gamma_i^2 \hbar^2 (I_i - m_i)(I_i + m_i + 1) \left[\sum_j \gamma_j^2 I_j(I_j + 1) \right] \left(J_{1j}(-\nu_{0i}) + \frac{1}{2} J_{2j}(-\nu_{0j} - \nu_{0i}) \right), \quad 2.47\text{-cgs}$$

kde $\nu_{0j} = \gamma_j H_0 / 2\pi$ a opět byla použita notace s písmeny i resp. j pro sledované jádro resp. "působící" jádro.

Rozborem pravděpodobností přechodů, jejichž poměr je vážen Boltzmanovým faktorem, a uvážením diferenciální rovnice popisující vývoj rozdílů populací jednotlivých hladin, dostáváme, že systém se vyvíjí do rovnováhy s mono-exponenciálním průběhem. Tento proces je charakterizován časem T_1 , pro který platí jednoduchý vztah

$$T_1 = \frac{1}{2W}, \quad 2.48\text{-cgs}$$

kde za W můžeme dosadit ze vztahu 2.46-cgs resp. 2.47-cgs.

Výsledek, který v sobě nese mono-exponenciální návrat do rovnováhy, nepředpokládá, že by na sledované jádro mohla být odněkud přenášena magnetizace

vlivem efektu NOE (část 2.6). Dále v teorii BPP nebyla zahrnuta relaxace vlivem anizotropie chemického stínění. Tyto efekty v té době nebyly pozorovány.

Relaxační doba T_1 ve vztahu 2.48-cgs by dobře popisovala reálný systém, kdyby celková pravděpodobnost přechodu byla určena jen vztahem 2.46-cgs resp. 2.47-cgs., tedy kdybychom uvažovali relaxační mechanismus jen jako důsledek dipól-dipólové interakce. Ve skutečnosti interakcí může být vícero, například relaxace vlivem anizotropie chemického stínění, proto je vhodné definovat veličinu, kterou nazýváme relaxační rychlostí, abychom postihli současné započtení několika relaxačních mechanismů do výsledné celkové relaxační doby. Ve vztahu

$$R_\alpha = \frac{1}{T_{1\alpha}}, \quad 2.49$$

je R_α relaxační rychlost způsobená sledovanému jádru vlivem interakce α a $T_{1\alpha}$ je relaxační doba, se kterou by systém spinů přecházel do rovnováhy, kdyby na sledovaná jádra nepůsobila již žádná jiná interakce.

Výslednou relaxační dobu, s uvážením všech druhů interakcí, získáme jako

$$\frac{1}{T_{1\text{celková}}} = R_\alpha + R_\beta + R_\gamma + \dots = \frac{1}{T_{1\alpha}} + \frac{1}{T_{1\beta}} + \frac{1}{T_{1\gamma}} + \dots \quad 2.50$$

Tato bakalářská práce se věnuje relaxaci vodíkových jader. Fluktuující pole, v případě dipól-dipólové interakce, vytvářejí jak ostatní vodíková jádra, tak jádra deuteria. Vodíková jádra, protony, mají spin $1/2$, jádra deuteria mají spin 1 . Dosadím-li tyto hodnoty do vztahů 2.46-cgs a 2.47-cgs, tak prostřednictvím vztahů 2.48 a 2.49 získám

$$R_H = \frac{9}{8} \gamma^4 \hbar^2 \left(J_1(-\nu_0) + \frac{1}{2} J_2(-2\nu_0) \right) \quad 2.51\text{-cgs}$$

$$R_D = 3 \gamma_H^2 \gamma_D^2 \hbar^2 \left(J_{1D}(-\nu_{0H}) + \frac{1}{2} J_{2D}(-\nu_{0D} - \nu_{0H}) \right), \quad 2.52\text{-cgs}$$

kde R_H má význam relaxační rychlosti, kterou pocítují sledovaná vodíková jádra vlivem ostatních vodíkových jader. R_D má význam analogický, jen v tomto případě jsou působícími spiny jádra deuteria. Ve vztahu 2.52-cgs jsem již, místo notace s indexy i a j , použil indexování H pro jádra vodíku a D pro jádra deuteria.

Spektrální hustoty J_1 resp. J_2 přísluší korelační funkci typu 2.40, kde jako fluktuující funkce vystupují souřadnicové části termů C a D resp. termů E a F. Máme tedy

$$J(\nu) = \langle F^2(t) \rangle \frac{2\tau_c}{1 + 4\pi^2 \nu^2 \tau_c^2}, \quad 2.53$$

kde výrazy

$$\begin{aligned}
F_0 &= (1 - 3\cos^2\theta_{ij})r_{ij}^{-3} \\
F_1 &= \sin\theta_{ij} \cos\theta_{ij} e^{i\varphi_{ij}} r_{ij}^{-3} \\
F_2 &= \sin^2\theta_{ij} e^{2i\varphi_{ij}} r_{ij}^{-3}
\end{aligned}
\tag{2.54}$$

jsou souřadnicové funkce.

Považujme vzdálenosti interagujících spinů za konstantní a molekulu považujme za rigidní. Dále předpokládejme, že pohyb molekuly je zcela náhodný, takže žádná z orientací spojnice interagujících spinů není preferována. V takovémto přiblížení snadno určíme střední hodnoty souřadnicových funkcí jako

$$\begin{aligned}
\langle F_0^2(t) \rangle &= \frac{4}{5} r^{-6} \\
\langle F_1^2(t) \rangle &= \frac{2}{15} r^{-6} \\
\langle F_2^2(t) \rangle &= \frac{8}{15} r^{-6} .
\end{aligned}
\tag{2.55}$$

Dosadíme-li poslední vztahy do vztahu 2.51-cgs a 2.52-cgs dostaneme

$$R_H = \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + 4\pi^2 v_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 16\pi^2 v_0^2 \tau_c^2} \right)
\tag{2.56-cgs}$$

$$R_D = \frac{4}{5} \frac{\gamma_H^2 \gamma_D^2 \hbar^2}{r^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + 4\pi^2 v_{0H}^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\pi^2 (v_{0H} + v_{0D})^2 \tau_c^2} \right) .
\tag{2.57-cgs}$$

kde τ_c je korelační čas.

Předpokládáme-li, že má molekula, ve které se nachází "působící" i pozorovaný spin, sférický tvar, můžeme v prvním přiblížení odhadnout korelační čas jako

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT},
\tag{2.58}$$

kde k je Boltzmannova konstanta, T je absolutní teplota, a je poloměr molekuly a η je viskozita jejího okolí [1].

Relaxační rychlosti převedeme do metrické soustavy SI. S využitím vztahu 2.32 pak dostáváme výrazy

$$R_{1_H}^{DD} = \frac{3}{10} (DCC_{H-H})^2 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right) \quad 2.59$$

$$R_{1_D}^{DD} = \frac{4}{5} (DCC_{H-D})^2 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_{0H}^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_{0H} + \omega_{0D})^2 \tau_c^2} \right). \quad 2.60$$

Z knihy [5] je pak převzat vztah pro první přiblížení příčné relaxační rychlosti

$$R_{2_H}^{DD} = 2\gamma^2 b^2 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \tau_c \right), \quad 2.61$$

kde γ je gyromagnetický poměr vodíku a b je konstantní magnituda lokálního fluktuujícího pole.

2.4.4 Relaxace vlivem anizotropie chemického posunu

Chemické stínění jádra je typicky anizotropní. Vykonává-li molekula, toto jádro obsahující, rotační pohyby, tvoří se v místě jádra lokální fluktuující magnetické pole. Amplitudu této interakce, která závisí na složkách tenzoru chemického stínění, značíme CSA_{eff} . Pro relaxační rychlost způsobenou jádru vlivem anizotropie chemického stínění (CSA) platí

$$R_1^{CSA} = \frac{1}{3} (\gamma_H B_0)^2 CSA_{eff}^2 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right) \quad 2.62$$

$$R_2^{CSA} = \frac{1}{3} (\gamma_H B_0)^2 CSA_{eff}^2 \left[\frac{2\tau_c}{3} + \frac{1}{2} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right) \right] \quad 2.63$$

2.5 Model Lipari-Szabo

Pro případ složitější molekuly, kdy kromě celkového rotačního pohybu jsou možné ještě rotace některých částí molekuly, můžeme použít Lipari-Szabo přístup [9]. Model obsahuje dva korelační časy, jeden pro rotaci molekuly jako celku, τ_m , další pak pro rotaci nějaké její části, τ_e . Příspěvek každého z těchto korelačních časů je vážen parametrem uspořádání S^2 , který nabývá hodnot 0 až 1. Model předpokládá, že globální i lokální pohyby jsou nezávislé a globální pohyb je izotropní. Lipari-Szaboovy spektrální hustoty jsou pak dány vztahem

$$J(\omega) = \frac{2}{5} \left(\frac{S^2 \tau_m}{1 + \omega^2 \tau_m^2} + \frac{(1 - S^2) \tau_e}{1 + \omega^2 \tau_e^2} \right), \quad 2.64$$

kde $\tau^{-1} = \tau_m^{-1} + \tau_e^{-1}$.

2.6 Nukleární Overhouseův efekt (NOE)

NOE je důsledkem spin-spinové interakce. Jde o přenos magnetizace mezi dvěma spiny [6]. Tento přenos se nazývá křížová relaxace. Mluvíme-li v souvislosti s tímto efektem o stejných jádrech, pak jde o NOE homonukleární, v opačném případě se jedná o NOE heteronukleární. Obvykle se používá k cílenému navýšení magnetizace sledovaných jader.

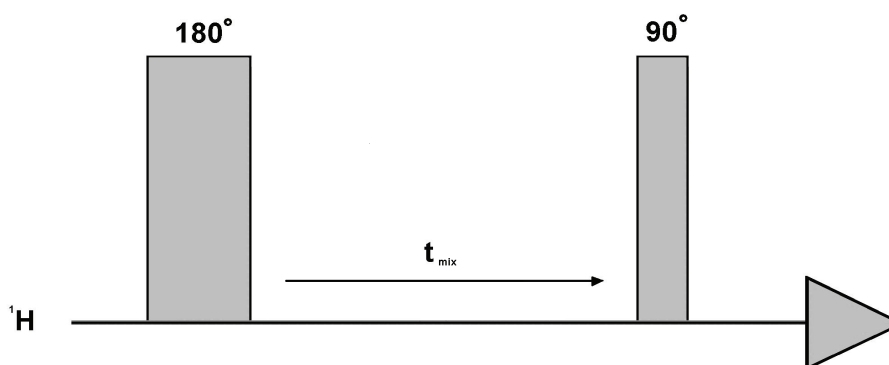
Kapitola 3

Metodika měření

3.1 Měření relaxační doby T_1

3.1.1 Inversion recovery

Pro měření podélné relaxační doby T_1 se standardně používá pulsní metody Inversion recovery, v překladu "návrat po inverzi". V podstatě jde o aplikaci rf-pulsu, který překlápí celkovou magnetizaci systému z rovnovážné polohy o 180° , tedy do polohy antiparalelní ke statickému magnetickému poli. Radiofrekvenční puls, který překlápí magnetizaci o 180° bývá často označován jako π -puls. Z fenomenologického hlediska je otáčení magnetizace řešeno ve vztahu 2.21, kdy je potřeba vhodně nastavit délku rf-pulsu s ohledem na gyromagnetický poměr jádra a amplitudu rf-pole. Po překlopení se magnetizace vyvíjí podle Blochovy rovnice 2.24 respektive dle jejího řešení 2.34. Vidíme, že se celková magnetizace systému bude po překlopení opět navracet do své rovnovážné polohy. Času ihned po překlopení, po aplikaci π -pulsu, přiřazujeme počátek časového vývoje, $t = 0$. Aplikujeme-li v nějakém čase, po který se systém navracel do rovnováhy, puls, který otočí magnetizaci o 90° , tzv. $\pi/2$ -puls, překlápí se aktuální velikost z-ové složky magnetizace zpět do roviny příčné a v měřicí cívce sledujeme signál volné precese (FID), jehož amplituda odpovídá této hodnotě. Časový interval mezi počátkem vývoje a okamžikem, kdy jsme aplikovali $\pi/2$ -puls bývá označován jako "mixing time", t_{mix} . Vhodnou volbou tohoto časového intervalu lze proměřit celou závislost z-ové složky magnetizace na čase. Relaxační dobu T_1 pak získáme nafitováním změřené závislosti rovnicí 2.34. V případě že opakovací doba sekvence IR nezaručuje úplné nasycení spinového systému, fituje se naměřená závislost modifikovanou rovnicí 2.34, kde modifikace spočívá v záměně dvojky před exponenciální částí za volný parametr. Schéma sekvence Inversion recovery je na obrázku 3.1.

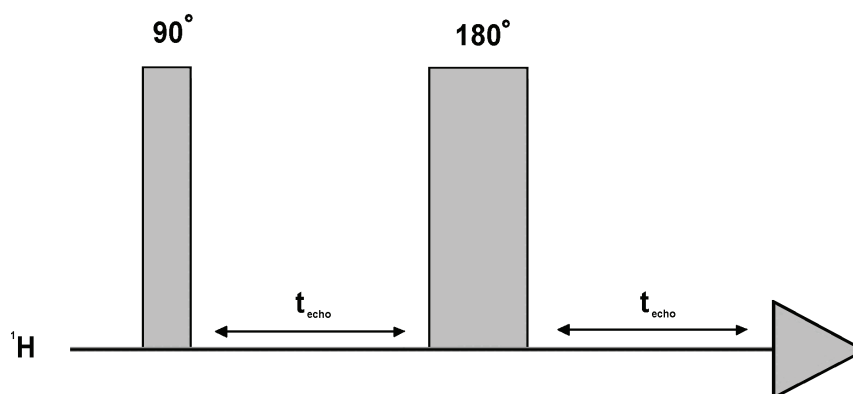


Obr 3.1 : Pulsní sekvence Inversion recovery

3.2 Měření relaxační doby T_2

3.2.1 Sekvence spinového echa

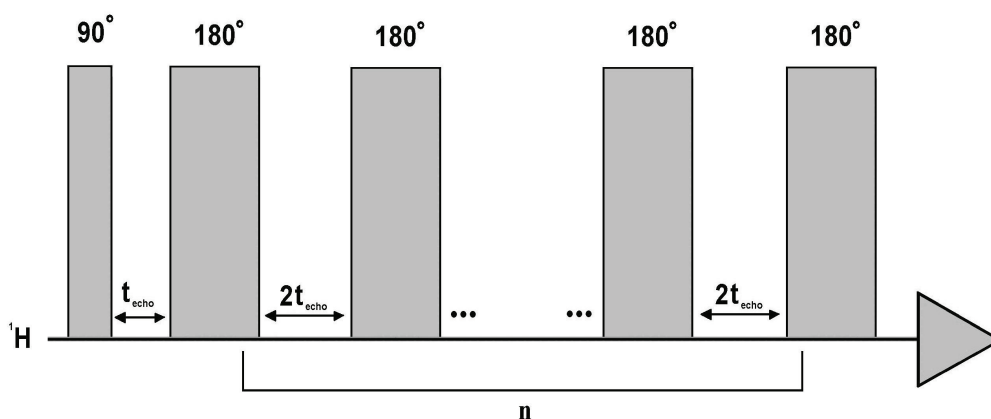
Relaxační doba se výhodně měří pomocí tzv. sekvence spinového echa. Tato pulsní sekvence začíná aplikací $\pi/2$ -pulsu, kterým se vektor celkové magnetizace systému sklopí do roviny příčné, tedy do roviny xy. Příčná složka magnetizace resp. měřený signál pak začne klesat k nulové hodnotě. Pokles velikosti příčné složky vektoru magnetizace je principiálně způsoben dvěma mechanismy. Primárně je způsoben jako důsledek spin-spinové interakce. Dále je tento pokles způsoben nehomogenitou statického pole. Signál pocházející od jednotlivých spinů, který byl ihned po aplikaci $\pi/2$ -pulsu koherentní, se začne rozfázovávat vlivem toho, že díky nehomogenitě pole má každé sledované jádro o malou hodnotu rozdílnou Larmorovu frekvenci. Signál má tedy tvar FIDu. Tvar je současně modulován oběma mechanismy. Vliv nehomogenity pole vede k poměrně rychlé ztrátě signálu. Vhodnou aplikací π -pulsu ho však můžeme kompenzovat. Když v jistém čase, nazývaném echo-čas, t_{echo} , aplikujeme π -puls, tak se všechny spiny, které jsou již víceméně nekoherentní, překlopí o π . V dalším vývoji spinového systému pak "opozděné" spiny začnou dohánět spiny s rychlejší precesí a naopak. Po uplynutí dalšího echo-času pak dojde k opětovné koherenci spinů a v na měřicí cílce pak pozorujeme signál, který je nazýván signálem spinového echa. Tento signál má tvar symetrického FIDu, nicméně jeho amplituda je dána jen spin-spinovou relaxací resp. velikostí echo-času. Vhodnou volbou echo-času můžeme proměřit celý pokles velikosti příčné složky magnetizace, která je však již způsobena pouze spin-spinovou relaxací. Schéma této sekvence je na obrázku 3.2.



Obr 3.2 : Pulsní sekvence spinového echa

3.2.1 Sekvence CPMG

Kromě uvedené základní sekvence spinového echa se pro měření relaxačního času T_2 velice často využívá sekvence CPMG [5]. Název této sekvence je abreviací jmen jejich tvůrců, jmenovitě Carr, Purcell, Meiboom, Gill. Sekvence spočívá v několikanásobné aplikaci π -pulsu, kde časový odstup jednotlivých pulsů, echo-čas, zůstává konstantní. Tato pulsní sekvence kompenzuje pokles signálu vlivem případné difuze a zároveň odstraňuje interferenční jevy mezi dipól-dipólovou relaxací a relaxací vlivem anizotropie chemického stínění. Po uplynutí jednoho echo-času od aplikace posledního π -pulsu pozorujeme signál spinového echa. Schéma sekvence CPMG je na obrázku 3.3.



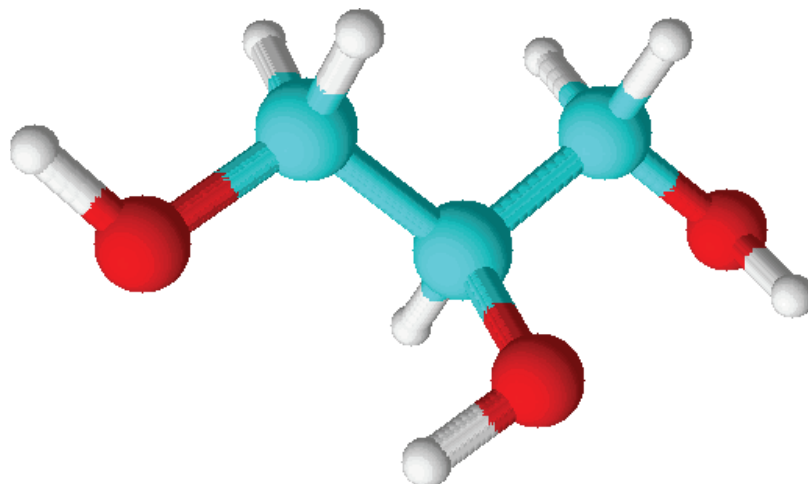
Obr. 3.3 : Schéma pulsní sekvence CPMG

Kapitola 4

Ideální chemické látky

4.1 Glycerol

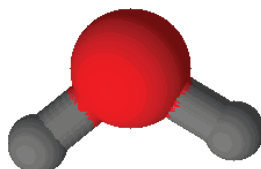
Glycerol, jiným názvem glicerín či systematicky propan-1,2,3-triol, je za normálních podmínek bezbarvá hygroskopická viskózní kapalina. Jde o důležitou biogenní organickou sloučeninu. Sumární vzorce této látky je $C_3H_8O_3$. Chemicky lze zařadit mezi alkoholy, jedná se o trojsytný alkohol. Glycerol je neomezeně mísitelný s vodou. Pro hodnotu tlaku 100kPa taje při teplotě 17,8 °C a teplota varu je rovna 290 °C. Za normálních podmínek má tato látka hustotu 1,26g/cm³. Průměrná molekulární hmotnost je 92,0938g/mol. Model molekuly glycerolu, vypočtený programem ChemSketch, je na obrázku 4.1. Atomy uhlíku jsou znázorněny modrou barvou, atomy kyslíku mají červenou barvu a vodíky pak barvou bílou.



Obr 4.1 : Prostorové uspořádání molekuly glycerolu.

4.2 Těžká voda

Druhou výchozí látkou pro tvorbu vzorků je těžká voda, oxid deuteria. Molekula této sloučeniny, se sumárním vzorcem D_2O , je tvořena jedním kyslíkem a dvěma atomy deuteria. Až na drobné nuance, způsobené vyšší hmotností atomu deuteria oproti atomu vodíku, vykazuje tato molekula totožné chemické chování jako molekula H_2O . Pro hodnotu tlaku 100kPa taje při teplotě 3,82 °C a teplota varu pro tlak 101,3kPa je rovna 101,42 °C. Při teplotě 20 °C má tato látka hustotu 1,1056g/cm³. Průměrná molekulární hmotnost je 20,0294g/mol. Prostorový model molekuly těžké vody, vypočtený programem ChemSketch, je na obrázku 4.2. Atomy deuteria jsou zde znázorněny tmavě šedou barvou, atomy kyslíku jsou červené.

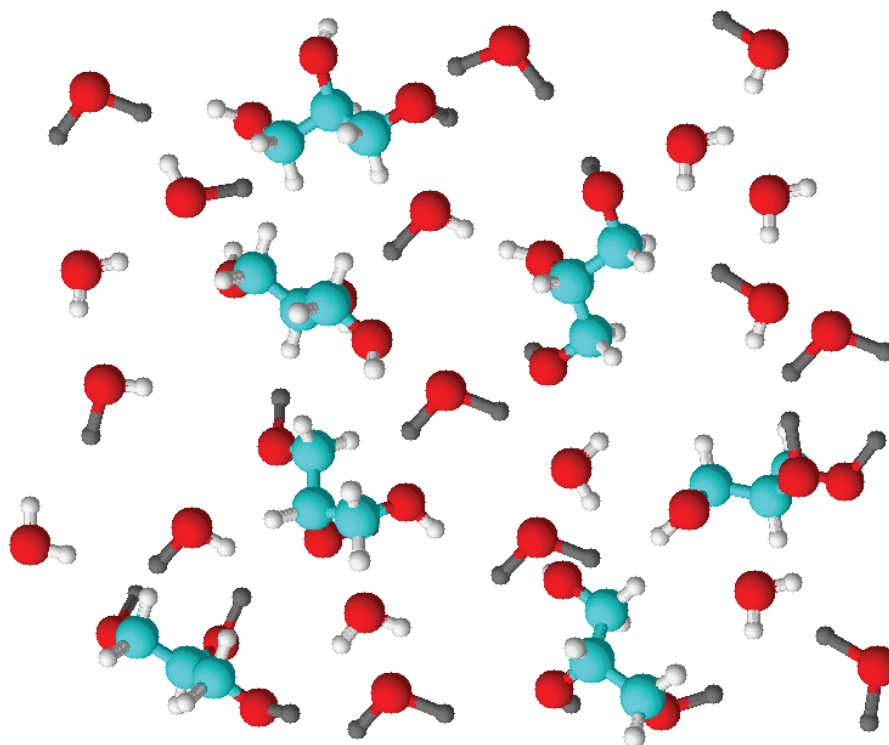


Obr 4.2 : Prostorové schéma molekuly těžké vody.

4.3 Schéma směsí

Vzorky na kterých bylo měření prováděno, byly míchány z glycerolu a těžké vody. I v případě superčistých výchozích látek, nebude výsledný vzorek obsahovat pouze molekuly D_2O a glycerolu. Mezi vazebnými pozicemi na všech atomech kyslíku ve vzorku, kde byli původně vázány atomy vodíku či deuteria, bude probíhat chemická výměna. V prvopočátku budou vyměnitelné vodíky vázány na třech atomech kyslíku v molekulách glycerolu a všechny vyměnitelné atomy deuteria vázány na atomu kyslíku v molekulách těžké vody. Stav, ve kterém je na vzorku prováděn experiment, je pokládán za ustálený vzhledem k distribuci atomů vodíku a deuteria v molekulách glycerolu a vody. Slovem voda je zde myšlen souhrnný výraz pro molekuly normální vody, H_2O , polotěžké vody, HDO, a těžké vody, D_2O . Výrazem polotěžká voda jsou označovány molekuly typu HDO, tedy molekuly, kde je oproti normální vodě jeden atom vodíku nahrazen deuteriem. Vzorek ve výsledném stavu bude obsahovat molekuly se sumárními vzorci H_2O , HDO, D_2O , $C_3H_8O_3$, $C_3DH_7O_3$, $C_3D_2H_6O_3$ a $C_3D_3H_5O_3$. Poslední čtyři sumární vzorce patří molekulám glycerolu s žádným, jedním, dvěma resp. třemi vyměněnými atomy vodíku z OH-skupiny za deuterium. V ustáleném stavu předpokládáme, že pravděpodobnost, se kterou na libovolném kyslíku ve směsi najdeme navázaný vodík či deuterium, je dána

poměrem počtů vyměnitelných atomů kyslíku resp. deuteria ve vzorku. Ilustrativní schéma složení obecného vzorku, kde konformace jednotlivých molekuly jsou vypočítány pomocí programu ChemSketch, je na obrázku 4.3. Různé druhy atomů jsou znázorněny výše zmíněnými barvami.



Obr 4.3 : Schéma složení obecného vzorku.

4.4 Parametry uvažovaných jader

Jádro vodíku, proton, má gyromagnetický poměr $2,6752 \cdot 10^8 \text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$. Gyromagnetický poměr jádra deuteria, jednoho protonu a jednoho neutronu, je $4,107 \cdot 10^7 \text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$. Hodnoty jsou převzaty z [5].

Kapitola 5

Parametry experimentů

5.1 Specifikace vzorků

5.1.1 Notace

Experimenty byly primárně provedeny na sadě různě koncentrovaných směsí glycerolu s "těžkou vodou". Název druhé výchozí látky, "těžká voda", je dán do uvozovek, aby tím bylo vyjádřeno, že materiál tohoto druhu nebyl zcela čistý. Tato notace se ukáže výhodná zejména z toho důvodu, že v dalším bude nutné odlišit těžkou vodu, D_2O , jako takovou. V celé této práci se koncentrací či obsahem myslí hmotnostní koncentrace. Výraz typu x% tedy označuje hmotnostní podíl zmiňované látky ve směsi. O "těžké vodě", která byla pro ředění vzorku k dispozici, můžeme říci, že obsahuje 2,71% normální vody (viz kapitola 6), ve smyslu modelu, kdy neuvažujeme molekuly typu HDO. V tomto smyslu bude tedy dále hovořeno o nečistotě "těžké vody". Model je užit jen v souvislosti s nečistotou výchozích látek, v interpretaci relaxací se již molekuly HDO uvažují. Měřením bylo zjištěno, že glycerol, který byl užit na výrobu vzorků, byl čistý. Procentuální obsah H_2O v jednotlivých výchozích látkách, 0% pro glycerol a 2,71% pro "těžkou vodu", byl stanoven pomocí počítaných předpovědí a mapy součtů čtverců odchylek. Tento výpočet je proveden v souvislosti s analýzou spekter na začátku kapitoly 6. Jak vzorky, tak jim příslušné výsledky experimentů jsou číslem a znakem vyjadřujícím procenta přímo značeny. Pro všechny vzorky to vždy znamená podíl hmotnosti glycerolu na hmotnosti směsi.

5.1.2 Míchání vzorků

Směsi glycerol-"těžká voda" (Sada GD)

Vzorky byly míchány z "těžké vody" a glycerolu. Pro experimentální provedení byly namíchány tyto vzorky : 2%, 5%, 10%, 30%, 50%, 60%, 70%, 80%, 85%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% a 100%.

Vzorky byly pečlivě připraveny pomocí analytických vah. Vzhledem k tomu, že plastové nádoby na vzorky měly objem kolem 60ml, bylo cílové množství každého vzorku kolem 55ml. Takto velké množství vzorku bylo vytvořeno i z důvodu eliminace velké relativní chyby způsobené manipulací s příliš malými objemy. Digitální analytické váhy měly rozsah 210g, zobrazovaly hmotnost v gramech s rozlišením na 4 desetinná místa.

Pro vzorky 2% až 70% byl zvolen následující postup míchání.:

Prázdna plastová nádobka byla umístěna na digitální váhy, byla zapsána její hmotnost, poté byla vytárována. Do nádobky bylo dáno jisté množství glycerolu, byla zapsána jeho hmotnost a opět byly váhy vynulovány pomocí tlačítka "tare". Z hmotnosti glycerolu bylo vypočteno množství "těžké vody", které je nutné přidat, aby byla dosažena cílená výsledná koncentrace vzorku. Vypočtené množství "těžké vody" bylo do nádobky s glycerolem aplikováno nalitím a pomocí pipety za současného sledování přibývajících hmotnosti vzorku. Zatímco nepřesnost zvažení glycerolu byla dána pouze nominální nepřesností užitých vah, přesnost aplikace "těžké vody" byla krom nepřesnosti vah dána velikostí nejmenší kapky v tom smyslu, že bylo obtížné přidat do vzorku přesné množství "těžké vody". Nepřesnost analytických vah je vůči průměrné hmotnosti kapky (řádově 1mg) zanedbatelná.

Pro vzorky 80% až 100% byl zvolen postup zcela analogický, jen výchozí látky byly do vzorku přidávány v obráceném pořadí.

Kromě sady glycerol-"těžká voda" byla ještě proměřena sada glycerol-normální voda-"těžká voda", která je popsána dále. V případě, že by mohlo dojít k záměně entit týkajících se některé sady vzorků, budou tyto sady dále rozlišeny pomocí spodního indexu. Vzorky ze sady glycerol-"těžká voda" budou značeny indexem GD, vzorky ze sady glycerol-normální voda-"těžká voda" pak indexem GHD. Tato notace bude použita zejména v grafech, aby se stručně odlišilo, o kterou sadu jde.

Hmotnostní konc. [%]	2	5	10	30	50	60	70
Hmotnostní konc. [%]	80	85	90	91	92	93	94
Hmotnostní konc. [%]	95	96	97	98	99	100	

Tabulka 5.1 : Namíchané vzorky, sada GD

Výpočtem na základě zákona o kvadratickém šíření chyby a dílčích chyb entit při míchání bylo zjištěno, že chyba v u žádného vzorku nedosahuje velikosti 1 promile z nominální hodnoty koncentrace. Chyby koncentrací jsou velmi malé vůči nominálním. Dále je tato chyba není uvažována.

Směsi glycerol-normální voda-"těžká voda" (Sada GHD)

Byla proměřena i sada vzorků typu glycerol-normální voda-"těžká voda" za účelem posouzení příspěvku intermolekulární interakce. Vzorky jsou značeny koncentrací v procentech. Koncentrací se zde opět rozumí podíl hmotnosti glycerolu na hmotnosti směsi. Tato sada vzorků má proměnlivá procenta glycerolu a normální vody. "Těžká voda" se podílí na hmotnosti směsi konstantními deseti procenty. Důvod přidání "těžké vody" pochází ze samotné techniky snímání spekter vysokého rozlišení. Druhá sada vzorků obsahuje 4 koncentrace, jsou to vzorky 10%, 30%, 50%, 70%. Pro jejich vytvoření byl zvolen podobný postup jako pro vzorky první sady, tedy že do nádobky

byla nejdříve umístěna látka, které bylo do směsi potřeba přidat nejméně, aby se alespoň u této předešlo chybě jedné kapky. Poté byly přidány zbývající dvě látky.

Hmotnostní konc. [%]	10	30	50	70
----------------------	----	----	----	----

Tabulka 5.2 : Koncentrace namíchaných vzorků, sada GHD.

Chyby koncentrací jsou opět velmi malé, v relativní škále nepřesahují 1 promile udané hodnoty koncentrace. Dále je tato chyba není uvažována.

5.2 Parametry měření

5.2.1 Měření na spektrometru fyzikálního praktika

Téměř celá sada vzorků GD, výjimkou byly jen vzorky 2% a 5%, byla proměřena na spektrometru fyzikálního praktika MFF UK. Spektrometr jako celek není komerční výrobek, byl sestaven z jednotlivých bloků odborníky z MFF UK, má však obvyklou strukturu. Zdrojem statického magnetického pole je zde permanentní magnet. Magnetické pole se v oblasti geometrického středu štěrbin se pohybuje okolo hodnoty :

$$B_0 = 0,4306 \text{ T} \quad (5.1)$$

Pro jádra vodíku by se tedy měla rezonanční frekvence pohybovat okolo 18,334MHz, pro jádra deuteria by pak měla být 2,825MHz. Skutečná velikost magnetického pole v magnetu se při měření ukázala být o malinko menší. Magnetické pole je značně nehomogenní. Nejlepší homogenita pole je u středu magnetu, dosahuje hodnoty kolem $5 \cdot 10^{-4}$. Toto nestačí k pozorování spekter, díky vysoké nehomogenitě pole vidíme pouze jednu širokou křivku. Pro účel měření relaxací (všech skupin vodíků dohromady) to ale postačí. Magnet není zcela stabilní, pro každý vzorek byla tedy určena rezonanční frekvence zvlášť s ohledem na různou teplotu vzorku při měření. Na tomto spektrometru není možné vzorek temperovat, vzorek tedy přejímá laboratorní teplotu. Tato teplota byla měřena pomocí rtuťového teploměru položeného v těsné blízkosti štěrbin magnetu. Teploměr měl rozlišení 0,1°C a hodnota této teploty byla odečítána před každým měřením relaxací i po něm. Tato čísla byla průměrována. Otázku, do jaké míry tato čísla popisují reálnou teplotu v místě vzorku, jsme řešili pomocí několikerého porovnání s teplotou měřenou kalibrovaným digitálním teploměrem od firmy PHYWE, který pracuje na bázi termoelektrického jevu. Bimetalová sonda byla vložena přímo do vzorku před měřením i po něm. Tímto měřením jsme ověřili, že se vzorek neohřívá vlivem aplikace rf-pole. Sonda byla opravdu velmi tenká a předpokládáme, že před měřením měla téměř stejnou teplotu jako vzorek. Její vložení do vzorku tedy neovlivnilo teplotu vzorku. Teploty, které byly naměřeny rtuťovým teploměrem, a teploty, které byly měřeny digitálním teploměrem se sondou přímo ve vzorku, byly v dobré shodě.

Toto porovnání bylo provedeno pro deset vzorků, rozdíl hodnot byl maximálně 0,1°C. Kalibrace teploměrů k sobě navzájem byla překontrolována umístěním obou teploměrů do společné lázně co nejbližší k sobě. Toto ověření proběhlo pro různé teploty lázně v rozmezí 20°C až 30°C. Vykázané teploty na obou teploměrech byly v dobré shodě, lišily se maximálně o 0,1°C. S uvážením výše uvedených nepřesností a kalibračního měření odhadujeme výslednou maximální nejistotu stanovení teploty na $\pm 0,3^\circ\text{C}$. Pro vyhodnocování všech měřených entit jsou brány v potaz aritmetické průměry teplot které byly změřeny na začátku a na konci měření relaxací. Teplota na začátku a na konci měření se od těchto průměrů lišila vždy méně než o hodnotu odhadnuté chyby. Díky lehké proměně teploty v průběhu jednoho měření relaxací navyšujeme maximální odchylku udané teploty na 0,5°C.

Relaxace T_1 byly měřeny sekvencí inversion recovery, která byla popsána výše. Nebyla proměřována celá relaxace každého vzorku, ale byla užita metoda měření T_1 "z průchodu nulou". Tato metoda spočívá v tom, že je při návratu z-ové složky magnetizace do rovnováhy velmi jemně proměřen průchod nulovou hodnotou. Několik hodnot v blízkosti této nulové hodnoty je proloženo přímkou. Z rovnice této přímky je určen přesný čas průchodu nulou. Řešením rovnice 2.34 s nulou na levé straně dostaneme pro relaxační dobu T_1 vztah

$$T_1 = \frac{t_{mz0}}{\ln 2} \quad (5.2)$$

kde t_{mz0} je čas mezi pulsy, pro který je z-ová složka magnetizace nulová.

Všechny parametry měření relaxační doby T_1 na tomto spektrometru jsou pro každý vzorek zapsány v tabulce 5.3.

Relaxační doba T_2 byla měřena pomocí jednoduché sekvence spinového echa. Spektrometr má možnost kombinovat jen čtyři pulsy, kde dva z nich jsou pouze synchronizační. Všechny pulsy musí být nastavovány manuálně stejně tak jako jejich odstup. Spektrometr tudíž neumožňuje měřit mnohapulsové sekvence typu CPMG. Teplota vzorku byla stanovena stejně jako při měření relaxační doby T_1 . Relaxace příčné složky z měření na tomto spektrometru nemohly být určeny, kvůli velké nehomogenitě magnetu, viz. výsledky měření. Všechny parametry měření relaxační doby T_2 na tomto spektrometru jsou pro každý vzorek zapsány v tabulce 5.4.

vzorek - koncentrace	teplota měření [°C]	excitační frekvence [MHz]	délka pulsu π [μ s]	délka pulsu $\pi/2$ [μ s]	doba mezi skeny [s]
10 _{GD}	24,6	18,308	18,3	10,0	10
30 _{GD}	24,2	18,308	18,3	10,0	7,0
50 _{GD}	24,0	18,308	18,3	10,0	5,0
60 _{GD}	24,0	18,308	18,4	10,0	3,0
70 _{GD}	23,5	18,308	18,1	10,0	3,0
80 _{GD}	24,2	18,306	18,0	10,0	1,5
85 _{GD}	23,5	18,309	18,5	10,0	1,5
90 _{GD}	23,5	18,309	18,0	10,0	1,0
91 _{GD}	22,9	18,312	18,0	10,0	1,0
92 _{GD}	22,8	18,312	18,0	10,0	1,0
93 _{GD}	22,5	18,312	18,0	10,0	1,0
94 _{GD}	22,5	18,312	18,0	10,0	1,0
95 _{GD}	24,2	18,310	18,4	10,0	1,0
96 _{GD}	24,0	18,310	18,4	10,0	1,0
97 _{GD}	24,0	18,310	18,4	10,0	1,0
98 _{GD}	23,5	18,310	18,4	10,0	1,0
99 _{GD}	23,5	18,310	18,4	10,0	1,0
100 _{GD}	23,5	18,310	18,4	10,0	1,0

Tabulka 5.3 : Parametry měření relaxační doby T_1 - praktický spektrometr

vzorek - koncentrace	teplota měření [°C]	excitační frekvence [MHz]	délka pulsu π [μ s]	délka pulsu $\pi/2$ [μ s]	doba mezi skeny [s]
10 _{GD}	21,5	18,316	18,0	10,0	14
30 _{GD}	25,0	18,307	18,0	10,0	8,0
50 _{GD}	25,1	18,307	18,0	10,0	4,0
60 _{GD}	24,8	18,307	18,0	10,0	4,0
70 _{GD}	24,5	18,310	18,0	10,0	3,0
80 _{GD}	24,2	18,310	18,0	10,0	2,0
85 _{GD}	24,0	18,310	18,0	10,0	2,0
90 _{GD}	23,3	18,312	18,0	10,0	2,0
91 _{GD}	23,0	18,312	18,0	10,0	2,0
92 _{GD}	25,8	18,303	18,0	10,0	1,0
93 _{GD}	26,0	18,303	18,0	10,0	1,0
94 _{GD}	25,2	18,303	18,0	10,0	1,0
95 _{GD}	24,5	18,308	17,5	10,0	1,0
96 _{GD}	23,8	18,310	17,5	10,0	1,0
97 _{GD}	23,6	18,310	17,5	10,0	1,0
98 _{GD}	23,3	18,310	17,5	10,0	1,0
99 _{GD}	23,1	18,310	17,5	10,0	1,0
100 _{GD}	23,0	18,310	17,5	10,0	1,0

Tabulka 5.4 : Parametry měření relaxační doby T_2 - praktický spektrometr

5.2.2 Měření na spektrometru vysokého rozlišení

Většina vzorků ze sady GD a celá sada vzorků GHD byly proměřeny na komerčním spektrometru vysokého rozlišení Avance 500 od firmy Bruker. V tomto spektrometru je dosaženo konstantního pole 11,744 T a jeho pracovní frekvence pro jádra vodíku je 500,13MHz. K měření byla použita sonda TBO. Teplota byla v místě vzorku řízena a kontrolována modulem, který je součástí spektrometru. Byla nastavena a udržována na hodnotě 300K, v Celsiově stupnici pak 26,9°C. Chyba měření teploty determinovaná přístrojem je $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Vodíková spektra byla změřena prostou excitací $\pi/2$ -pulssem s následující akvizicí signálu volné precese (FID), který byl posléze fourierovsky stransformován. Šířka spektra byla 7002,80Hz. Akvizice trvala 2,34s. Všechny zbylé parametry snímání vodíkových spekter jsou pro sady GD i GHD uvedeny v tabulce 5.5.

Sada vzorků GD					
	D_1 [s]	NS	DS	délka pulsu $\pi/2$ [μs]	počet datových bodů
2 _{GD}	120	16	0	14,5	32k
5 _{GD}	120	16	0	14,5	32k
10 _{GD}	20	1	0	14,5	32k
30 _{GD}	20	1	0	14,5	32k
50 _{GD}	80	2	0	14,3	32k
60 _{GD}	80	8	0	14,2	32k
70 _{GD}	80	8	0	14,2	32k
80 _{GD}	80	4	0	14,2	32k
85 _{GD}	80	8	2	14,2	32k
90 _{GD}	10	16	4	14,2	32k
92 _{GD}	10	16	4	14,2	32k
95 _{GD}	10	16	4	14,2	32k
Sada vzorků GHD					
	D_1 [s]	NS	DS	délka pulsu π [μs]	počet datových bodů
10 _{GHD}	80	4	0	14,5	32k
30 _{GHD}	80	4	0	14,5	32k
50 _{GHD}	80	4	0	14,5	32k
70 _{GHD}	80	4	0	14,5	32k

Tabulka 5.5 : Parametry snímání vodíkových spekter pro sady vzorků GD a GHD - spektrometr vysokého rozlišení

V tabulce 5.5 je D_1 relaxační prodleva mezi skeny, NS je počet skenů, DS je počet dummy skenů, tedy skenů po kterých nenásleduje akvizice. Počet datových bodů je zapsán tak, že 32k znamená něco přes třicet dva tisíc datových bodů.

Relaxační doby T_1 byly měřeny pomocí pulsní sekvence inversion recovery. Pro každý vzorek byla změřena série spekter pro 15 různých směšovacích časů t_{mix} . Směšovací časy byly vždy voleny tak, aby byla rovnoměrně proměřena celá relaxační křivka všech jader. Doba mezi skeny D_1 byla volena tak, aby byla splněna podmínka návratu magnetizace do rovnovážné polohy. Hodnota D_1 byla vždy nastavena tak, aby splňovala $D_1 \geq 5T_1$. Z naměřených spekter bylo pro každý vzorek sestaveno pseudo-2D-spektrum, proměny plochy příslušných píků byly opět fitovány pomocí modifikovaného vztahu 2.34. Fit byl proveden v modulu programu Topspin od firmy Bruker (výrobce spektrometru). Pro některé vzorky nemohly být hodnoty T_1 jednoduše získány z důvodů slití příslušných píků. Chyba hodnot T_1 je řešena v oddílu Diskuse. Šířka spektra byla 3501,4Hz. Akvizice trvala po 4,68s. Všechny zbylé parametry měření relaxačních dob T_1 jsou uvedeny v tabulce 5.6.

Sada vzorků GD						
	D_1 [s]	NS	DS	délka pulsu π [μ s]	délka pulsu $\pi/2$ [μ s]	počet datových bodů
2_{GD}	120	2	0	14,5	29,0	32k
5_{GD}	120	2	0	14,5	29,0	32k
10_{GD}	80	16	4	14,5	29,0	32k
30_{GD}	80	2	0	14,5	29,0	32k
50_{GD}	80	8	2	14,2	28,4	32k
60_{GD}	80	1	0	14,2	28,4	32k
70_{GD}	80	1	0	14,2	28,4	32k
80_{GD}	80	1	0	14,2	28,4	32k
85_{GD}	40	4	2	14,2	28,4	32k
90_{GD}	10	4	2	14,2	28,4	32k
92_{GD}	10	4	2	14,2	28,4	32k
95_{GD}	10	4	2	14,2	28,4	32k
Sada vzorků GHD						
	D_1 [s]	NS	DS	délka pulsu π [μ s]	délka pulsu $\pi/2$ [μ s]	počet datových bodů
10_{GHD}	80	1	0	14,5	29,0	32k
30_{GHD}	80	1	0	14,5	29,0	32k
50_{GHD}	80	1	0	14,5	29,0	32k
70_{GHD}	80	1	0	14,5	29,0	32k

Tabulka 5.6 : Parametry měření relaxačních dob T_1 pro sady vzorků GD a GHD - spektrometr vysokého rozlišení

Relaxační doby T_2 byly měřeny pomocí pulsní sekvence CPMG, která byla popsána v 3. oddílu této práce. Byla naměřena série spekter od každého vzorku. Pro každý vzorek byl nastaven konstantní echo-čas a byl proměňován počet cyklů. Počet cyklů byl s uvážením délky echo-času volen tak, aby pokryl celou relaxační křivku. Z naměřených spekter bylo pro každý vzorek sestaveno pseudo-2D-spektrum, proměny plochy příslušných píků byly fitovány pomocí vztahu 2.36 v modulu programu Topspin. Doba mezi skeny D_1 byla volena tak, aby byla splněna podmínka návratu magnetizace do rovnovážné polohy. Hodnota D_1 byla vždy nastavena tak, aby splňovala $D_1 \geq 5T_1$. Pro některé vzorky bylo velmi obtížné určit relaxační doby T_2 z několika důvodů, které jsou diskutovány v oddílech výsledky měření a diskuse. Chyby měření jsou komentovány v oddělení Diskuse. Všechny parametry měření relaxačních dob T_2 jsou uvedeny v tabulce 5.7.

Sada vzorků GD							
	D_1 [s]	D11[ms]	NS	DS	délka pulsu π [μ s]	délka pulsu $\pi/2$ [μ s]	počet datových bodů
2_{GD}	120	3	4	0	14,5	29,0	16k
5_{GD}	120	3	1	0	14,5	29,0	16k
10_{GD}	80	0,25	16	4	14,5	29,0	16k
30_{GD}	80	0,25	2	0	14,5	29,0	16k
50_{GD}	80	0,25	8	2	14,2	28,4	16k
60_{GD}	80	0,25	1	0	14,2	28,4	16k
70_{GD}	80	0,25	1	0	14,2	28,4	16k
80_{GD}	80	0,25	1	0	14,2	28,4	16k
85_{GD}	80	0,25	4	2	14,2	28,4	32k
90_{GD}	10	2	8	2	14,2	28,4	32k
92_{GD}	10	1,5	8	2	14,2	28,4	32k
95_{GD}	10	1,5	8	2	14,2	28,4	32k
Sada vzorků GHD							
	D_1 [s]	D11[ms]	NS	DS	délka pulsu π [s]	délka pulsu $\pi/2$ [s]	počet datových bodů
10_{GHD}	80	2	1	0	14,5	29,0	16k
30_{GHD}	80	2	1	0	14,5	29,0	16k
50_{GHD}	80	2	1	0	14,5	29,0	16k
70_{GHD}	80	2	1	0	14,5	29,0	16k

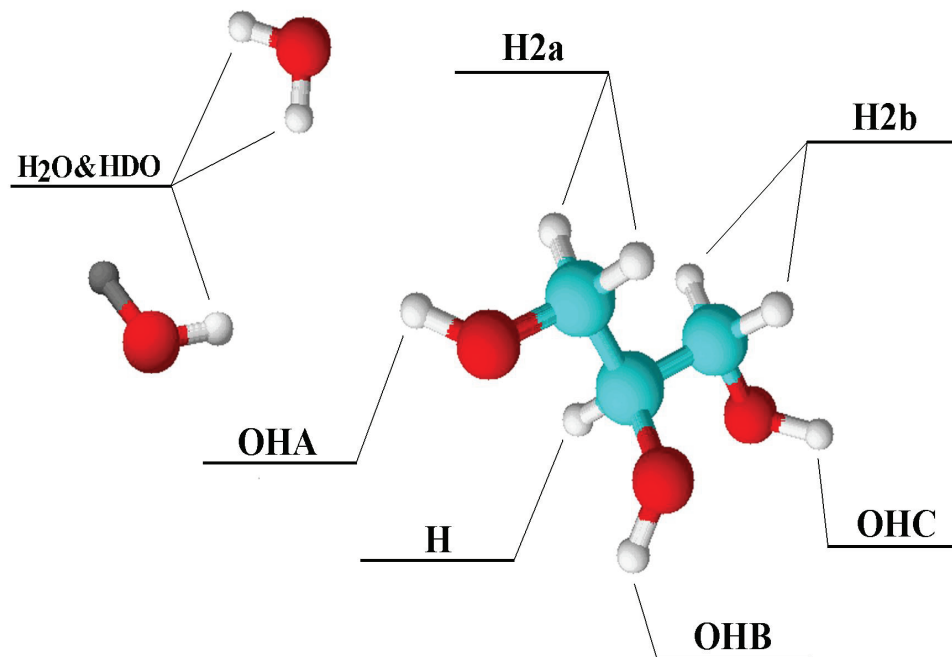
Tabulka 5.7 : Parametry měření relaxačních dob T_2 pro sady vzorků GD a GHD - spektrometr vysokého rozlišení

Kapitola 6

Výsledky měření a diskuse

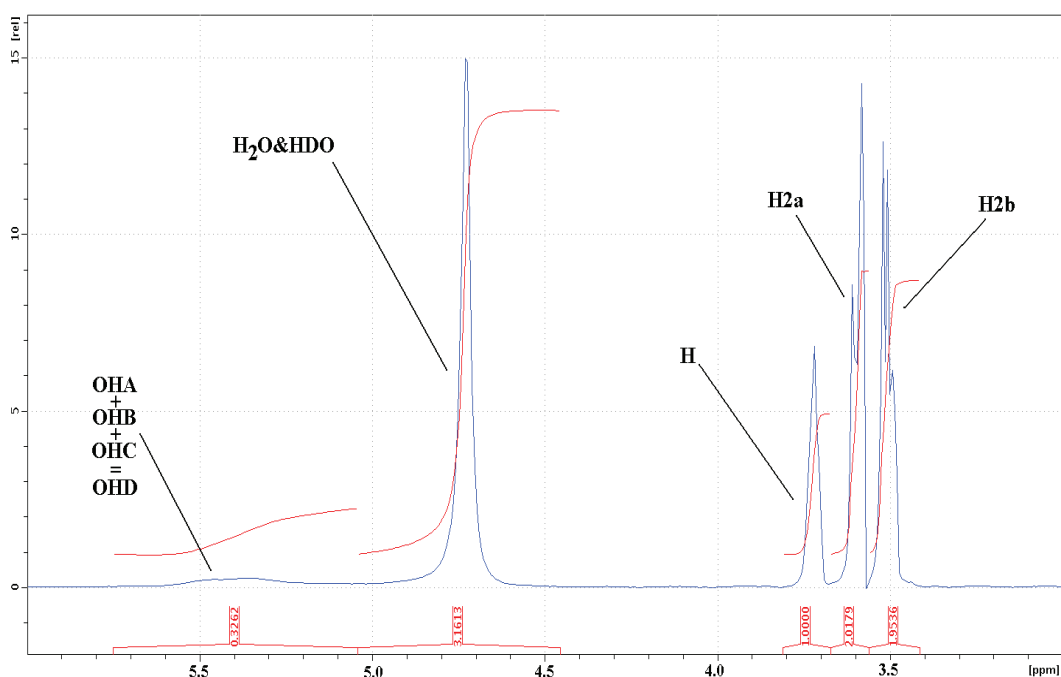
6.1 Značení skupin ekvivalentních vodíků a jejich typické polohy ve spektru

Pro interpretaci výsledků měření nejprve zavedeme vhodnou notaci pro odlišení jednotlivých skupin ekvivalentních vodíků, ze kterých pochází signál. Ve spektru vysokého rozlišení určité koncentrace se každá z těchto skupin bude nacházet na jiném místě spektra vlivem jiného chemického stínění příslušné skupiny. Výrazem "ekvivalence vodíků" máme v této práci namysli nerozlišitelnost jejich signálu ve spektru respektive jejich hromadnou integraci nikoli precizní mikroskopickou strukturu. Vodíky v molekulách vody nerozlišujeme. Skupiny jsou označovány dle obrázku 6.1.



Obr 6.1 : Označení jednotlivých skupin ekvivalentních vodíků

Signály ve spektru, které pocházejí od jednotlivých skupin, byly určeny pomocí typických hodnot chemického posuvu a analýzy intenzity ve spektrech, viz příloha A - Naměřená vodíková spektra. Pro demonstraci poloh jednotlivých skupin použijeme spektrum vzorku sady GD o koncentraci 30%, jelikož jsou zde skupiny patrné a signály vodíků, které jsou v této práci vyhodnocované, jsou v tomto spektru dobře rozlišené. Ve spektru jsou vyznačeny jednotlivé skupiny.



Spektrum 6.1 : Vyznačení skupin ekvivalentních vodíků ve spektru vzorku sady DG o koncentraci 30%

Rozlišitelnost a další problematika je komentována v tabulce 6.1. Jednotlivé skupiny jsou zde řazeny podle velikosti chemického posuvu a to od posuvu největšího k nejmenšímu. Skupiny OHA, OHB, OHC, které přísluší vodíkům vázaným na kyslíky v glycerolu, nejsou pro většinu našich měření rozlišitelné. Zavádíme proto označení OHD pro nerozlišený signál skládající se z těchto příspěvků. U vyšších koncentrací se signál OHD rozdělí, proto je vhodné i dílčí označení. V dalším budeme často pracovat se součtem integrálů signálů H, H2a a H2b jako s integrálem jediným. Takto definovanou skupinu budeme označovat VP.

skupina	poloha ve spektru [ppm]	komentář
OHA	~ 5,38	Signály od jednotlivých OH-skupin v glycerolu nejsou pro většinu měřených vzorků rozlišitelné. Štěpí se až u nejhustších vzorků. Kyslík je poměrně elektronegativní a vodíky na něj navázané mají charakteristický chemický posun.
OHB	~5,38	
OHC	~5,38	
OHD	~ 5,38	Symbolem OHD se rozumí označení pro signál, který je složen z nerozlišených dílčích signálů od OH- skupin glycerolu
H ₂ O&HDO	~ 4,73	Signál vodíků, které tvoří HDO a vodíků, které jsou obsaženy v H ₂ O, nerozlišíme. Kyslík je poměrně elektronegativní a vodíky na něj navázané mají charakteristický chemický posun.
H	~ 3,72	Signál od jediného vodíku, který je vázán na prostřední uhlík glycerolu.
H2a	~ 3,59	Signál dvou vodíků na krajním uhlíku v glycerolu.
H2b	~ 3,49	Signál dvou vodíků na krajním uhlíku v glycerolu.

Tabulka 6.1 : Skupiny ekvivalentních vodíků a jejich typická poloha ve spektru

6.2 Interpretace spekter

6.2.1 Určení čistoty výchozích látek

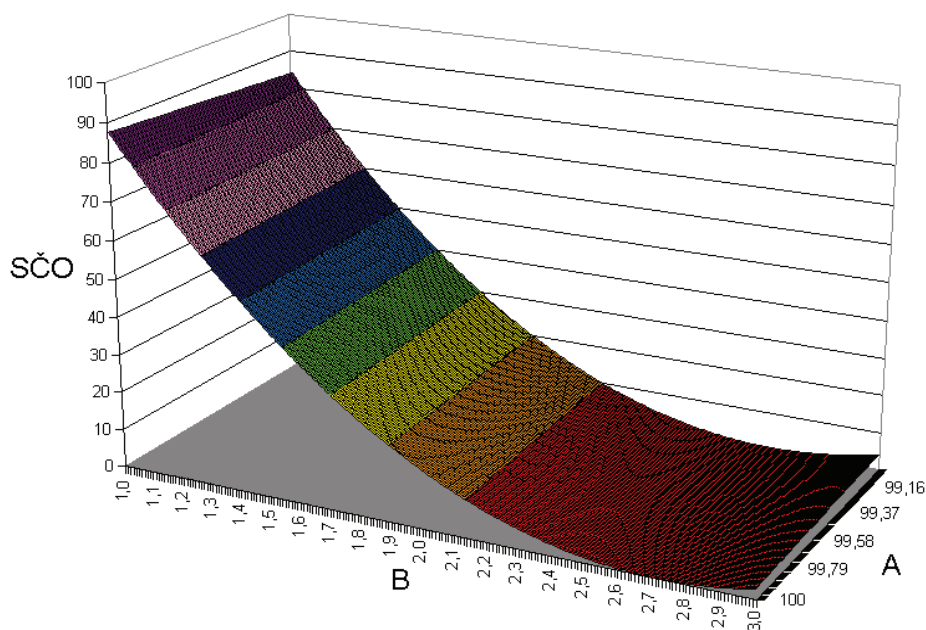
Naměřená spektra vysokého rozlišení jsou zpracována v příloze A. Jsou řazena vzestupně dle koncentrace, kde vzorky sady GD jsou uvedeny dříve. Spektra jsou kalibrována tak, že signálu skupiny H přísluší ve všech spektrech hodnota chemického posunu 3,72ppm. Ve spektru jsou vždy vyznačeny integrály rozlišitelných skupin. Skupiny H, H2a a H2b pro řidší vzorky jsou integrovány každá zvlášť, integrály jsou kalibrovány tak, že skupině H přísluší intenzita 1,0. Pro vyšší koncentrace jsou pak tyto tři skupiny integrovány dohromady, označujeme VP, a této intenzitě je přiřazena hodnota 5,0. Uvážíme-li, že každá molekula glycerolu vnáší do směsi pět atomů vodíku, které jsou ze skupin H, H2a, H2b, a tři atomy vodíku, které jsou vázány na kyslíku a patří do skupiny OHD, tak by celkový signál všech vodíků vzorku vázaných na kyslík (OHD + H₂O&HDO) měl být (s uvážením nečistoty "těžké vody") větší než 3,0 (při výše zmíněném normování na skupinu H resp. na skupiny H, H2a, H2b brané dohromady, VP). Kromě OH-vodíků, které byly do směsi vneseny v rámci glycerolu se totiž na tomto součtu intenzit, tedy signálu všech OH-vodíků, podílí vodíky vnesené spolu s "těžkou vodou". Hodnotě 3,0 by se měl rovnat

jen u vzorku 100%, který však nebyl měřen na vysokém rozlišení. Z integrálů, které jsou vyznačeny ve spektru, je vidět, že se některé pohybují těsně pod hodnotou 3,0. Toto je patrně způsobeno chybou se kterou jsou tyto hodnoty generovány. Na chybě se podílí nucené integrování píků včetně jejich okolí a nedokonalá sfázovatelnost spektra. Intenzita signálu normovaná výše zmíněným způsobem může být vypočtena teoreticky. Teoretickou předpověď provedeme přímočaře kalkulací počtu jednotlivých atomů vodíku, které do konkrétního vzorku vnášíme. Konečný výraz pro intenzitu je principiálně funkce čtyřech proměnných. Jsou to čistota glycerolu, nečistota glycerolu (množství normální vody v glycerolu), čistota "těžké vody" a nečistota "těžké vody" (množství normální vody v "těžké vodě" ve smyslu notace uvedené v sekci "Užité chemické látky"). Je ihned jasné, že z těchto čtyř vyjmenovaných jsou vždy dvě závislé a to pouhým dopočtem do sta. Pro závislost konečného výrazu budeme bez újmy na obecnosti uvažovat jen čistotu glycerolu a nečistotu "těžké vody". Výraz pak má tvar

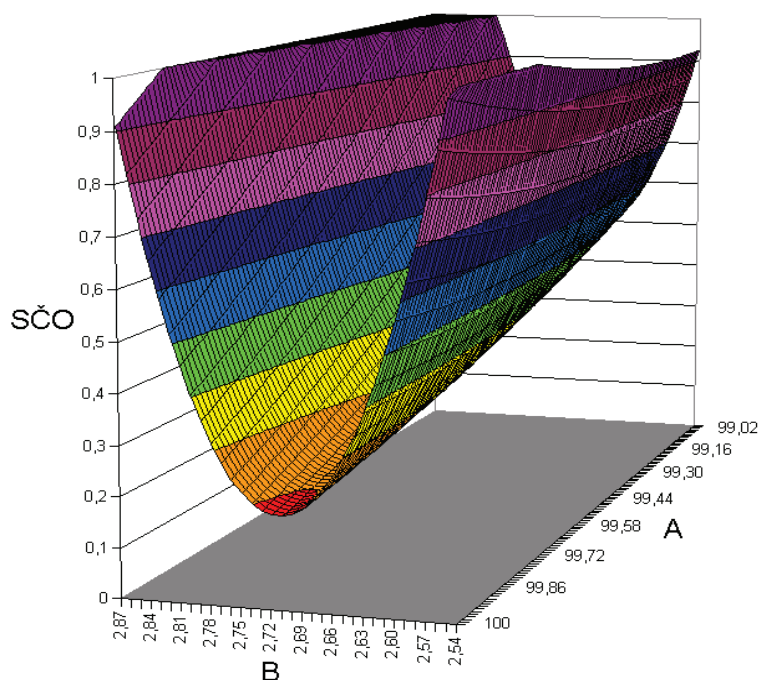
$$I_{rel} = 3 + 2 \frac{M_{GL}(100-x)B}{M_{H_2O}xA} + 2 \frac{M_{GL}(100-A)}{M_{H_2O}A}, \quad (6.1)$$

kde x je koncentrace vzorku v procentech, M_{GL} molární hmotnost glycerolu, M_{H_2O} molární hmotnost normální vody, A je čistota glycerolu a B je nečistota "těžké vody", tedy procento normální vody v "těžké vodě" obsažené. Hodnoty x , A , B jsou v procentech.

Čistota glycerolu byla uvažována v rozmezí 100% až 99%, nečistota "těžké vody" byla uvažována v rozmezí 1% až 3%. Pro všechny možné kombinace hodnot z těchto dvou intervalů s krokem 0,01% byla vypočtena předpověď dle 6.1. Pro každou tuto kombinaci hodnot byla spočtena suma čtverců odchylek hodnot vypočtených a hodnot skutečně naměřených. Závislost velikosti sumy čtverců odchylek na parametrech A a B je vypracována v grafu 6.1.



Graf 6.1-a.: Závislost sumy čtverců odchylek předpovědí a naměřených hodnot na parametrech výchozích látek



Graf 6.1-b.: Detail minima závislosti sumy čtverců odchylek předpovědí a naměřených hodnot na parametrech výchozích látek

Analýzou vypočtených hodnot bylo zjištěno, že suma čtverců odchylek je minimální pro hodnoty $A = 100\%$ a $B = 2,71\%$. Je to patrné i z grafů 6.1-a i 6.1-b. Jedná se o minimum globální. Určení čistoty výchozích látek pomocí zobrazení sumy čtverců odchylek bylo užito, aby byla patrná a jistá globálnost minima. Parametr A a parametr B byly uvažovány v rozumném rozsahu.

Určení čistoty výchozích látek bylo provedeno i pomocí fitování naměřených relativních intenzit skupiny $H_2O\&HDO+OHD$ vztahem 6.1. Při dvou volných parametrech fitu A, B vyšel glycerol více jak stoprocentní. Toto je patrně způsobeno již výše zmíněnou chybou se kterou byly relativní intenzity signálu $H_2O\&HDO+OHD$ generovány. V případě, kdy jsme zadali pevnou hodnotu parametru $A=100$, vyšel parametr B ve shodě s metodou sum čtverců odchylek na uvedená dvě desetinná místa.

6.2.2 Chemická výměna OH-vodíků

Pozorujeme-li v souboru spekter sady-GD chování signálů OHD a $H_2O\&HDO$, vidíme, jak se píky se vzrůstající koncentrací vzorku nejdříve rozšiřují, pak splynou v jeden a poté se opět rozpadnou na několik čar, které se posléze zúží. Toto je projev chemické výměny. Mezi všemi vazebnými pozicemi na kyslíku se mohou vyměňovat vodíky, viz. teorie NMR. Totéž platí i pro atomy deuteria a tyto druhy atomů navzájem, nicméně předmětem zájmu je signál vodíkový. Kdyby frekvence této

chemické výměny stále stoupala se vzrůstající koncentrací vzorku, pak bychom po slití čar v jednu širokou viděli, jak se tato jediná čára dále zužuje. V případě námi naměřených spekter se signály neekvivalentních OH-vodíků slíjí v jediný v oblasti koncentrací 80% až 85%, ale dále se pak se vzrůstající koncentrací glycerolu opět rozpadají. Pro vysvětlení tohoto chování jsem navrhnul jednoduchý intuitivní model. Všechny úvahy jsou zde kvalitativní a nemají ambice na přesné vyčíslení chemické výměny. Nejdůležitější výsledek je zde odhad relativní rychlosti této výměny v závislosti na koncentraci.

Střední frekvence chemické výměny OH-vodíků k je úměrná převrácené hodnotě středního času t_{sp} , za který přeskočí vodík z "vody" na pozici v glycerolu a nazpět. Slovem "voda" opět označujeme všechny molekuly typu H_2O , HDO , D_2O dohromady. Tato frekvence chemické výměny má pak tvar

$$k = \frac{1}{t_{sp}}, \quad (6.2)$$

kde t_{sp} je střední čas přeskočení na pozici v glycerolu a nazpět. Čas t_{sp} je dán součtem

$$t_{sp} = t_{V \rightarrow G} + t_{G \rightarrow V}, \quad (6.3)$$

kde $t_{V \rightarrow G}$ je střední čas, za který přeskočí sledovaný vodík z "vody" na glycerol, a $t_{G \rightarrow V}$ je střední čas, za který přeskočí sledovaný vodík z glycerolu na "vodu".

Vezměme například čas $t_{V \rightarrow G}$. Tento čas je úměrný převrácené hodnotě pravděpodobnosti naznačeného přeskočení za jednotku času

$$t_{V \rightarrow G} \approx \frac{1}{p_{V \rightarrow G}} \quad (6.4)$$

Tato pravděpodobnost je úměrná hustotě cílových vazebných pozic, kam se sledovaný vodík může vyměnit. Vazebnou pozicí máme namysli místo na kyslíku, kde se nachází nějaký vodík či deuterium, se kterým se sledovaný vodík může vyměnit.

$$p_{V \rightarrow G} \approx \frac{N_G}{V} \quad (6.5)$$

Zde N_G značí počet cílových vazebných pozic na molekulách glycerolu a V je objem. Dosadíme-li teď vztahy 6.5 a 6.4 do vztahu 6.3 a provedeme-li výše uvedenou úvahu i pro druhý čas ve vztahu 6.3, dostaneme vztah.

$$t_{sp} \approx V \left(\frac{1}{N_G} + \frac{1}{N_V} \right), \quad (6.6)$$

kde N_V je počet vazebných pozic v molekulách vody.

Dosazením 6.6 do 6.2 pak dostaneme

$$k(x) \approx \frac{1}{V} \left(\frac{N_G N_V}{N_G + N_V} \right) \quad (6.7)$$

Dále zavedeme normovanou rychlost chemické výměny

$$k_{norm} = \frac{k(x)}{k_{max}(x)} \quad (6.8)$$

Hodnoty N_V a N_G lze vyčíslit dle následujících vztahů.

$$N_G = \frac{3xAN_A m}{M_{gl} 10^4} \quad (6.9)$$

$$N_V = \left(\frac{2(100-x)(100-B)}{M_{D_2O}} + \frac{2(100-x)B}{M_{H_2O}} \right) \frac{N_A m}{10^4} \quad (6.10)$$

Ve vztazích 6.9 a 6.10 je x koncentrace vzorku v procentech, A je čistota glycerolu (ve smyslu označení v 6.2.1), B je nečistota "těžké vody" (ve smyslu označení v 6.2.1), m je hmotnost uvažovaného vzorku v gramech, M_{gl} je molární hmotnost glycerolu, M_{H_2O} je molární hmotnost normální vody, M_{D_2O} je molární hmotnost těžké vody. N_A je Avogadrovo číslo.

Objem uvažovaného vzorku je dán vztahem

$$V = \frac{m}{\rho(x)} \quad (6.11)$$

kde $\rho(x)$ je hustota vzorku o x -procentní koncentraci glycerolu.

Dosazením vztahů 6.9, 6.10 a 6.11 do vztahu 6.7 dostaneme vztah 6.12 ve tvaru

$$k(x) \approx \frac{\rho(x)N_A}{10^4} * \frac{6xA(100-x)[(100-B)M_{H_2O} + BM_{D_2O}]}{3xAM_{D_2O}M_{H_2O} + 2(100-x)[(100-B)M_{H_2O} + BM_{D_2O}]M_{gl}}, \quad (6.12)$$

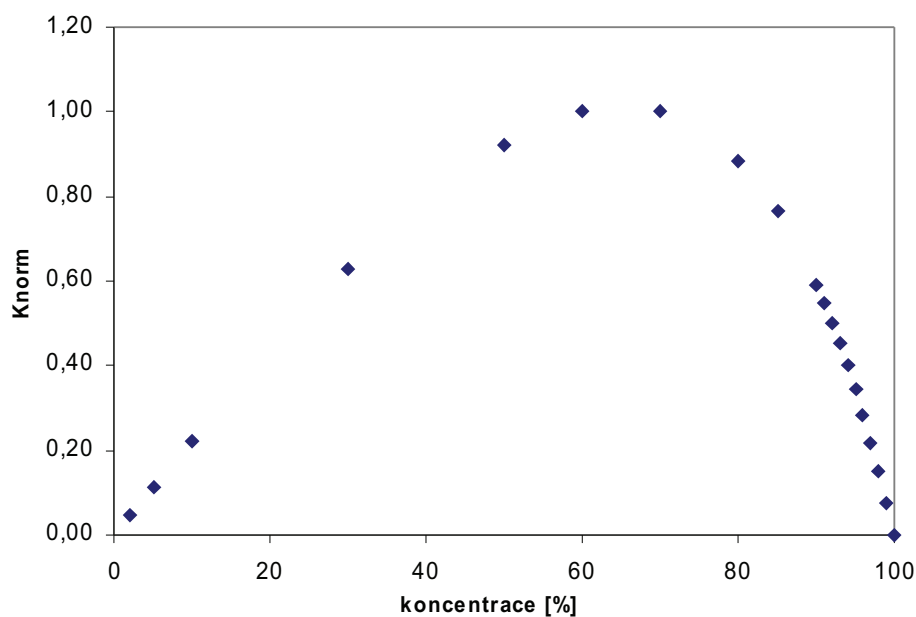
kde již nefiguruje hmotnost vzorku.

Hustotu $\rho(x)$ jsme pro účel tohoto modelu určili pomocí lineární interpolace hodnot čistého glycerolu a čisté těžké vody [7]. Za parametry A a B byly dosazeny hodnoty $A=100$ a $B=2,71$, které byly určeny v oddílu 6.2.1.

Rychlost chemické výměny byla normována dle vztahu 6.8 a vynesena v tabulce 6.2 spolu s hustotou daného vzorku a hodnotami N_V a N_G , které jsou v této tabulce vyčísleny pro 1g vzorku.

koncentrace [%]	$N_V[10^{20}]$	$N_G[10^{20}]$	$\rho [g.cm^{-3}]$	k_{norm}
2	591,9	3,9	1,10	0,05
5	573,8	9,8	1,11	0,11
10	543,6	19,6	1,12	0,22
30	422,8	58,9	1,15	0,63
50	302,0	98,2	1,18	0,92
60	241,6	117,8	1,20	1,00
70	181,2	137,5	1,21	1,00
80	120,8	157,1	1,23	0,89
85	90,6	166,9	1,24	0,77
90	60,4	176,7	1,24	0,59
91	54,4	178,7	1,25	0,55
92	48,3	180,7	1,25	0,50
93	42,3	182,6	1,25	0,45
94	36,2	184,6	1,25	0,40
95	30,2	186,6	1,25	0,34
96	24,2	188,5	1,25	0,28
97	18,1	190,5	1,26	0,22
98	12,1	192,4	1,26	0,15
99	6,0	194,4	1,26	0,08
100	0	196,4	1,26	0,00

Tabulka 6.2 : Vyčíslení modelu frekvence chemické výměny pro 1g vzorku.



Graf 6.2. : Relativní rychlost chemické výměny - model.

Teoretické hodnoty byly vyčísleny pro všechny namíchané koncentrace vzorků, přestože některé nebyly měřeny na vysokém rozlišení. Chemická výměna je nejrychlejší kolem 70%. Maximální hodnota frekvence chemické výměny tohoto modelu je poněkud posunuta oproti odhadnutým hodnotám 80%, 85%, které pocházejí z reálných naměřených spekter, nicméně alespoň charakterově nastiňuje existenci a polohu tohoto maxima.

6.3 Stanovení viskozity vzorků

Z důvodu relativně malého množství vzorků se viskozitu nepovedlo přímo naměřit. Viskozita vzorků byla určena pomocí tabelovaných hodnot viskozity pro směs glycerol-H₂O, které jsou známé pro několik různých koncentrací a teplot (viz příloha C). Tato práce se primárně zabývá měřením na systémech glycerol-"těžká voda". Od hodnot viskozity vzorků sady GH jsme přešli k viskozitám sady GD pomocí několika korekcí (korekce na teplotu měření, korekce na izotopovou záměnu a korekce na nečistotu výchozí "těžké vody" - viz dále).

Teploty, pro které jsou tabelované hodnoty uvedeny, jdou po deseti stupních od 0°C až k 100°C. Všechna měření proběhla mezi teplotami 20°C a 30°C. Tabulka obsahuje hodnoty viskozity pro téměř všechny nominální koncentrace, které měříme. Chybí zde pouze hodnoty pro vzorky 2% a 5%. Viskozita pro vzorky 2% a 5% byla stanovena tak, že byly polynomiálně proloženy tabelované hodnoty viskozity koncentrací 0%, 10%, 20% a 30%. Z předpisu polynomu byly tyto hodnoty určeny. Toto proložení bylo provedeno pro teploty 20°C a 30°C. Všechna měření byla provedena v rozmezí těchto dvou hodnot teploty, při měření na praktickém spektrometru však nebyla konstantní. Bylo nutné zjistit určit hodnotu viskozity pro každou teplotu v tomto intervalu. Provedl jsem exponenciální interpolaci viskozity pro teploty 20°C a 30°C, jelikož se předpokládá, že systém glycerol-voda je newtonovskou kapalinou, a tudíž by měl mít exponenciální závislost viskozity na teplotě. Z koeficientu exponenciálního proložení jsem pak vypočítal hodnoty viskozity systému GH pro teploty, při kterých byl který vzorek měřen.

Hmotnostní kon. [%]	Viskozita při 20°C [mPas]	Viskozita při 30°C [mPas]	teplota měření [°C]	viskozita vzorku GH při teplotě měření [mPas]
10	1,31	1,03	24,6	1,17
30	2,50	1,87	24,2	2,21
50	6,00	4,21	24	5,21
60	10,8	7,19	24	9,18
70	22,5	14,1	23,5	19,1
80	60,1	33,9	24	47,8
85	109	58	23,5	87,4
90	219	109	23	178
91	259	127	22,9	211
92	310	147	22,8	252
93	367	172	22,5	304
94	437	202	22,5	360
95	523	237	24,2	375
96	624	281	24	454
97	765	340	24	553
98	939	409	23,5	702
99	1150	500	23,5	859
100	1410	612	23,5	1053

Tabulka 6.3 : Viskozity směsí glycerolu s normální vodou pro teploty 20°C a 30°C a teploty, pro které byla měřena relaxace na praktickém spektrometru.

Hmotnostní kon. [%]	Viskozita při 20°C [mPas]	Viskozita při 30°C [mPas]	teplota měření [°C]	viskozita vzorku GH při teplotě měření [mPas]
2	1,06	0,844	26,9	0,910
5	1,15	0,911	26,9	0,980
10	1,31	1,03	26,9	1,11
30	2,50	1,87	26,9	2,05
50	6,00	4,21	26,9	4,71
60	10,8	7,19	26,9	8,17
70	22,5	14,1	26,9	16,3
80	60,1	33,9	26,9	40,6
85	109	58	26,9	70,8
90	219	109	26,9	136
92	310	147	26,9	186
95	523	237	26,9	304

Tabulka 6.4 : Viskozity směsí glycerolu s normální vodou pro teploty 20°C a 30°C a teploty, pro které byla měřena relaxace na spektrometru vysokého rozlišení.

Ve výše uvedených tabulkách jsou hodnoty viskozity systému GH. Předmětem této práce je měření na systému GD resp. GHD. Přestože je vodík co do vaznosti a dalších chemických vlastností stejný jako deuterium, jádro deuteria je zhruba dvakrát těžší než jádro vodíku, což vede na rozdílnou viskozitu směsí GH a GD resp. GHD. Tabelované hodnoty pro systém GH, které máme k dispozici, je tedy nutné korigovat, abychom postihli viskozity sady GHD. Korekci provedeme podle vztahu

$$\ln(\eta_{GD}) = \ln(\eta_{GH}) + (1 - x_G) \ln\left(\frac{\eta_D}{\eta_H}\right), \quad (6.13)$$

kde η_{GD} je viskozita vzorku systému GD, η_{GH} je viskozita vzorku systému GH, x_G je molární zlomek glycerolu ve vzorku, η_D je viskozita čisté těžké vody [7] a η_H je viskozita čisté normální vody. Ve vzorci uvedené veličiny se vztahují vždy k jedné konkrétní teplotě a koncentraci [9].

Pro případ sady GHD byla pro každou koncentraci viskozita získána pomocí lineárního proložení tabelovaných hodnot pro GH a hodnot získaných korekcí pro systém GD. Viskozita byla vypočtena z rovnice tohoto proložení, vážení bylo provedeno na základě poměru přidané "těžké vody" a normální vody, kde však byla uvážena i nečistota "těžké vody". Lineární proložení v tomto případě nemá teoretické fyzikální opodstatnění, ale s ohledem na malé množství přidané "těžké vody" v prvním přiblížení postačí. V případě vzorků sady GD byla na závěr provedena korekce, která kompenzovala nečistotu "těžké vody". Korigované a nekorigované hodnoty byly v tomto případě opět proloženy přímkou a finální viskozity byly získány z rovnice této přímky s užitím vážení čistotou "těžké vody". Tedy čím čistší, tím blíže k hodnotám GD.

Hmotnostní kon. [%]	teplota měření [°C]	viskozita po korekci na izotopovou záměnu [mPas]	finální viskozita [mPas]
10	24,6	1,43	1,42
30	24,2	2,69	2,67
50	24	6,20	6,17
60	24	10,8	10,7
70	23,5	22,0	21,9
80	24	53,5	53,4
85	23,5	96,2	96,0
90	23	191	191
91	22,9	225	225
92	22,8	268	267
93	22,5	321	321
94	22,5	379	378
95	24,2	391	390
96	24	469	469
97	24	568	568
98	23,5	715	715
99	23,5	867	867
100	23,5	1053	1053

Tabulka 6.5 : Viskozity směsí korigované na sady GD pro teploty, při kterých byly měřeny relaxace na praktickém spektrometru.

Hmotnostní kon. [%]	teplota měření [°C]	viskozita korigovaná na sadu GD [mPas]	finální viskozita [mPas]
2	26,9	1,11	1,10
5	26,9	1,20	1,19
10	26,9	1,35	1,35
30	26,9	2,47	2,45
50	26,9	5,56	5,54
60	26,9	9,52	9,49
70	26,9	18,7	18,6
80	26,9	45,3	45,1
85	26,9	77,5	77,3
90	26,9	145	145
92	26,9	197	197
95	26,9	316	316

Tabulka 6.6 : Viskozity směsí korigované na sadu GD pro teploty, při kterých byly měřeny relaxace na spektrometru vysokého rozlišení.

Hmotnostní kon. [%]	teplota měření [°C]	finální viskozita [mPas]
10	26,9	1,14
30	26,9	2,11
50	26,9	4,88
70	26,9	17,1

Tabulka 6.7 : Viskozity směsí sady GHD pro teploty, při kterých byly měřeny relaxace na spektrometru vysokého rozlišení.

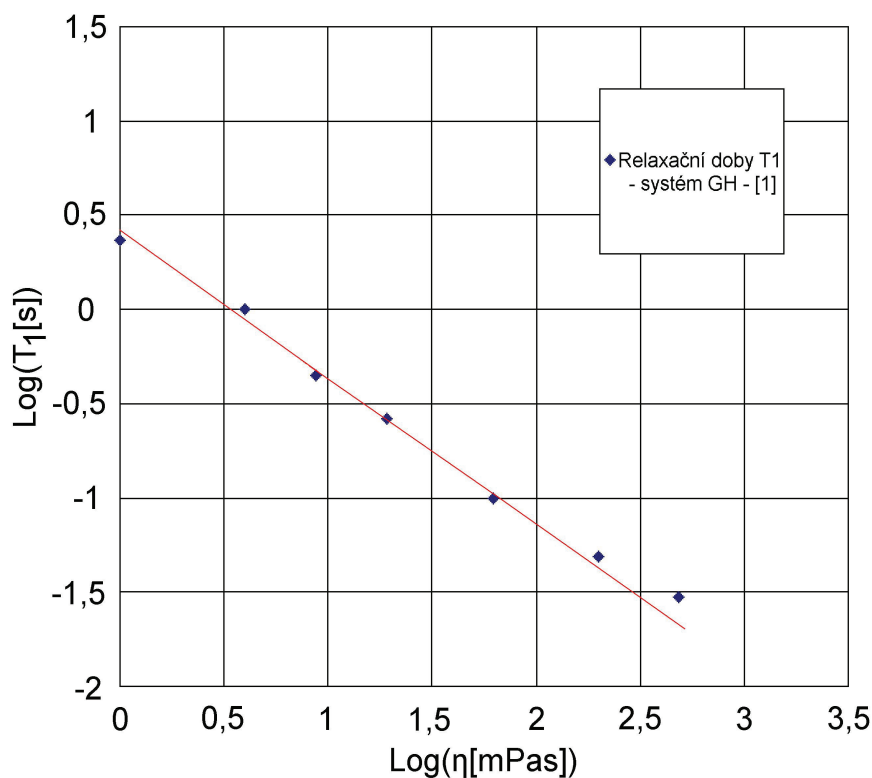
6.4 Naměřené relaxační doby - spektrometr vysokého rozlišení

6.4.1 Relaxační doby T₁, T₂ sady GD

Na spektrometru vysokého rozlišení byla proměřena velká část sady vzorků GD a celá sada vzorků GHD. Parametry experimentů jsou uvedeny v kapitole 5. Všechny hodnoty relaxačních dob uvedené v kterémkoli grafu této sekce jsou vyneseny v tabulkách v příloze B.

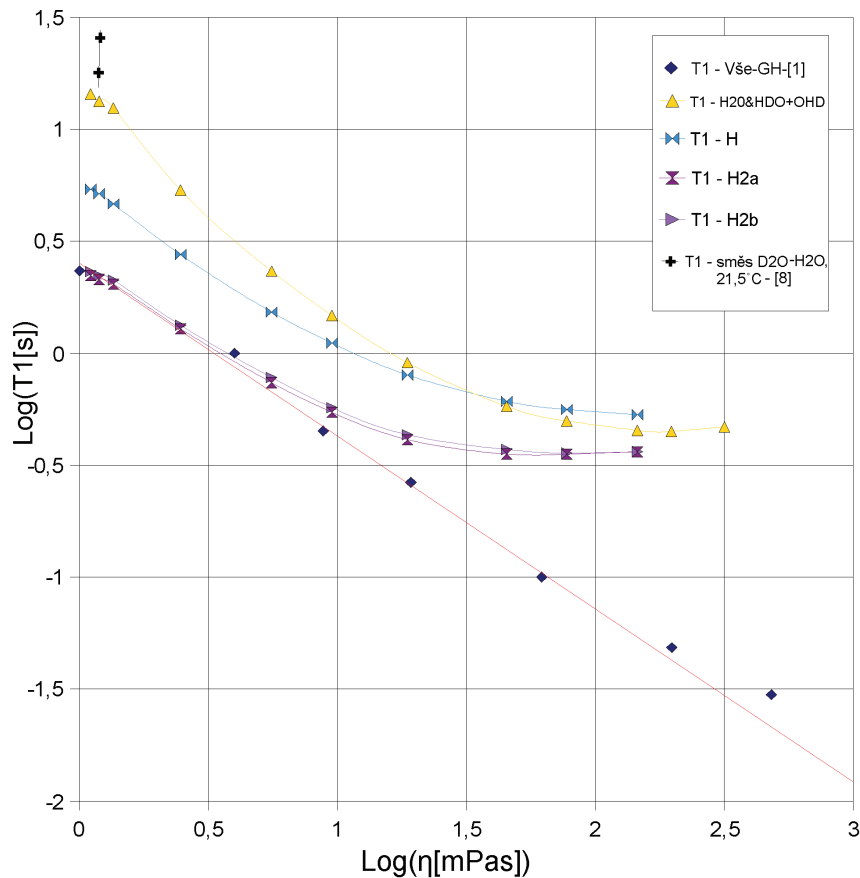
Spektrometr umožňuje sledování relaxací signálů jednotlivých ekvivalentních skupin vodíků. U každého vzorku byly proměřeny relaxace skupin H₂O&HDO+OHD (u převážné většiny vzorků nerozlišené), H, H2a, H2b, VP a všech vodíků dohromady, což je značeno slovem Vše. Signál VP je tvořen tak, že se signály H, H2a a H2b integrují dohromady. Relaxací všech vodíků dohromady máme namysli relaxaci sumy všech integrálů signálů ve spektru.

Naměřené hodnoty relaxace jsou vynášeny v závislosti na viskozitě vzorku. Byla použita logaritmická stupnice. Zpravidla jsou naměřené výsledky vynášeny do společného grafu s hodnotami převzatými z grafu č.11 z práce [1], kde jsou uvedeny relaxační doby T₁ pro systém GH, které byly měřeny na spektrometru pracujícím s frekvencí 28MHz. Naměřené body v tomto původním grafu mají význam relaxací všech vodíků dohromady. V práci [1] body nebyly tabelované, museli jsme je tedy odečíst přímo z grafu. Nebyla určena ani chyba těchto původních bodů. Samotný původní graf převzatý z práce [1] je uveden jako graf 6.3 :



Graf 6.3 : Hodnoty relaxační doby T₁ pro systém GH vzaté z [1], pracovní frekvence spektrometru 28MHz.

Hodnotami převzatými z grafu č.11 práce [1] je vedena přímka. Přímka vznikla jako lineární proložení pěti bodů sady GH s nejnižší viskozitou. Přímka má charakter pouze ilustrační, nemá zcela přesný fyzikální význam. Ten by měla v případě, že by vzorek tvořil pouze jeden typ molekul, u něhož by se viskozita měnila změnou teploty, a kdybychom uvažovali například jen přímou intramolekulární spin-spinovou interakci. Pak by proložená oblast měla mít charakter přímky se směrnicí -1, opět uvažujeme logaritmickou stupnici. V případě vzorků sady GH a uvažování dalších interakcí je situace složitější. Vidíme, že relaxační doby T_1 mají s rostoucí viskozitou tendenci klesat s mírnější směrnicí, jde asi o -2/3. Dva body systému GH, v oblasti největší viskozity, vykazují počátek konvexního ohybu v naměřené tendenci. Tento ohyb v oblasti, kde již $\omega^2 \tau_c^2 \approx 1$, je ve shodě se vztahy typu 2.59. Typický tvar závislosti 2.59 je nastíněn v grafu 6.6. Vynášení relaxačních dob některých konkrétních skupin v souvislosti s grafem 6.3 nemá přímý fyzikální význam, my se tohoto však podržíme ku zachování stejného stylu zobrazování. To, že tyto body jsou měřeny na sadě GH a jsou převzaty z práce [1], je vždy vyjádřeno v legendě. Absence nějakého bodu v grafech uvedených níže znamená, že příslušná relaxační doba nebyla či nemohla být pro daný vzorek a danou skupinu vodíků naměřena, což je vždy komentováno u příslušného grafu. V grafech nejsou pro větší přehlednost značeny chybové úsečky. Otázkám chyby je věnována část oddělení diskuse. V následujících grafech jsou experimentální hodnoty spojeny hladkou křivkou, protože exaktní teoretická závislost, kterou by bylo hodnoty vhodné proložit, je v tomto případě a z množství námi naměřených dat velmi obtížně dosažitelná.



Graf 6.4 : Hodnoty relaxačních dob T_1 skupin ekvivalentních vodíků, vzorky systému GD.

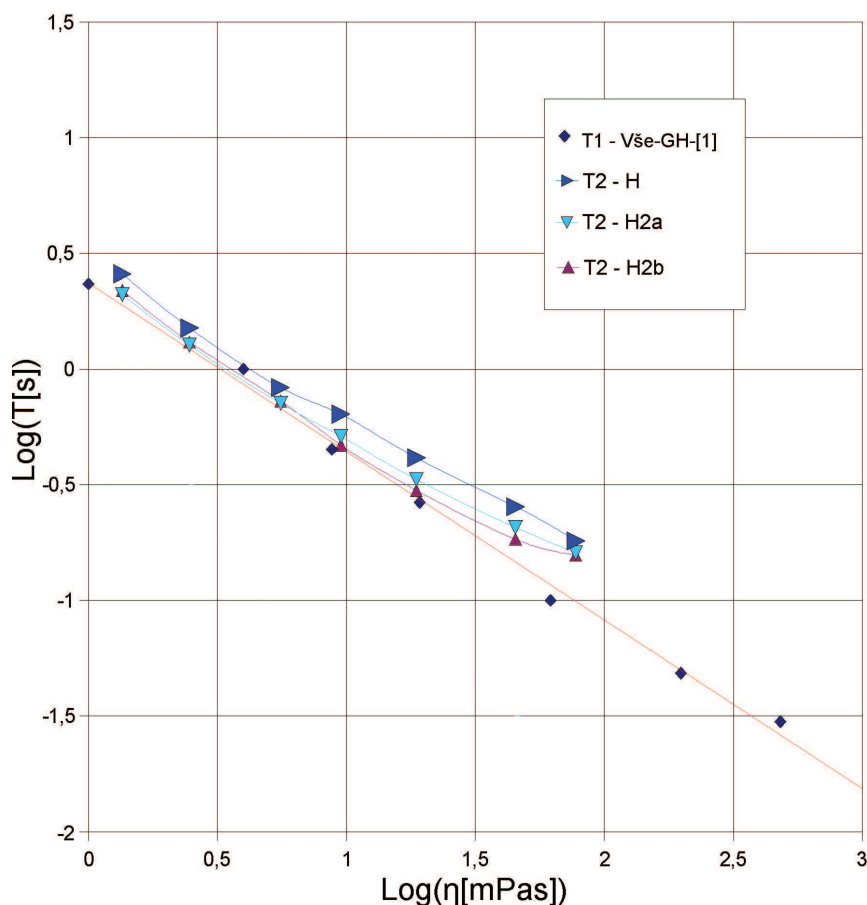
V grafu 6.4 je ve všech průbězích relaxací jednotlivých skupin patrný konvexní ohyb v oblasti, kdy již $\omega^2 \tau_c^2 \approx 1$. Tento ohyb je předpovídán vztahy typu 2.59 a je naznačen v grafu 6.6. Signál H₂O&HDO+OHD měříme jako souhrnný a pro tento signál jsme určili jedinou relaxační dobu T₁, přestože se ve skutečnosti jedná o superpozici více relaxačních křivek. Jednotlivé složky tohoto signálu totiž nejdou odlišit. Souhrnný signál OH-vodíků má u řidších vzorků výrazně delší relaxační dobu než signály ostatních odlišitelných skupin. Signál je tvořen jednak vodíky vázanými na kyslíku, který je obsažen v molekule glycerolu, dále pak vodíky na kyslíku, který tvoří vodu. Slovo voda zde opět chápeme ve výše zmíněném významu, tedy jako všechny molekuly typu H₂O, HDO a D₂O. Výrazně delší podélnou relaxační dobu signálu skupin H₂O&HDO+OHD, zejména u méně koncentrovaných vzorků, lze vysvětlit na základě normované distribuce původu tohoto signálu, která je pro každý vzorek uvedena v příloze D, vždy ve spodní části příslušné tabulky. Například jen u prvních tří nejméně koncentrovaných vzorků je signál H₂O&HDO+OHD z více jak 90% tvořen vodíky v molekulách typu HDO, u vzorku 2%_{GD} je dokonce tvořen z více jak 95%. Právě tyto vodíky budou mít nejdelší relaxační dobu, jelikož intramolekulární spin-spinová interakce, které se účastní, je slabá z důvodu malého gyromagnetického poměru druhého interagujícího jádra, deuteria. Jak bylo uvedeno na konci kapitoly o ideálních chemických látkách, jádro vodíku má asi 6,4x větší gyromagnetický poměr než jádro deuteria. Ve výrazech pro relaxační rychlosti se objevuje druhá mocnina gyromagnetického poměru každého z interagujících jader, relaxační rychlost způsobovaná deuteriem ve stejné pozici je tedy zhruba 41x menší. Relaxační rychlost vlivem intramolekulární relaxace je tedy u vodíku v molekule HDO velmi malá.

Graf byl pro ilustraci doplněn o dvě hodnoty T₁ příslušející dvěma vzorkům směsi D₂O-H₂O (černé křížky), které byly naměřeny v práci [8]. Směsi v práci [8] byly míchány na základě objemových procent, dva námi vybrané body odpovídají 5% (v grafu bod s větší dobou T₁) a 10% H₂O ve směsi, tedy dvěma vzorkům s nejvyšším obsahem D₂O, viz práce [8]. Body byly odečteny z grafu č.1 práce [8] a objemová procenta byla přepočítána na viskozitu. Hodnoty jsou jen ilustrační. Účel zakreslení těchto dvou bodů do grafu je ten, že při limitně nízkém hmotnostním procentu glycerolu v našich vzorcích sady GD a při ideálních výchozích látkách, by se u měla závislost relaxačních dob T₁ signálu H₂O&HDO+OHD blížit tendenci hodnot z práce [8] s nejmenším objemovým procentem H₂O. Při těchto zmíněných limitách je v obou případech signál OH-vodíků tvořen molekulami HDO. V grafu 6.4 ale sledujeme, že se u nejmenších koncentrací původně konvexní nárůst relaxační doby s poklesem koncentrace "saturuje". Toto je patrně projev nečisté výchozí "těžké vody" v tom smyslu, že poměr počtu OH skupin ku OD-skupinám neklesá k nule s nulovou koncentrací glycerolu.

Relaxační doby T₁ vodíků skupiny H leží v grafu 6.4 povětšinou mezi příslušnými relaxačními dobami skupin H₂O&HDO+OHD a H2a resp. H2b. U hustších vzorků pak skupina H relaxuje pomaleji než skupina H₂O&HDO+OHD. Každý z těchto jediných vodíků na středním uhlíku molekule glycerolu interaguje při nižší koncentraci především se dvěma dvojicemi vodíků navázanými na krajní uhlíky v molekule glycerolu. Každý z těchto vodíků leží k vodíkům skupiny H vzdálený přes tři vazby, což implikuje i poměrně velkou distanci v prostoru, takže tato interakce není velká. Nicméně pro každý vodík skupiny H je interakční konstanta s těmito dvěma dvojicemi stejná bez ohledu na koncentraci, což je rozdíl oproti signálu OH-vodíků obsažených ve vodě, kde s klesající koncentrací klesá počet molekul H₂O na

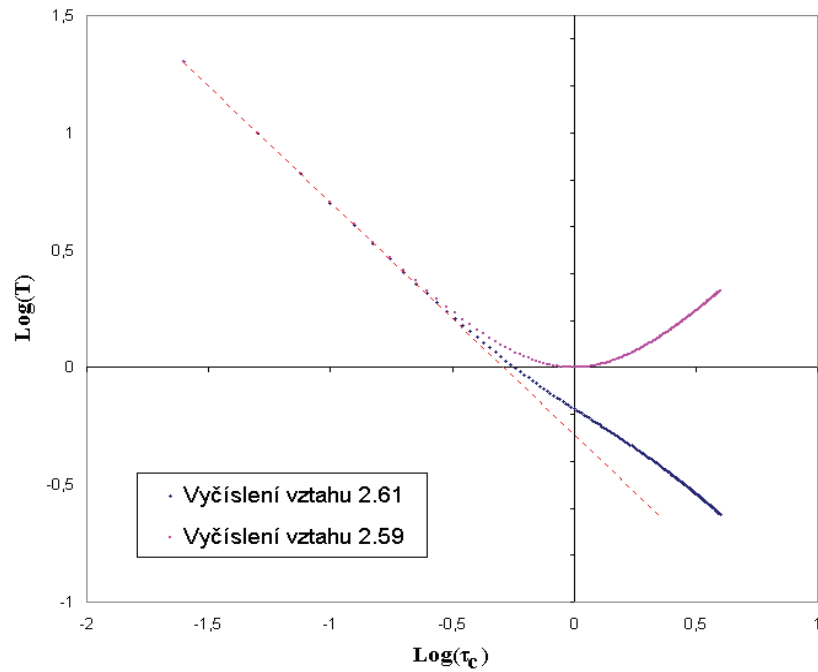
úkor molekul HDO, což má za následek snížení průměrné interakční konstanty v molekulách tohoto typu.

Podélné relaxace skupin H2a a H2b jsou v grafu 6.4 všude rychlejší, než relaxace všech ostatních skupin. To je způsobeno především tím, že na každém krajním uhlíku molekuly glycerolu jsou navázány vždy dva vodíky těchto skupin a ty primárně interagují spolu. Tyto vodíky jsou blízko sebe a interakce je dána poměrně velkou interakční konstantou, která se opět s koncentrací vzorku nemění.

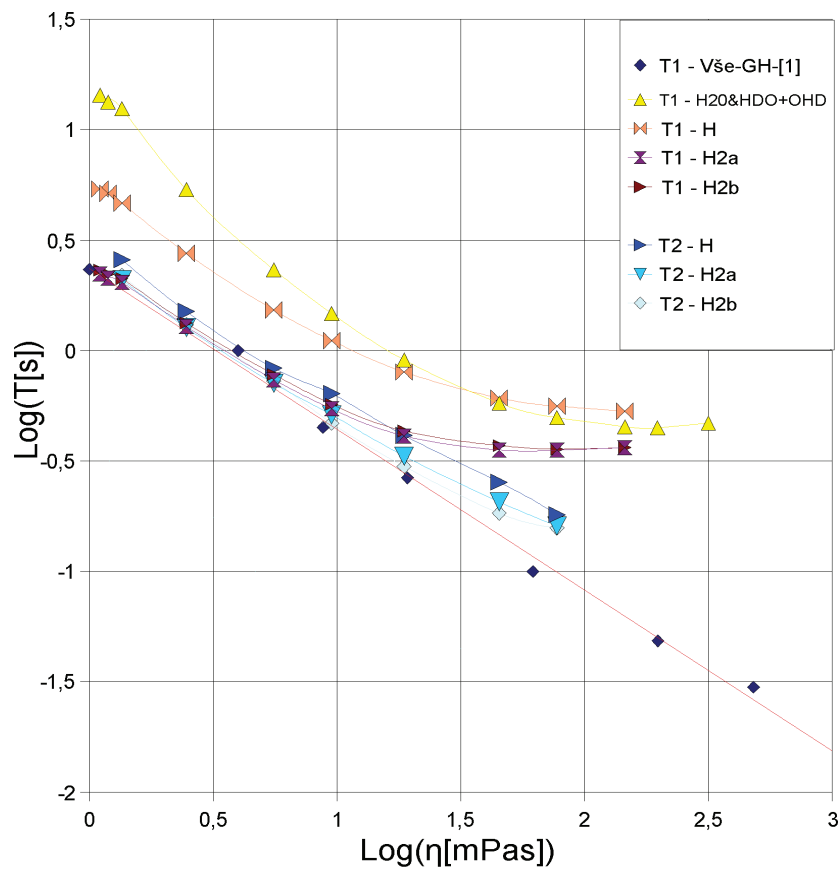


Graf 6.5 : Hodnoty relaxačních dob T_2 skupin ekvivalentních vodíků, vzorky systému GD.

Závislosti relaxačních dob T_2 v grafu 6.5 u skupin H, H2a a H2b mají tendenci danou vztahem 2.61, která je spolu s typickým tvarem 2.59 načrtnuta v grafu 6.6. Tento graf slouží pouze jako ilustrace tvaru očekávaných křivek. Vyčíslená závislost 2.59 pro hodnoty T_1 vykazuje již výše zmíněný konvexní ohyb v oblasti, kdy $\omega^2 \tau_c^2 \approx 1$. V této oblasti vykazuje zvlnění i závislost příčné relaxační doby T_2 vyčíslená dle 2.61, která jinak mimo tuto oblast rovnoměrně klesá se vzrůstající korelační dobou. Reálně naměřená data se k výše zmíněným vyčíslením vztahů 2.61 a 2.59 mohou jen přiblížit, jelikož tyto vztahy popisují jen přímou intramolekulární interakci, která se v reálném experimentu zdá být dominantním relaxačním mechanismem, zdaleka ne však jediným.

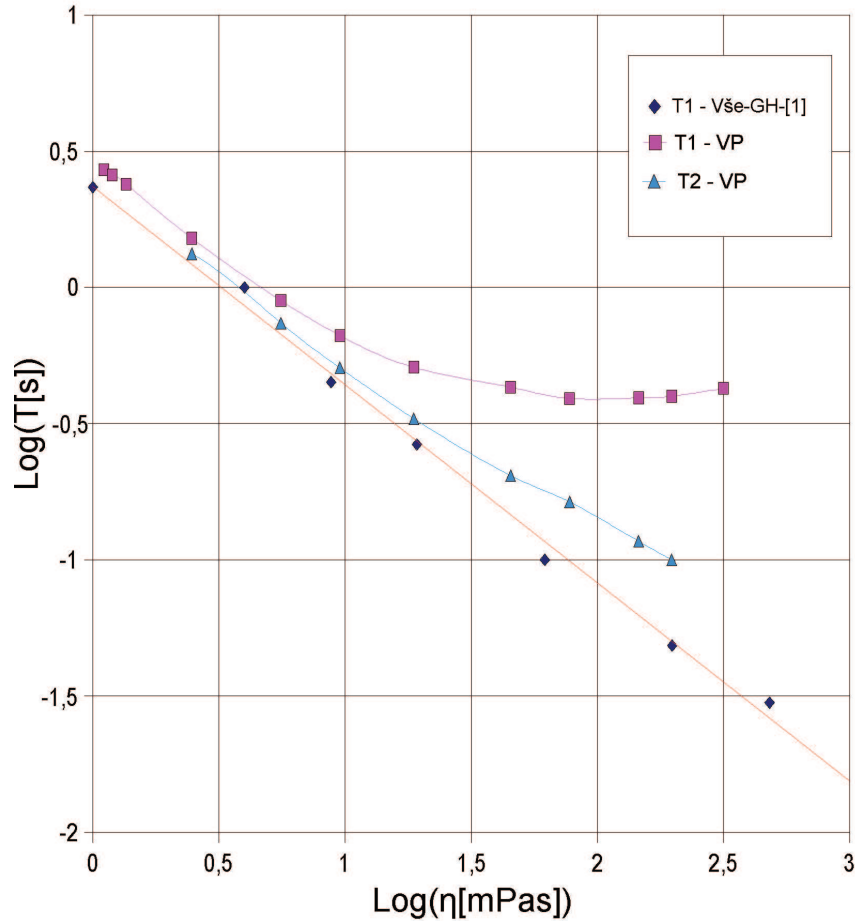


Graf 6.6 : Nekalibrovaný typický tvar závislostí 2.61 a 2.59, kde byla dosazena hodnota $\omega=1$ a konstanty před závorkami byly normované na jedničku.



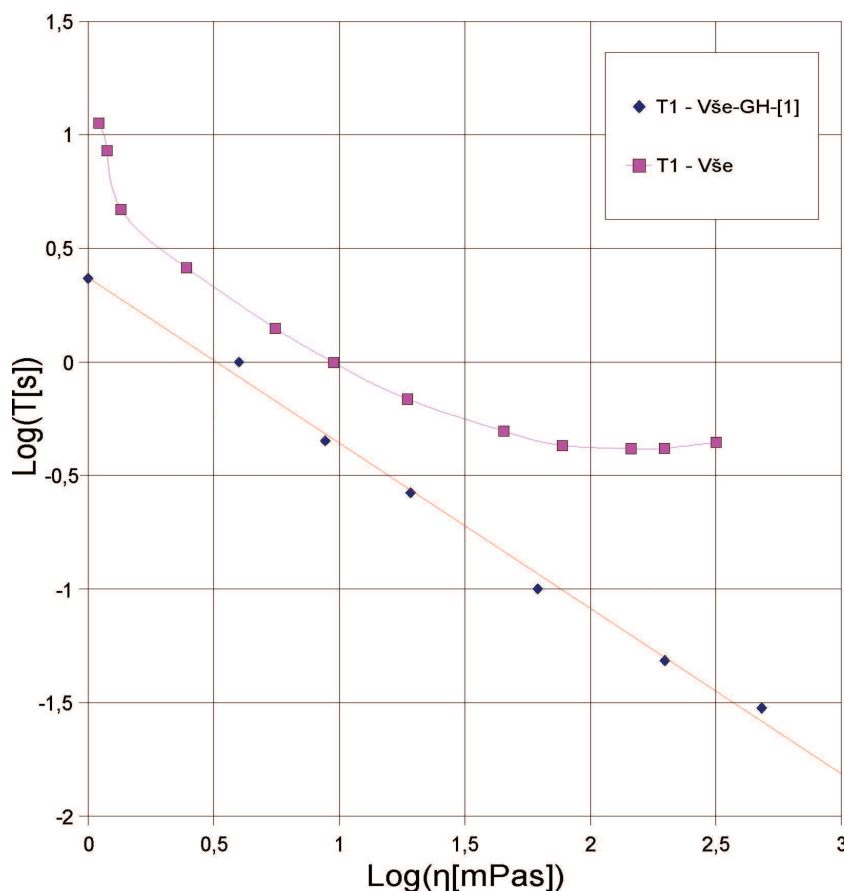
Graf 6.7 : Hodnoty relaxačních dob T_1 a T_2 skupin ekvivalentních vodíků, vzorky systému GD.

Graf 6.7, který je shrnutím grafů 6.4 a 6.5, je uveden pro jejich srovnání. Graf má zobrazit diskutované rozdílné tendence závislostí relaxačních dob T_1 a T_2 na viskozitě v oblasti $\omega^2 \tau_c^2 \approx 1$ a vyšších viskozit.



Graf 6.8 : Hodnoty relaxačních dob T_1 a T_2 skupiny VP, vzorky systému GD.

V grafu 6.8 je vidět příkladná podobnost naměřených relaxačních dob T_1 a T_2 skupiny VP s vyčíslením vztahů 2.61 a 2.59. Toto je způsobeno především tím, že signál VP je tvořen vodíky, pro které je daleko nejsilnějším relaxačním mechanismem intramolekulární přímá dipól-dipólová interakce, která je právě vztahy 2.61 a 2.59 popsána.

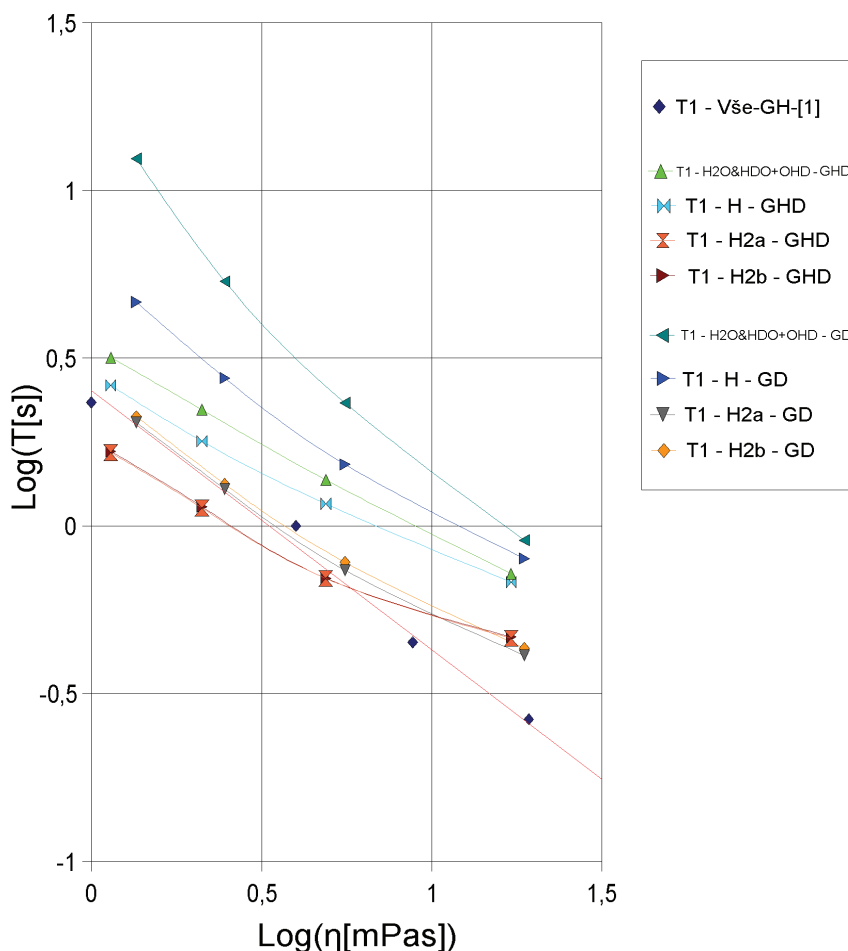


Graf 6.9 : Hodnoty relaxačních dob T_1 a T_2 všech vodíků dohromady, vzorky systému GD.

V grafu 6.9 pozorujeme závislost podélné relaxace všech vodíků dohromady našeho systému GD a obdobných hodnot naměřených na systému GH v práci [1]. Doby T_1 systému GD celkově leží nad dobami T_1 systému GH, což všeobecně odpovídá tomu, že na místo části vodíků jsou v naše vzorky obsahují deuterium s mnohem menším gyromagnetickým poměrem. Zhruba uprostřed grafu se námi naměřené hodnoty T_1 systému GD s rostoucí viskozitou ohýbají v konvexní ohyb, zatímco relaxační doby T_1 systému GH dále monotónně klesají, což je způsobeno rozdíly v aparatuře, nikoli principiální odlišností vzorků. Naše hodnoty byly měřeny na spektrometru o pracovní frekvenci kolem 500MHz, zatímco sledované hodnoty v práci [1] byly měřeny při frekvenci 28MHz. Ve jmenovatelném vztahu 2.59 se objevuje úhlová frekvence Larmorovy precese. V případě našich měření se u vyšších koncentrací již nacházíme v oblasti, kdy $\omega^2 \tau_c^2 \approx 1$. Při bližším uvážení vztahu 2.59 a pracovní frekvence, při které byla měřena sledovaná data z práce [1], je pak zřejmé, že konvexní ohyb u zobrazených bodů systému GH v měřítku našeho grafu ještě nenastal, resp. poslední dva body v grafu se jeví jako jeho začátek. Prudké prodloužení relaxačních dob T_1 v oblasti nízkých viskozit, je způsobeno prudkým nárůstem podílu pomalu relaxujícího signálu $H_2O+HDO+OHD$ (signál je převážně tvořen molekulami HDO) na signálu celkovém (viz příloha D).

6.4.2 Relaxační doby T_1 sady GHD

Za účelem posouzení vlivu dopování vzorků těžkou vodou namísto vodou normální byla namíchána a proměřena sada GHD, která je blíže specifikována v parametrech měření. Na této sadě byla měřena jen relaxační doba T_1 . Naměřené podélné relaxace vzorků této sady (10%, 30%, 50% a 70% glycerolu) byly vždy dány do souvislosti s odpovídajícími koncentracemi sady GD a s výsledky sledovanými výsledky práce [1].



Graf 6.10 : Hodnoty relaxačních dob T_1 skupin ekvivalentních vodíků, vzorky systému GD a GHD.

V grafu 6.10 jsou pro srovnání vyneseny podélné relaxační doby ekvivalentních skupin vodíků sady GD a sady GHD. Jednotlivé křivky v grafu opět jeví počátek konvexního ohybu na straně vyšších koncentrací. Souhrnně se dá říci, že relaxační doby sady GD jsou vždy delší než relaxační doby sady GHD, tedy že leží v grafu výše. Toto je opět způsobeno nahrazením části OH-vodíků ve vzorku deuteriem, které se jednak distribuuje ve vodě (OHD, H₂O), dále se pak rozmístí v příslušném poměru na kyslíky v molekulách glycerolu. Deuterium ve vodě má pro skupiny význam

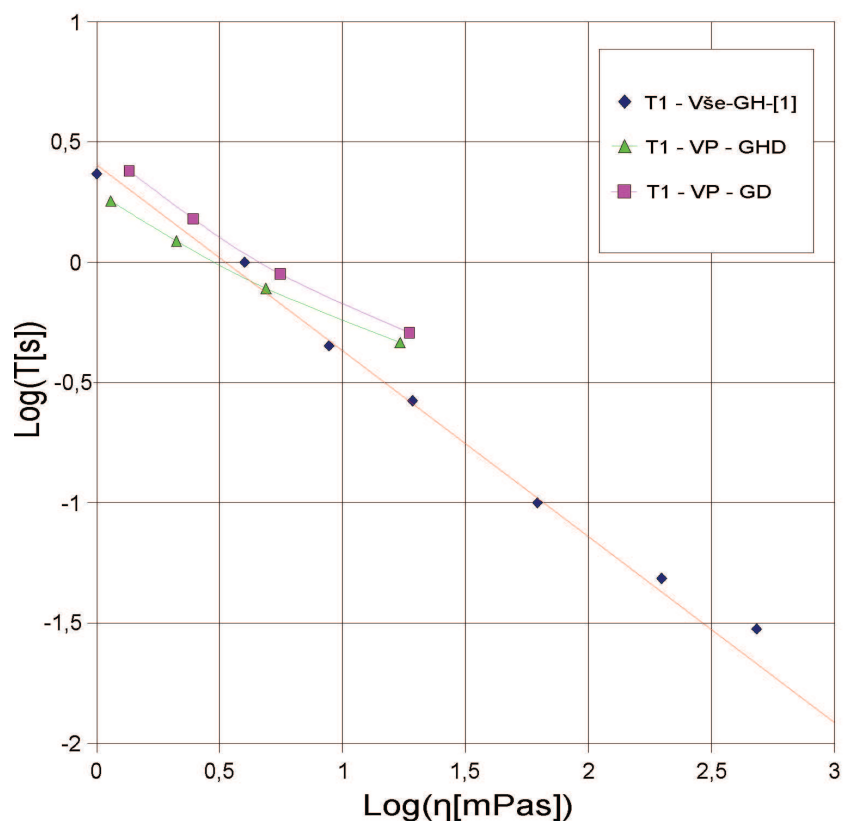
zeslabení přímých intermolekulárních dipól-dipólových interakcí (pro skupinu $\text{H}_2\text{O}\&\text{HDO}+\text{OHD}$ i intramolekulárních). Deuterium navázané na kyslíky molekuly glycerolu pak sníží také celkovou intramolekulární interakci pro skupiny H, H2a, H2b.

Vidíme, že pro vzorky $\text{H}_2\text{O}\&\text{HDO}+\text{OHD}$ sady GHD doby T_1 s klesající koncentrací nerostou tak rapidně jako u skupiny $\text{H}_2\text{O}\&\text{HDO}+\text{OHD}$ sady GD. Dlouhé doby T_1 v této oblasti byly u této skupiny sady GD způsobeny velkým podílem signálu HDO na signálu výsledném, kde signál vodíků z HDO relaxuje velmi pomalu v důsledku prakticky zanedbatelné intramolekulární interakce v této molekule. Intermolekulární interakce je zde také slabá z důvodu vysokého obsahu deuteria v okolí. Na druhé straně, jak můžeme vidět z tabulky D.21 v příloze D, je signál pro vzorek 10%_{GHD} tvořen primárně vodíky z molekul H_2O . Každý z dvou vodíků této molekuly má v tom druhém vodíku silný a blízký magnetický dipól, což v důsledku znamená, že zde bude silná přímá intramolekulární interakce. Přímá intermolekulární interakce v tomto případě nebude zeslabena vysokým obsahem deuteria v okolí molekuly a také bude hrát roli.

Zajímavý je rozdíl mezi dobami T_1 v případě skupiny H vzorků sad GD a GHD. Pokud zanedbáme to, že u vzorků sady GD je pro skupiny H snížena intramolekulární interakce (na atomech kyslíku v této molekule je více deuterií než vodíků), a uvážíme-li, že každá molekula glycerolu má na každém krajním uhlíku stále dva vodíky, pak rozdíl v relaxačních dobách skupiny H u sad GD a GHD je způsoben vlivem okolí molekuly glycerolu.

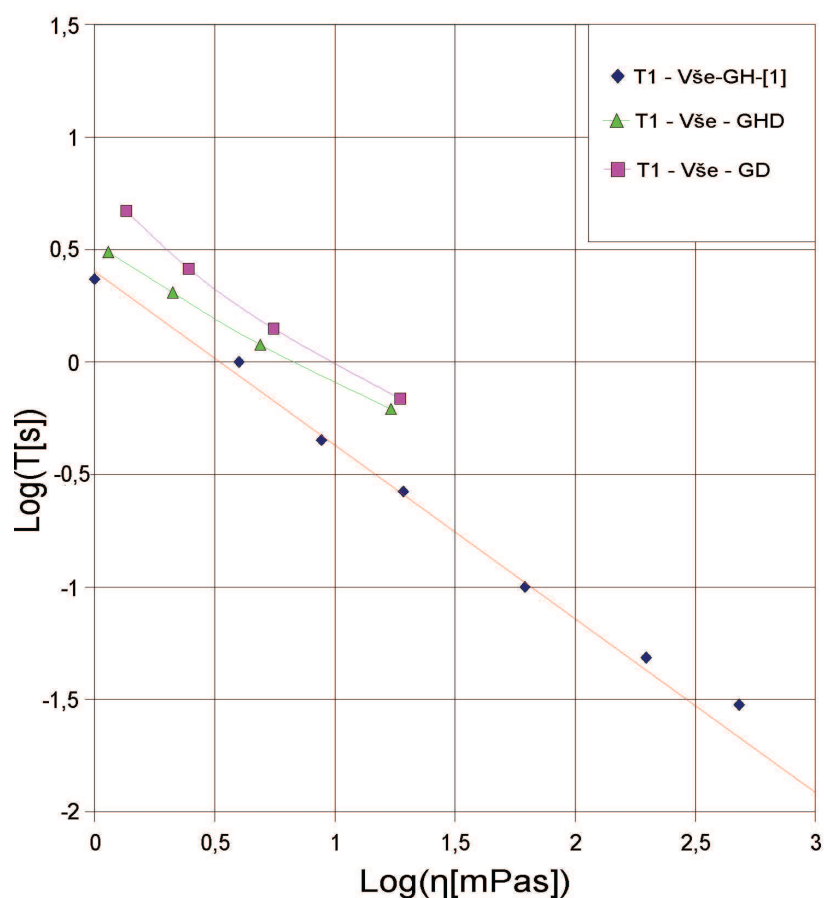
Podobnou sondou, kterou můžeme pozorovat vliv okolí molekuly na relaxaci, jsou i skupiny H2a a H2b. Rozdíl mezi relaxačními dobami u sad GD a GHD u řidších vzorků není takový jako u skupiny H, což je u každého vodíku z jedné z těchto skupin způsobeno stálou přítomností druhého blízkého vodíku z této skupiny, nicméně tento rozdíl je patrně opět důsledkem míry obsahu deuteria v okolí molekuly.

Naměřené relaxační doby skupin stejného typu se pro sady GD a GHD přibližují s rostoucí koncentrací vzorků, jak mizí míra vlivu přítomností normální či těžké vody ve vzorku. Hodnoty T_1 v grafu 6.10 u skupin H, H2a a H2b vzorku 70%_{GHD} (body s největší viskozitou) jsou zatíženy poměrně velkou systematickou chybou pocházející z toho, že díky překryvu nebylo uspokojivě možné odlišit meze integrace pro tyto signály. Toto je patrné například ze spektra A.16 přílohy A. Nepřesnosti těchto posledních hodnot přisuzujeme jinak neteoretický překryv naměřených závislostí T_1 skupin H2a, H2b sady GD a skupin H2a, H2b sady GHD u nejvyšší koncentrace.



Graf 6.11 : Hodnoty relaxačních dob T_1 skupiny VP, vzorky systému GD a GHD.

Jak již bylo řečeno výše, v komentáři ke skupinám H, H2a a H2b grafu 6.10, je patrný rozdíl v dobách T_1 mezi vzorky sady GD a GHD způsoben rozdílnou koncentrací vodíku jakožto silného dipólu v okolí molekuly glycerolu. Tyto tři signály tvoří dohromady signál VP, jehož relaxační doby jsou uvedeny v grafu 6.11. Interpretace rozdílu relaxačních dob této skupiny pro sadu GD a sadu GHD je tedy analogická s interpretací relaxací skupin H, H2a a H2b v grafu 6.10.



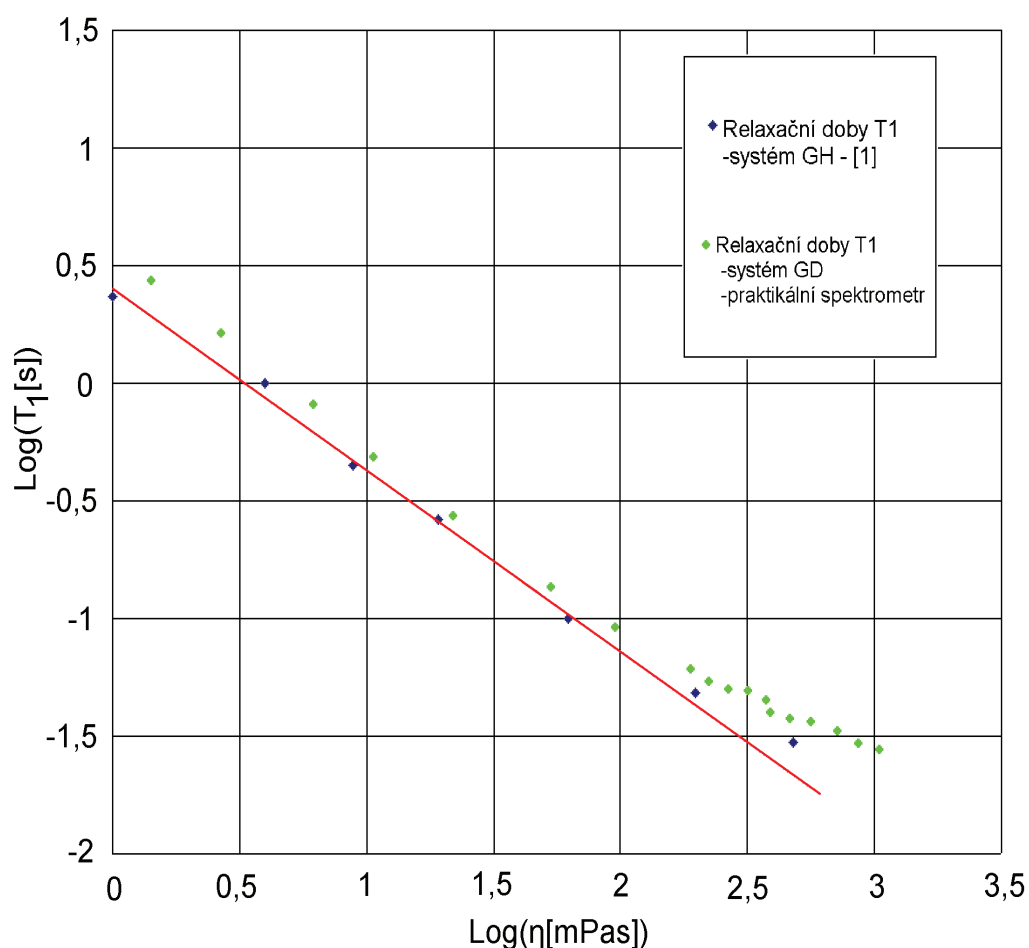
Graf 6.12: Hodnoty relaxačních dob T_1 všech vodíků dohromady, vzorky systému GD a GHD.

V grafu 6.12 srovnáváme relaxační doby sumárního signálu od všech vodíků. Relaxační doby T_1 vzorků systému GHD očekávaně leží mezi obdobnými hodnotami systému GD a systému GH z [1]. Na pravé straně se naměřené body pro sady GD a GHD přibližují k sobě. To je způsobeno poklesem množství normální vody či těžké vody, která je ke glycerolu přidávána. Tím samozřejmě klesá její vliv. Závislosti se společně vzdalují od relaxačních dob systému GH, což je opět způsobeno vyšší frekvencí našich měření oproti aparatuře na které byla měřena sledovaná data z práce [1], kdy námi měřené body se již nacházejí v oblasti, kde $\omega^2 \tau_c^2 \approx 1$. Na levé straně grafu, u nejnižších koncentrací, se relaxační doby sady GHD přibližují relaxačním dobám sady GH. Nejde však o limitní přiblížení, je třeba si uvědomit, že kterýkoli vzorek sady GHD obsahuje 10% "těžké vody" viz parametry experimentů, která i u nejnižších koncentrací glycerolu způsobí vznik velkého množství molekul typu HDO viz tabulka D.21 přílohy D a v důsledku tohoto již výše komentované prodloužení relaxační doby.

6.5 Relaxační doby sady GD - spektrometr fyzikálního praktika

6.5.1 Měření relaxačních dob T_1

Relaxační doby T_1 byly nejprve měřeny na spektrometru fyzikálního praktika, který podobně jako spektrometr užitý v práci [1] neposkytuje vysoké rozlišení. Na tomto spektrometru byla proměřena celá sada GD vyjma vzorků 2% a 5%. U každé koncentrace byly jednotlivé skupiny ekvivalence nerozlišitelné a byl pozorován signál jediný, který byl jejich složením. Parametry experimentů těchto měření jsou uvedeny v sekci parametry měření. Hodnoty všech relaxačních dob jsou uvedeny v příloze B.



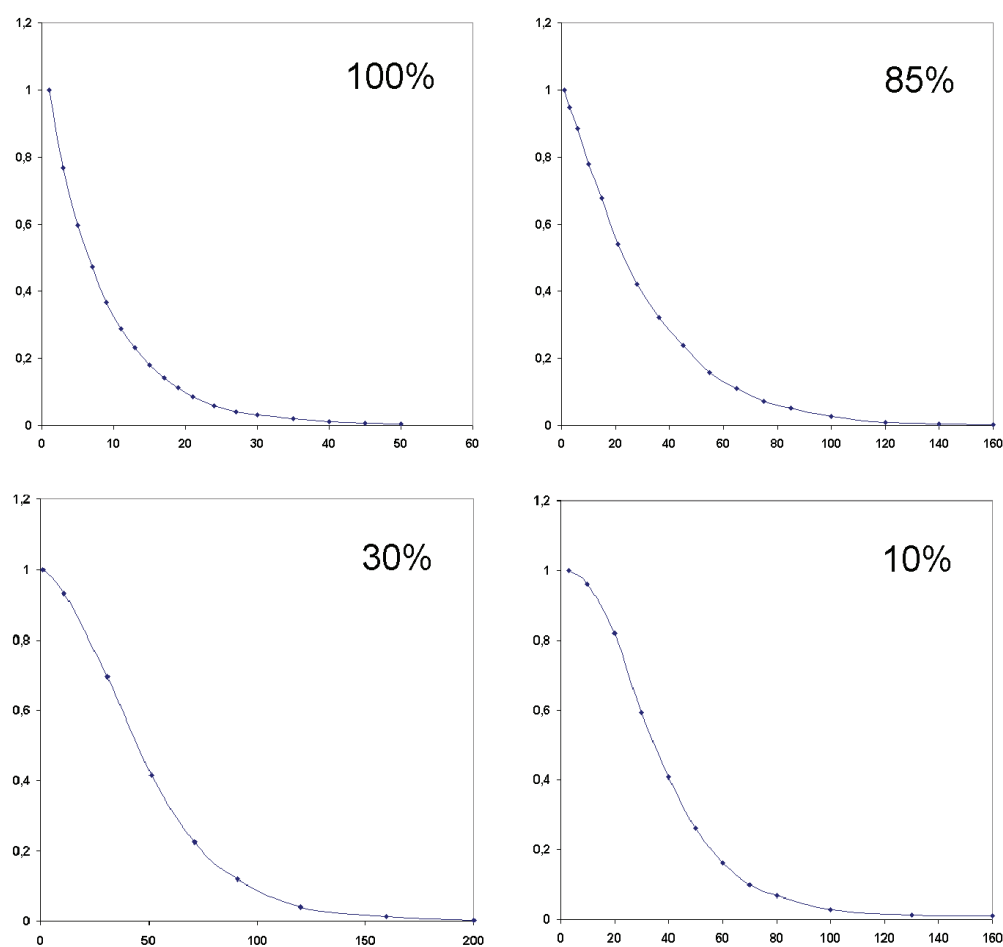
Graf 6.13 : Naměřené hodnoty relaxačních dob T_1 sady GD v porovnání s výsledky práce [1] systému GH.

Námi měřené relaxační doby T_1 systému GD leží v celém spektru viskozit nad hodnotami relaxačních dob pro systém GH. Směrem k menším viskozitám rozdíl mezi relaxačními dobami systému GD a systému GH mírně narůstá. Toto vše je způsobeno obsahem deuteria ve vzorku namísto části vodíků. Bylo komentováno výše. V oblasti vyšších koncentrací je měření částečně neprůkazné, chybí body pro nejvyšší viskozity v případě sady GH, které nejsou v práci [1] k dispozici. Měření sady GH převzaté z [1] bylo prováděno na spektrometru o frekvenci 28MHz, zatímco praktičtější spektrometr měří při frekvenci kolem 18,3 MHz. Pro charakter naměřených bodů v grafech to má důsledek ten, že výše zmíněný konvexní ohyb by u výsledků sady GH měl nastat již u nižších viskozit než u výsledků sady GD. Tomuto se s ohledem na pouhé dva poslední body sady GH, které by to mohly prokázat, dá spíše věřit, než že by to bylo průkazné. Kdybychom měli k dispozici kompletní sadu bodů GH pro nejvyšší viskozity, předpokládám, že by se naměřené závislosti protnuly kolem předposledního naměřeného bodu sady GD a že by relaxační doba stoprocentního glycerolu stejné viskozity měřená na stroji s pracovní frekvencí 28MHz měla ležet na našem posledním bodem sady GD.

Všechny body naměřených závislostí T_1 a T_2 jsou zatíženy velkou systematickou chybou, jelikož nebyla nastavena dostatečně dlouhá trigrovací doba, tedy doba mezi skeny (viz kapitola 5 a příloha B). Zejména u řidších vzorků byla trigrovací doba nastavena velmi krátká vzhledem k relaxační době některých skupin, která byla později pozorována na spektrometru vysokého rozlišení. Tyto výsledky, včetně grafu 6.13, mají tedy jen orientační charakter.

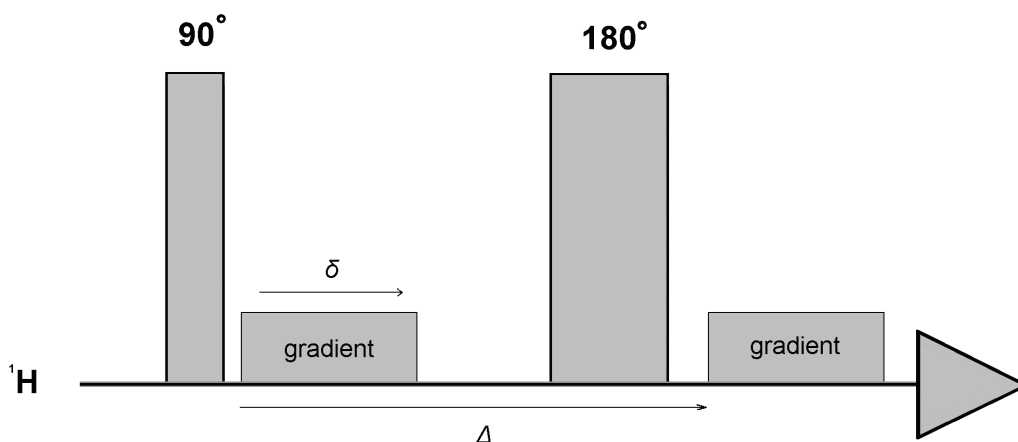
6.5.2 Měření relaxačních dob T_2

Bylo provedeno měření pomocí sekvence jednoduchého spinového echa za účelem získání relaxačních dob vzorků sady GD. Magnetické pole permanentního magnetu u NMR spektrometru fyzikálního praktika, kterým je realizováno konstantní pole, je značně nehomogenní. Teoreticky předpokládaný exponenciální pokles příčné složky magnetizace s časem je modulován ještě další křivkou. Vlivem velké nehomogenity nemohli být na praktickém spektrometru hodnoty relaxačních dob T_2 naměřeny. Poklesy příčné magnetizace v čase jsou pro vzorky 100%, 85%, 30% a 10% znázorněny v grafu 6.14.



Graf 6.14 : Ukázky naměřených poklesů příčné magnetizace měřené na praktickém spektrometru.

Modulace podobnou křivkou se zde dala teoreticky očekávat. Uvažujme sekvenci kterou jsme užili, tedy sekvenci jednoduchého spinového echa. Pro měření difuze se užívá tato sekvence modifikovaná o prostorové gradienty. Mezi pulsy a po druhém pulsu se zapíná prostorový gradient magnetického pole. Schéma sekvence je na obrázku 6.2.



obr 6.2 : Schéma nejjednodušší sekvence pro měření difuze

Fázovým náběhem způsobeným prvním gradientem se označí poloha spinu například v z-ové ose. Po překlopení celé magnetizace a aplikaci druhého gradientu se opět sfázují jen ta jádra, která se nepřemístila v prostoru, a vytvoří signál spinového echa. Jádra, která zůstala rozfázována k signálu nepřispívají. Intenzita signálu spinového echa při měření za těchto podmínek je dána vztahem

$$I_{(2\tau, G)} = I_{(2\tau, 0)} e^{-D\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta / 3)}, \quad (6.14)$$

[6] kde $I_{(2\tau, G)}$ je intenzita signálu spinového echa při aplikaci gradientu, $I_{(2\tau, 0)}$ je intenzita signálu spinového echa při vypnutém gradientu, D je difusní koeficient, G je síla gradientu, δ a Δ viz obrázek 6.2. Pomocí teorie měření difuze můžeme interpretovat závislosti, které jsme naměřili spinovým echem na praktickém spektrometru. Vysoká nehomogenita magnetu se v tomto případě chovala jako přirozený gradient. Proměňováním echo-času jsme tak především měnili délku trvání tohoto gradientu. Čistě mono-exponenciální pokles příčné magnetizace, která je pro každý echo-čas, resp. jeho dvojnásobek, dána výrazem $I_{(2\tau, 0)}$, je tedy modulován exponenciální částí vztahu 6.14.

Kapitola 7

Chyby měření

Naměřené relaxační doby byly vždy uváděny v závislosti na viskozitě vzorku. Viskozity našich sad GD i GHD nebyly přímo měřeny kvůli relativně malému množství každého vzorku a musely být odvozeny pomocí několika korekcí z tabelovaných hodnot viskozity systému GH. Všechna měření proběhla v rozmezí teplot 20°C a 30°C, pro které byly viskozity systému GH tabelované. Pro každý vzorek musela být provedena korekce na konkrétní teplotu, při které byl měřen. Dále musela být provedena korekce pro převod systému GH na systém GD resp. GHD. Toto bylo provedeno pomocí vztahu 6.13. Finální viskozity pak byly získány po korekci na nečistotu "těžké vody". Všechny tyto korekce jsou podrobně popsány v oddílu Výsledky měření.

Pro teplotní korekci se uvažuje newtonovské chování všech uvažovaných kapalin, které bylo experimentálně ověřeno měřeními ve fyzikálním praktiku. Tabelované viskozity pro teplotu 20°C a 30°C pak byly proloženy exponenciálním poklesem s teplotou. Tato křivka vychází z teorie newtonovských kapalin.

Vztah 6.13 [9] pro přechod od hodnot viskozity systému GH k hodnotám viskozity systému GD je klasický vztah pro výpočet veličiny při nahrazení jedné látky druhou v případě binárních směsí. Chybu způsobenou aplikací této formule však nedovedu odhadnout.

Jemná korekce na nečistotu "těžké vody" u vzorků sady GD vnáší do konečné viskozity jen zanedbatelnou chybu vzhledem k malému rozsahu této korekce. U vzorků sady GHD byla provedena obdobná korekce (viz kapitola 6), ale ve větším rozsahu, zde již chyba této korekce mohla mít vliv.

Díky množství korekcí a především díky otázce platnosti vztahu 6.13 je poměrně obtížné odhadnout celkovou chybu viskozity. Hodnotu této chyby ale můžeme pro každý vzorek odhadnout jako chybu maximální. Vezměme v úvahu nejřidší vzorek 2%, kde hodnota nekorigované viskozity při teplotě 300K byla $\eta_{GH}=0,91\text{mPas}$ a hodnota korigované viskozity byla $\eta_{GD}=1,11\text{mPas}$. Velikost korekce tedy tvoří kolem 20% korigované hodnoty. Uvedených 20% nazvěme relativní korekcí. S uvážením tohoto odhaduji maximální chybu stanovení viskozity jako polovinu hodnoty maximální relativní korekce, tedy 10%.

Chyby, se kterými byly určovány relaxační doby odhaduji. Pro každou měřenou relaxační dobu bylo provedeno opakované zpracování naměřených dat, za účelem zjištění, nakolik jsou výsledné relaxační doby ovlivněny zpracováním, které částečně obsahuje subjektivní úkony jako sfázování pseudo-2D-spektra a výběr integrálních mezí pro jednotlivé skupiny. Ukazuje se, že reprodukovatelnost těchto hodnot při opakovaném zpracování se pro všechny signály pohybuje pod 1%.

Na spektrometru vysokého rozlišení odhaduji maximální chybu stanovení relaxační doby T_1 na 10% a chybu stanovení relaxační doby T_2 na 15%.

Na spektrometru fyzikálního praktika nebyly měřeny hodnoty relaxační doby T_2 . Chyba měření relaxační doby T_1 na tomto spektrometru bude značná, vzhledem k velké systematické chybě v podobě špatného nastavení délky trigovací doby. Hodnoty naměřené na spektrometru fyzikálního praktika jsou tak pouze ilustrační.

Stanovení chyby nemá přímý smysl pro relaxační doby skupin VP, a Vše, jelikož tyto signály jsou složeny ze signálů vodíků, které nejsou ekvivalentní co se týče relaxační rychlosti. Relaxaci složeného signálu pak fitujeme monoexponenciálně, přestože ze své podstaty má multiexponenciální charakter.

Monoexponenciální podélnou relaxaci vodíků mohl také ovlivnit efekt homonukleárního NOE. Některé skupiny vodíků relaxovaly s relaxační dobou, která byla i o řád větší než u jiné skupiny stejného vzorku za stejných podmínek. Toto můžeme vidět například v grafu 6.4, kde skupiny $H_2O\&HDO+OHD$ relaxuje výrazně déle než například skupiny H_{2a} a H_{2b} . V důsledku tohoto rozdílu v rychlosti relaxace dvou skupin by mohlo docházet k přenosu magnetizace z jader pomaleji relaxující skupiny na jádra skupiny relaxující rychleji. Tímto efektem by se relaxační křivky obou skupin zkreslily. Míru tohoto efektu však nedokážu posoudit, této práci ho zanedbáváme.

Relaxace vlivem anizotropie chemického posuvu v této práci nebyla široce uvažována. Tento efekt může hrát větší roli u řidších vzorků, kde slábne koncentrace magnetického dipólu v okolí sledovaného jádra a tím i celková přímá dipól-dipólová interakce.

Relaxace některých skupin vodíků nebyly pro některé vzorky měřeny z toho důvodu, že tyto skupiny nebyly odlišitelné při vyznačování integrálních mezí pro zpracování jejich signálů.

Sada GD nebyla měřena celá. Spektrometr vysokého rozlišení vyžaduje jisté minimální množství D_2O ve vzorku, díky čemuž nemohly být naměřeny nejkonzentrovější vzorky, které tuto podmínku nesplňují. Vzorek nejvyšší koncentrace, který byl naměřen, byl 95%. Dále pak byl měřen vzorek 92%, 90% 85% atd. Vzorky 91%, 93% a 94% měřeny nebyly.

Kapitola 8

Závěr

8.1 Shrnutí provedených experimentů

V této práci byly naměřeny relaxační doby T_1 a T_2 vodíkových jader většiny vzorků sad GD a GHD. Práce se opírá o měření na spektrometru vysokého rozlišení, kde bylo možné pozorovat relaxaci každé skupiny vodíků zvlášť. Naměřené hodnoty podélné relaxace byly dány do souvislosti s výsledky práce [1].

- Byla změřena vodíková spektra většiny vzorků sady GD a celé sady GHD. Spektra byla diskutována. Pomocí relativních intenzit signálu $H_2O\&HDO+OHD$ byla určena nečistota výchozích látek.
- Byla pozorována závislost tvaru a polohy signálu skupiny $H_2O\&HDO+OHD$. Pro pozorovaný efekt chemické výměny OH-vodíků byl navrhnut intuitivní model.
- Pomocí série korekcí a tabelovaných viskozit pro systém GH byla vypočteny viskozita vzorků sady GD i GHD.
- Byly naměřeny relaxační doby T_1 a T_2 jednotlivých skupin vodíků pro téměř celou sadu vzorků GD.
- Byly naměřeny relaxační doby T_1 jednotlivých skupin vodíků pro celou sadu vzorků GHD.
- Vzhledem k naměřeným hodnotám relaxačních dob T_1 jednotlivých skupin u obou sad vzorků byl diskutován podíl přímé intermolekulární dipól-dipólové interakce na celkové spin-mřížkové relaxační rychlosti.

8.2 Možnosti získání kvantitativních výsledků

Výsledky této bakalářské práce jsou především kvalitativního charakteru. Pro kvantitativní posouzení některých efektů by bylo vhodné měření precizovat zejména co se týče vzorků. Nečistota naší výchozí "těžké vody" a nemožnost přímého měření viskozity si vyžádaly několik korekcí, které vedly na nejistotu ohledně viskozity. Nečistota naší "těžké vody" sama o sobě pak vedla na hůře definovaný vzorek ve smyslu možnosti srovnání našich měření s ostatními pracemi tohoto druhu.

Výsledky této práce mohou být použity pro odvození některých kvantitativních výsledků, nicméně díky horší definovanosti vzorků by se musely opřít o precizní mikroskopický model mikroskopické struktury a dynamiky vzorku stejně tak jako o vhodný model modulace relaxací, například Liprari-Szabo. Přímocharost cesty ke kvantitativním výsledkům zde také kazí množství a různorodost mechanismů relaxací. Celkově se dá říci, že pro řádné kvantitativní určení některých entit je náš systém a výpočet z pouhých relaxací příliš složitý ve smyslu velkého množství proměnných, které je potřeba určit, a relativně malého množství informací, které se takto dají získat. Bylo by vhodné míry některých základních mechanismů zjistit na systémech jednodušších, například směsi D_2O H_2O , a poté je jako polotovary aplikovat do modelu pro systém glycerol-"voda".

Literatura

- [1] N.Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound (1948) : Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, *Physical Review Vol.73 No.7*.
- [2] J. Englich, J. Pilař, B. Sedlák (1983) : Experimentální metody biofyziky II., Metody magnetické rezonance, SPN, Praha.
- [3] J. Brož, V. Roskovec, M. Valouch (1980) : Fyzikální a matematické tabulky, SNTL, Praha.
- [4] J.Englich (2006) : Úvod do praktické fyziky I, zpracování výsledků měření, matfyzpress, Praha.
- [5] J. Kowalewski, L. Maler (2006) : Nuclear spin relaxations in liquids: Theory, Experiments, and Applications, Series in chemical physics Vol.2, CRC Press, London.
- [6] M. Levitt (2002): Spin dynamics: Basics of nuclear magnetic resonance, John Wiley & Sons, Ontario.
- [7] - B. O. Heston, N. F. Hall (1933) : The viscosity of H²H²O, *Communications to the editor, Vol.55, 4730*.
- [8] W. A. Anderson, J. T. Arnold (1956): Proton Relaxation Times in H₂O-D₂O Mixtures, *Physical Review Vol.101 No.2* .
- [9] J. Horský (2008), ÚMCH AV ČR, soukromé sdělení.

Příloha B

Tabulkové záznamy naměřených relaxačních dob

Tato příloha obsahuje tabulky s hodnotami, které jsou graficky zobrazeny v kapitole 6 - Výsledky měření. Naměřené hodnoty T_1 a T_2 jsou v tomto oddílu řazeny v pořadí, v jakém jsou uvedeny v kapitole 6. Hodnoty, které byly společně zobrazeny do jednoho grafu, jsou vždy společně vyvedeny v jedné tabulce, pakliže identické hodnoty nebyly uvedeny již v některé tabulce předchozí. V popisku ke každé tabulce je uveden odkaz na graf kapitoly 6, ve kterém byly vyobrazeny hodnoty uvedené v této tabulce. V případě, že tabelované hodnoty byly graficky uvedeny ve více grafech, popisek odkazuje na graf, kde byly v kapitole 6 vyneseny poprvé. Pomlčka v některé buňce tabulky znamená, že příslušná hodnota nebyla naměřena. Důvody absence těchto hodnot jsou komentovány v kapitole 6. Věrohodnost resp. nevěrohodnost některých naměřených dat je komentována vždy pod grafem kapitoly 6, v němž jsou tabelované hodnoty vyneseny.

viskozita [mPas]	T_1 - Vše [ms]
1	2330
3,99	1000
8,8	450
19,3	265
61,9	100
198	48,5
482	29,9

Tabulka B.1 : Data odečtená z grafu č.11 v práci [1] - systém GH, data byla vynesena v grafu 6.3.

koncentrace [%]	viskozita [mPas]	T₁ - H₂O&HDO+OHD [ms]	T₁ - H [ms]	T₁ - H₂a [ms]	T₁ - H₂b [ms]
2	1,10	14400	5400	2220	2310
5	1,19	13300	5150	2130	2220
10	1,35	12400	4650	2030	2120
30	2,47	5360	2760	1290	1330
50	5,56	2330	1530	738	779
60	9,52	1470	1110	545	571
70	18,7	907	799	411	432
80	45,3	578	610	355	371
85	77,5	498	560	354	358
90	145	452	531	363	363
92	197	447	-	-	-
95	316	469	-	-	-

Tabulka B.2 : Relaxační doby T₁ jednotlivých skupin - systém GD, data byla vynesena v grafu 6.4.

koncentrace [%]	viskozita [mPas]	T₁ - H₂O&HDO+OHD [ms]	T₁ - H [ms]	T₁ - H₂a [ms]	T₁ - H₂b [ms]
2	1,10	165	-	-	-
5	1,19	188	-	-	-
10	1,35	1498	2580	2095	2189
30	2,47	311	1503	1268	1308
50	5,56	87	832	710	728
60	9,52	91	638	511	469
70	18,7	74	413	333	299
80	45,3	32	254	207	184
85	77,5	28	181	161	157
90	145	-	-	-	-
92	197	-	-	-	-
95	316	-	-	-	-

Tabulka B.3 : Relaxační doby T₂ jednotlivých skupin - systém GD, data byla vynesena v grafu 6.5.

koncentrace [%]	viskozita [mPas]	T₁ - VP [ms]	T₂ - VP [ms]
2	1,10	2710	1370
5	1,19	2590	1400
10	1,35	2400	1510
30	2,47	1520	1330
50	5,56	895	741
60	9,52	667	508
70	18,7	509	330
80	45,3	430	204
85	77,5	391	163
90	145	393	117
92	197	399	100
95	316	426	-

Tabulka B.4 : Relaxační doby T₁ a T₂ skupiny VP - systém GD, data byla vynesena v grafu 6.8.

koncentrace [%]	viskozita [mPas]	T₁ - Vše [ms]	T₂ - Vše [ms]
2	1,10	11300	235
5	1,19	8520	-
10	1,35	4690	1830
30	2,47	2600	786
50	5,56	1410	416
60	9,52	994	318
70	18,7	686	220
80	45,3	496	128
85	77,5	428	105
90	145	415	117
92	197	417	83
95	316	442	-

Tabulka B.5 : Relaxační doby T₁ a T₂ skupiny Vše - systém GD, data byla vynesena v grafu 6.9.

koncentrac e [%]	viskozita [mPas]	T₁ - H₂O&HDO+OHD [ms]	T₁ - H [ms]	T₁ - H2a [ms]	T₁ - H2b [ms]
10	1,14	3170	2620	1650	1670
30	2,11	2220	1790	1130	1140
50	4,88	1370	1160	697	698
70	17,1	720	680	462	467

Tabulka B.6 : Relaxační doby T₁ jednotlivých skupin - systém GHD, data byla vynesena v grafu 6.10.

koncentrace [%]	viskozita [mPas]	T₁ - VP [ms]
10	1,14	1800
30	2,11	1230
50	4,88	779
70	17,1	464

Tabulka B.7 : Relaxační doby T₁ skupiny VP - systém GHD, data byla vynesena v grafu 6.11.

koncentrace [%]	viskozita [mPas]	T₁ - Vše [ms]
10	1,14	3080
30	2,11	2040
50	4,88	1190
70	17,1	618

Tabulka B.8 : Relaxační doby T₁ skupiny Vše - systém GHD, data byla vynesena v grafu 6.12.

koncentrace [%]	viskozita [mPas]	T₁ - Vše [ms]
10	1,42	2740
30	2,67	1610
50	6,17	805
60	10,7	485
70	21,9	272
80	53,4	135
85	96,0	91,3
90	190	60,3
91	225	54
92	267	50,1
93	321	49
94	378	45,1
95	390	39,6
96	469	37,2
97	568	36,5
98	715	32,9
99	867	29,1
100	1053	27,4

Tabulka B.9 : Relaxační doby T₁ skupiny Vše - systém GD, praktický spektrometr, data byla vynesena v grafu 6.13.

Příloha C

Tabelované hodnoty viskozity systému GH

Viscosity of Aqueous Glycerine Solutions in Centipoises/mPa s											
Glycerine per cent weight	Temperature (°C)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0 ⁽¹⁾	1.792	1.308	1.005	0.8007	0.6560	0.5494	0.4688	0.4061	0.3565	0.3165	0.2838
10	2.44	1.74	1.31	1.03	0.826	0.680	0.575	0.500	–	–	–
20	3.44	2.41	1.76	1.35	1.07	0.879	0.731	0.635	–	–	–
30	5.14	3.49	2.50	1.87	1.46	1.16	0.956	0.816	0.690	–	–
40	8.25	5.37	3.72	2.72	2.07	1.62	1.30	1.09	0.918	0.763	0.668
50	14.6	9.01	6.00	4.21	3.10	2.37	1.86	1.53	1.25	1.05	0.910
60	29.9	17.4	10.8	7.19	5.08	3.76	2.85	2.29	1.84	1.52	1.28
65	45.7	25.3	15.2	9.85	6.80	4.89	3.66	2.91	2.28	1.86	1.55
67	55.5	29.9	17.7	11.3	7.73	5.50	4.09	3.23	2.50	2.03	1.68
70	76	38.8	22.5	14.1	9.40	6.61	4.86	3.78	2.90	2.34	1.93
75	132	65.2	35.5	21.2	13.6	9.25	6.61	5.01	3.80	3.00	2.43
80	255	116	60.1	33.9	20.8	13.6	9.42	6.94	5.13	4.03	3.18
85	540	223	109	58	33.5	21.2	14.2	10.0	7.28	5.52	4.24
90	1310	498	219	109	60.0	35.5	22.5	15.5	11.0	7.93	6.00
91	1590	592	259	127	68.1	39.8	25.1	17.1	11.9	8.62	6.40
92	1950	729	310	147	78.3	44.8	28.0	19.0	13.1	9.46	6.82
93	2400	860	367	172	89	51.5	31.6	21.2	14.4	10.3	7.54
94	2930	1040	437	202	105	58.4	35.4	23.6	15.8	11.2	8.19
95	3690	1270	523	237	121	67.0	39.9	26.4	17.5	12.4	9.08
96	4600	1580	624	281	142	77.8	45.4	29.7	19.6	13.6	10.1
97	5770	1950	765	340	166	88.9	51.9	33.6	21.9	15.1	10.9
98	7370	2460	939	409	196	104	59.8	38.5	24.8	17.0	12.2
99	9420	3090	1150	500	235	122	69.1	43.6	27.8	19.0	13.3
100	12070	3900	1410	612	284	142	81.3	50.6	31.9	21.3	14.8

⁽¹⁾Viscosity of water taken from "Properties of Ordinary Water-Substance." N.E. Dorsey, p. 184. New York (1940)

Tabulka C.1 : Hodnoty viskozity pro systém GH

Tato tabulka byla převzata z webových stránek MFF UK :
http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/glyc_viscosity.pdf

Příloha D

Kvantitativní ab initio výpočty některých parametrů

V této příloze jsou ab initio počítána různá data, která předpovídají kvantitativní zastoupení skupin ve spektru vzorku, určují množství vodíkových atomů ve vzorku, strukturu signálu, pravděpodobnosti nalezení jednotlivých molekul atd. Tyto hodnoty byly získány výpočtem na základě molárních hmotností zúčastněných látek, molárního množství, výchozích hodnot při tvorbě vzorků a dvou předpokladů :

- Vodíky a deuteria vázané na kyslík kdekoli ve vzorku se mohou vyměňovat. Z hlediska této možné výměny je entropie již maximalizována a vzorek je v jistém stabilním makrostavu. Pravděpodobnost s jakou na nějaké kyslíkové vazebné pozici nalezneme deuterium či vodík je dána pouze poměrem množství těchto dvou atomů ve vzorku.
- Vodíky vázané na uhlík se nevyměňují.

Vysvětlivky k jednotlivým vypočteným předpovědím jsou uvedeny v legendě spolu se vzorci, na základě kterých byly tyto hodnoty vždy vyčísleny. Vypočtené hodnoty pro každý vzorek jsou uvedeny v tabulce. Pro výpočet byly užity čistoty výchozích látek, které byly vypočteny na počátku kapitoly 6.

Počítaný parametr	Vysvětlení	Podskupina parametru	Vzorec výpočtu
Vzorek	Nominální označení vzorku. Dolním indexem je značena příslušná sada, ze které vzorek pochází.	-	-
Předpověď relativní intenzity integrálů	Předpovědní hodnoty intenzit signálů jednotlivých skupin. Tyto čísla jsou normována tak, že intenzitě skupiny H je přiřazena hodnota 1. Tímto normováním byly také okamžitě dány předpovědi pro skupin H2a i H2b a to tak, že tyto skupiny mají intenzitu 2.	H	$I_{rel} = 1$
		H2a	$I_{rel} = 2$
		H2b	$I_{rel} = 2$
		H2O&HDO+OHD	$I_{rel} = 3 + 2 \frac{M_{GL}(100-x)B}{M_{H_2O}xA} + 2 \frac{M_{GL}(100-A)}{M_{H_2O}A}$
Absolutní počet vyměnitelných atomů D resp. H vázaných na kyslík v 1g vzorku	Význam těchto hodnot je zřejmý z názvu parametru. Hodnoty jsou vypočteny pro 1g vzorku.	D	$= \frac{2(100-x)(100-B)}{M_{D_2O}} \frac{N_A}{10^4}$
		H	$= \left(\frac{3xA}{M_{gl}} + \frac{2(100-x)B}{M_{H_2O}} + \frac{2x(100-A)}{M_{H_2O}} \right) \frac{N_A}{10^4}$
		D/H	$= \frac{D}{H}$
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku	Toto číslo popisuje pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly "vody" z okolí náhodné molekuly glycerolu. Bližší smysl je patrný z formulí pro výpočet.	ppD ₂ O	$= \left(\frac{\frac{D}{H}}{\frac{D}{H} + 1} \right)^2$
		ppH ₂ O	$= \frac{1}{\left(\frac{D}{H} + 1 \right)^2}$
		ppHDO	$= \frac{2 \frac{D}{H}}{\left(\frac{D}{H} + 1 \right)^2}$

Legenda k parametrům uvedeným v tabulkách - část A.

Vzorec pro výpočet posledního z uváděných parametrů není přímočarý a je zde třeba uvést krátké odvození.

Pomocný parametr	Vysvětlení	Podskupina parametru	Vzorec výpočtu
<i>Hrubá distribuce OH-vodíků</i>	V prvním kroku se vypočte poměr počtu OH-vodíků, které jsou v molekule "vody" (H ₂ O, HDO), ku počtu OH-vodíků které se vyskytují na molekulách glycerolu.	Počet OH-vodíků ve vodě / počet OH-vodíků v glycerolu označíme α	$\alpha = \frac{2}{3} \left(\frac{(100-x)M_{gl}B}{xM_{H_2O}A} + \frac{(100-x)M_{gl}(100-B)}{xM_{D_2O}A} + \frac{M_{gl}(100-A)}{M_{H_2O}A} \right)$
	Z předpovědi výše je již znám poměr zastoupení molekul H ₂ O ku molekulám HDO. Na základě tohoto dopočteme ještě distribuci intenzity signálu OH-vodíků ve "vodě". Počty OH-vodíků v typech molekuly normujeme na počet OH-vodíků na glycerolu.	$I_{OH_{gl}}$	= 1
		$I_{OH_{H_2O}}$	$\alpha - \frac{\alpha}{1 + 2 \frac{PP_{H_2O}}{PP_{HDO}}}$
		$I_{OH_{HDO}}$	$\frac{\alpha}{1 + 2 \frac{PP_{H_2O}}{PP_{HDO}}}$
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly	Tvar tohoto parametru uváděný v tabulkách je v podstatě normovaný výsledek, který je uveden výše. Poslední úprava tedy bude mít tvar		
	$I_{OH_{gl} - norm} = \frac{I_{OH_{gl}}}{I_{OH_{gl}} + I_{OH_{H_2O}} + I_{OH_{HDO}}}$ <p>a dále cyklická záměna.</p>		

Legenda k parametrům uvedeným v tabulkách - část B.

V legendě x označuje procentuální koncentraci glycerolu, M_{gl} je molární hmotnost glycerolu, M_{H_2O} je molární hmotnost normální vody, M_{D_2O} je molární hmotnost těžké vody, A je čistota glycerolu ve smyslu definice ze začátku kapitoly 6 (stanovená na $A=100$), B je nečistota těžké vody ve smyslu definice ze začátku kapitoly 6 (stanovená na $B=2,71$). N_A je Avogadrovo číslo.

Pro výpočet předpovědních parametrů u vzorků sady GHD byly použity identické formule. Čistě pro účel tohoto výpočtu byla vhodná představa, že těžká a normální voda dohromady, tedy směs kterou ředíme glycerol v případě sady GHD, se dá považovat za vysoce znečištěnou těžkou vodu (normální vodou), což se dá vyjádřit změnou parametru B .

Vzorek	Předpověď relativní intenzity integrálů			
2% ₀ GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	16,574
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
5,74E+22		2,17E+21		26,46
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,928		0,001		0,070
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,007		0,036		0,957

Tabulka D.1 : Předpovědní hodnoty vzorku 2% sady GD

Vzorek	Předpověď relativní intenzity integrálů			
5% ₀ GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	8,263
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
5,57E+22		2,70E+21		20,58
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,909		0,002		0,088
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,017		0,046		0,938

Tabulka D.2 : Předpovědní hodnoty vzorku 5% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
10%_{GD}	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	5,493
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
5,27E+22		3,60E+21		14,66
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,876		0,004		0,120
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,035		0,062		0,904

Tabulka D.3 : Předpovědní hodnoty vzorku 10% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
30%_{GD}	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,646
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
4,10E+22		7,16E+21		5,73
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,725		0,022		0,253
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,122		0,130		0,747

Tabulka D.4 : Předpovědní hodnoty vzorku 30% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
50%₀GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,277
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
2,93E+22		1,07E+22		2,73
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,536		0,072		0,392
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,245		0,202		0,552

Tabulka D.5: Předpovědní hodnoty vzorku 50% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
60%₀GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,185
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
2,34E+22		1,25E+22		1,87
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,425		0,121		0,454
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,328		0,234		0,438

Tabulka D.6 : Předpovědní hodnoty vzorku 60% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
	70% ₀ GD	H2a	H2b	H
2		2	1	3,119
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
1,76E+22		1,43E+22		1,23
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,304		0,201		0,495
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,431		0,255		0,314

Tabulka D.7 : Předpovědní hodnoty vzorku 70% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
	80% ₀ GD	H2a	H2b	H
2		2	1	3,069
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
1,17E+22		1,61E+22		0,729
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,178		0,334		0,488
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,565		0,251		0,183

Tabulka D.8 : Předpovědní hodnoty vzorku 80% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
85%⁰GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,049
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
8,79E+21		1,70E+22		0,518
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,116		0,434		0,450
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,648		0,232		0,120

Tabulka D.9 : Předpovědní hodnoty vzorku 85% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
90%⁰GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,031
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
5,86E+21		1,79E+22		0,328
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,061		0,567		0,372
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,745		0,192		0,063

Tabulka D.10 : Předpovědní hodnoty vzorku 90% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
91% ⁰ GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,027
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
5,27E+21		1,80E+22		0,292
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,051		0,599		0,350
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,767		0,180		0,053

Tabulka D.11 : Předpovědní hodnoty vzorku 91% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
92% ⁰ GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,024
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
4,69E+21		1,82E+22		0,257
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,042		0,633		0,326
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,789		0,168		0,043

Tabulka D.12 : Předpovědní hodnoty vzorku 92% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
93% ₀ GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,021
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
4,10E+21		1,84E+22		0,223
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,033		0,669		0,298
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,812		0,154		0,034

Tabulka D.13 : Předpovědní hodnoty vzorku 93% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
94% ₀ GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,018
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
3,52E+21		1,86E+22		0,189
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,025		0,707		0,268
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,836		0,138		0,026

Tabulka D.14 : Předpovědní hodnoty vzorku 94% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
95% ₀ GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,015
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
2,93E+21		1,87E+22		0,156
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,018		0,748		0,234
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,861		0,121		0,019

Tabulka D.15 : Předpovědní hodnoty vzorku 95% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
96% ₀ GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,012
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
2,34E+21		1,89E+22		0,124
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,012		0,792		0,196
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,886		0,101		0,013

Tabulka D.16 : Předpovědní hodnoty vzorku 96% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
97% ⁰ GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,009
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
1,76E+21		1,91E+22		0,0920
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,007		0,839		0,154
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,913		0,080		0,007

Tabulka D.17 : Předpovědní hodnoty vzorku 97% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
98% ⁰ GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,006
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
1,17E+21		1,93E+22		0,0608
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,003		0,889		0,108
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,941		0,056		0,003

Tabulka D.18 : Předpovědní hodnoty vzorku 98% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
99% ₀ GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,003
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
5,86E+20		1,95E+22		0,0301
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,001		0,942		0,057
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,970		0,029		0,001

Tabulka D.19 : Předpovědní hodnoty vzorku 99% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
100% ₀ GD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	3,000
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
0		1,96E+22		0
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,000		1,000		0,000
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
1,000		0,000		0,000

Tabulka D.20 : Předpovědní hodnoty vzorku 100% sady GD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
10‰GHD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	85,055
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
5,86E+21		5,57E+22		0,105
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,009		0,819		0,172
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,032		0,876		0,092

Tabulka D.21 : Předpovědní hodnoty vzorku 10% sady GHD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
30‰GHD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	23,536
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
5,86E+21		4,62E+22		0,127
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,013		0,788		0,200
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,113		0,787		0,100

Tabulka D.22 : Předpovědní hodnoty vzorku 30% sady GHD

Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
50% ₀ GHD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	11,233
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
5,86E+21		3,68E+22		0,159
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,019		0,744		0,237
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,230		0,664		0,106

Tabulka D.23 : Předpovědní hodnoty vzorku 50% sady GHD

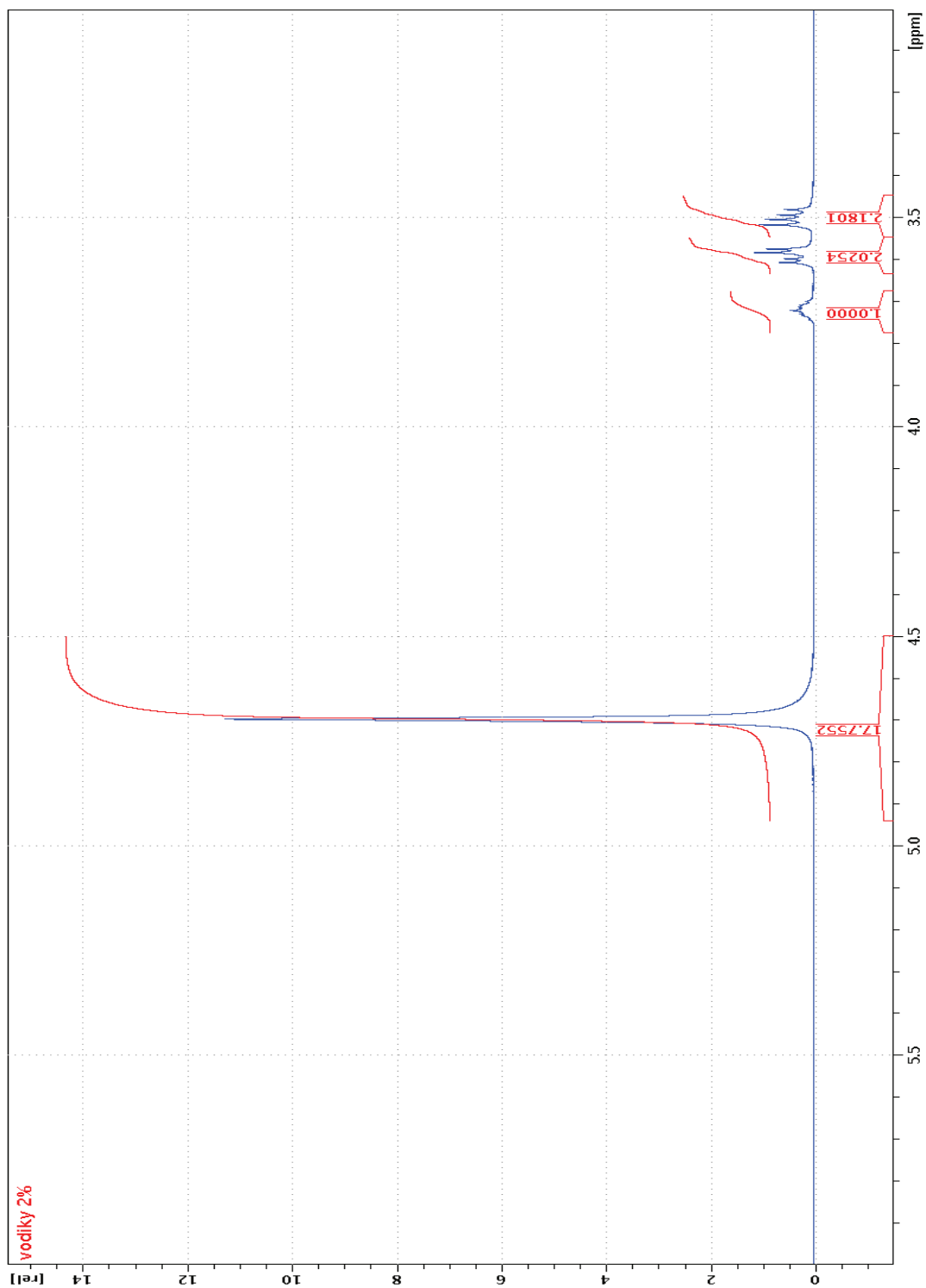
Vzorek	Předpověď' relativní intenzity integrálů			
70% ₀ GHD	H2a	H2b	H	H2O&HDO+OHD
	2	2	1	5,959
Absolutní počet vyměnitelných atomů D/H vázaných na kyslík v 1g vzorku				
D		H		poměr D/H
5,87E+21		2,73E+22		0,210
Pravděpodobnost nalezení konkrétní molekuly vody ve vzorku				
D2O		H2O		HDO
0,031		0,678		0,291
Normovaná distribuce OH-vodíků v typech molekuly				
na kyslíku v glycerolu		na kyslíku v H2O		na kyslíku v HDO
0,414		0,482		0,104

Tabulka D.24 : Předpovědní hodnoty vzorku 70% sady GHD

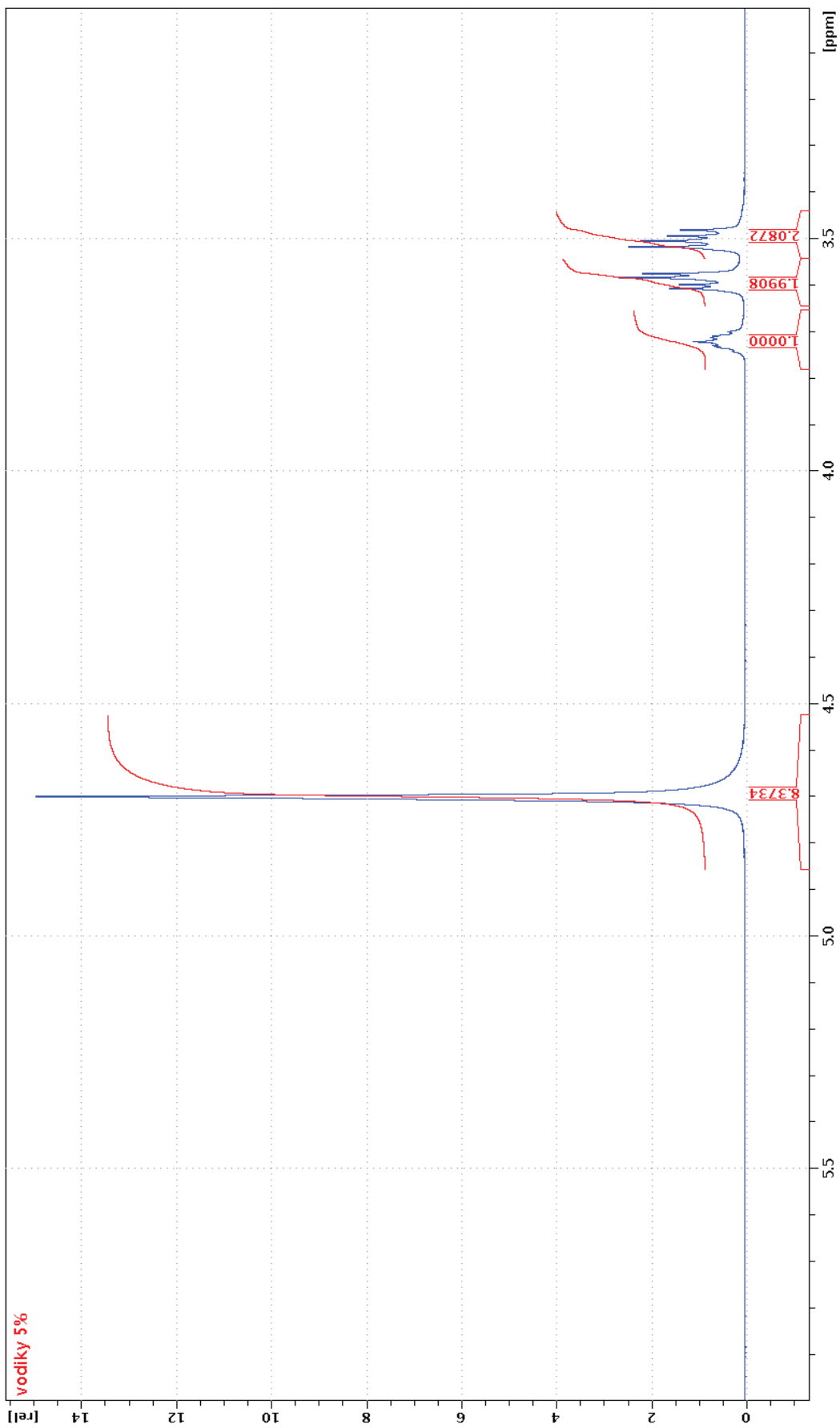
Přílohy

Příloha A

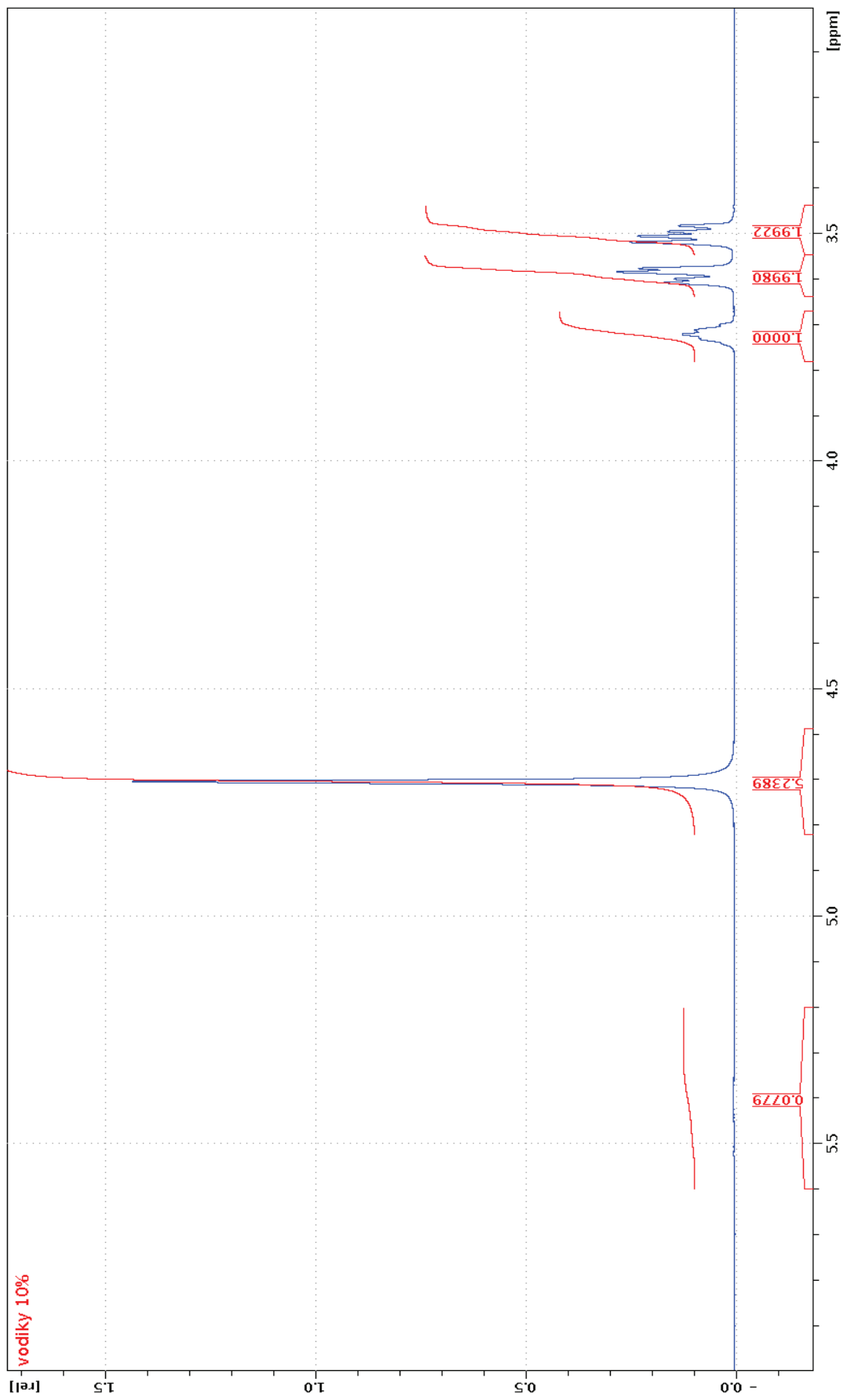
Naměřená vodíková spektra



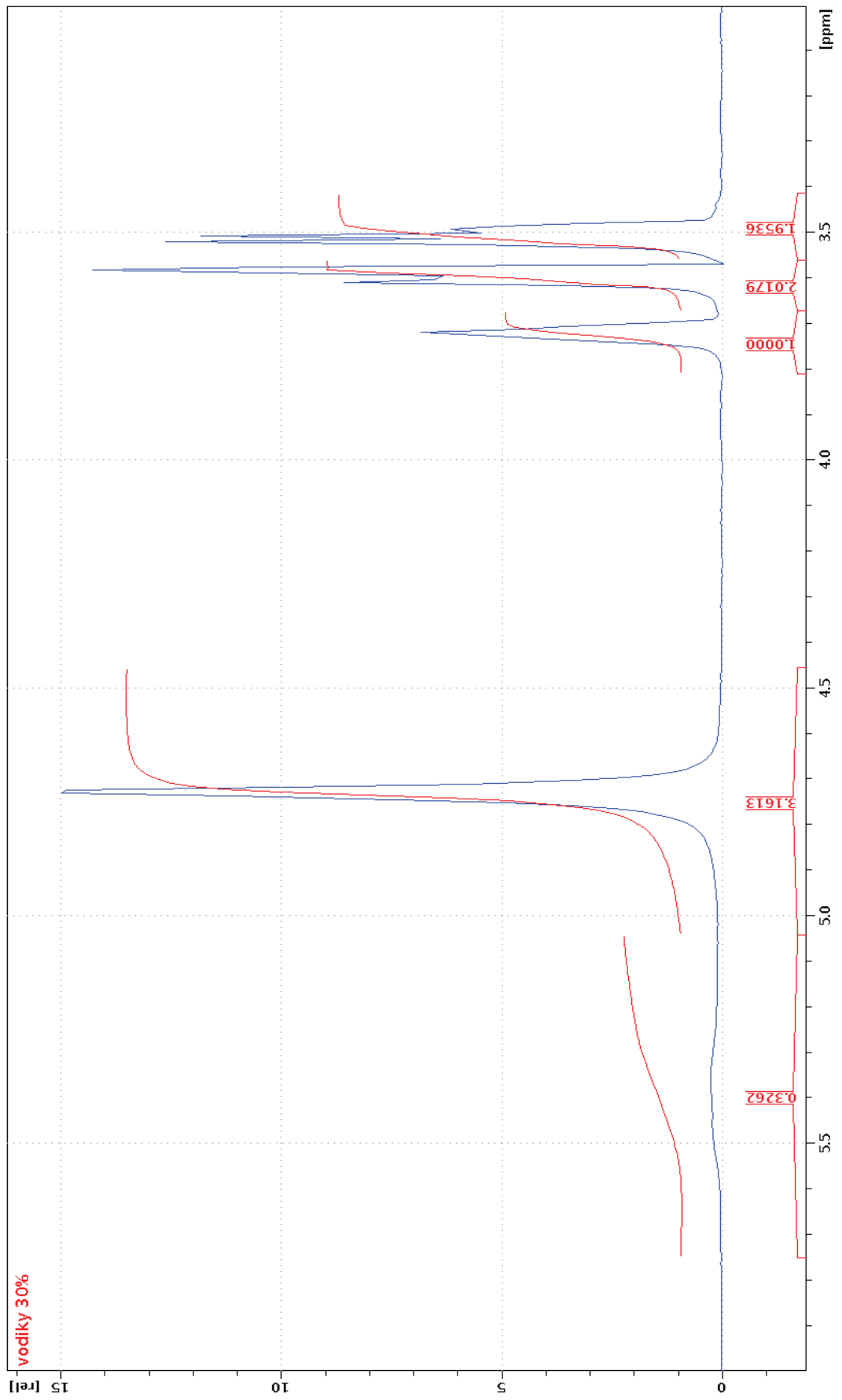
Spektrum A.1 : Vodíkové spektrum vzorku 2% sady GD



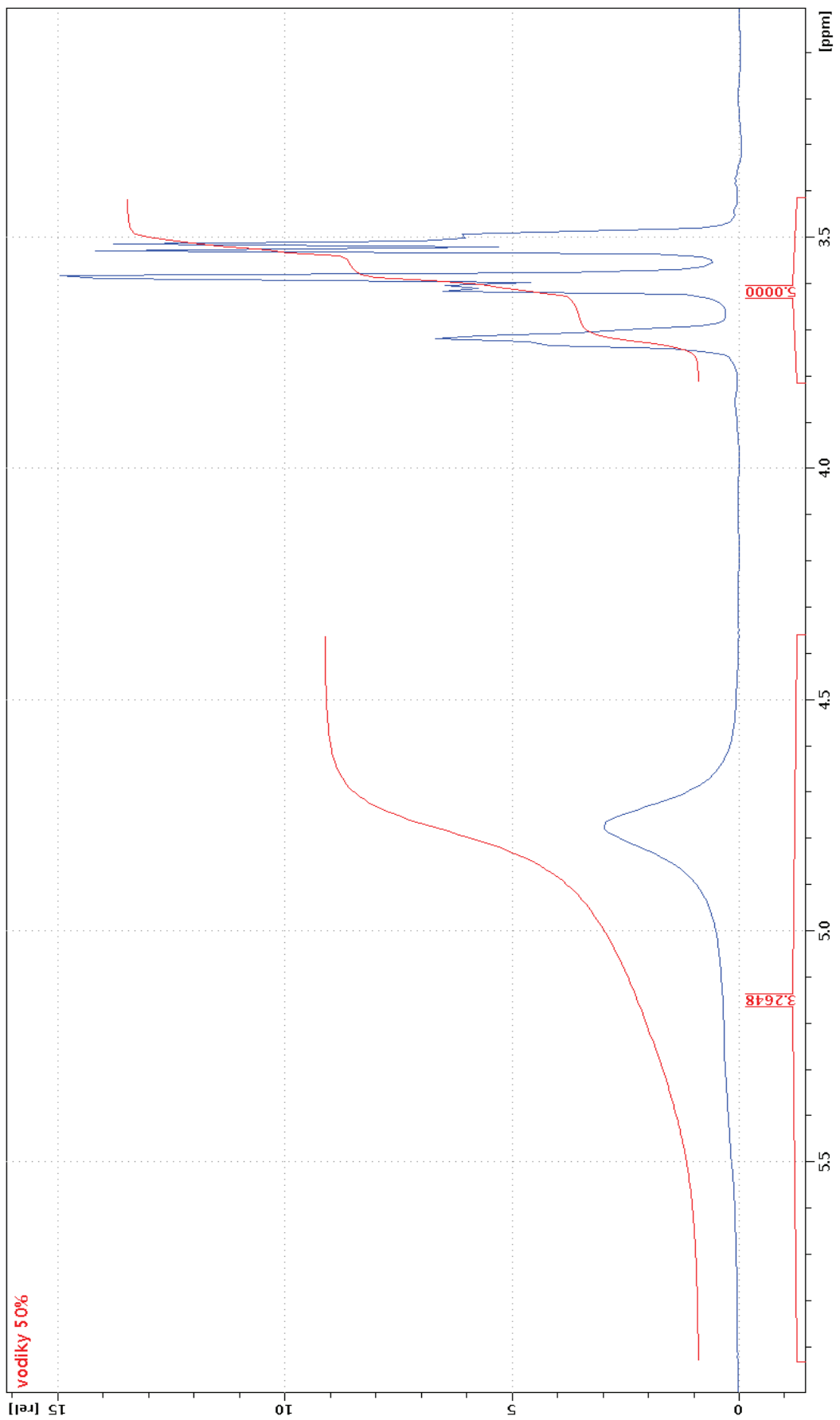
Spektrum A.2 : Vodíkové spektrum vzorku 5% sady GD



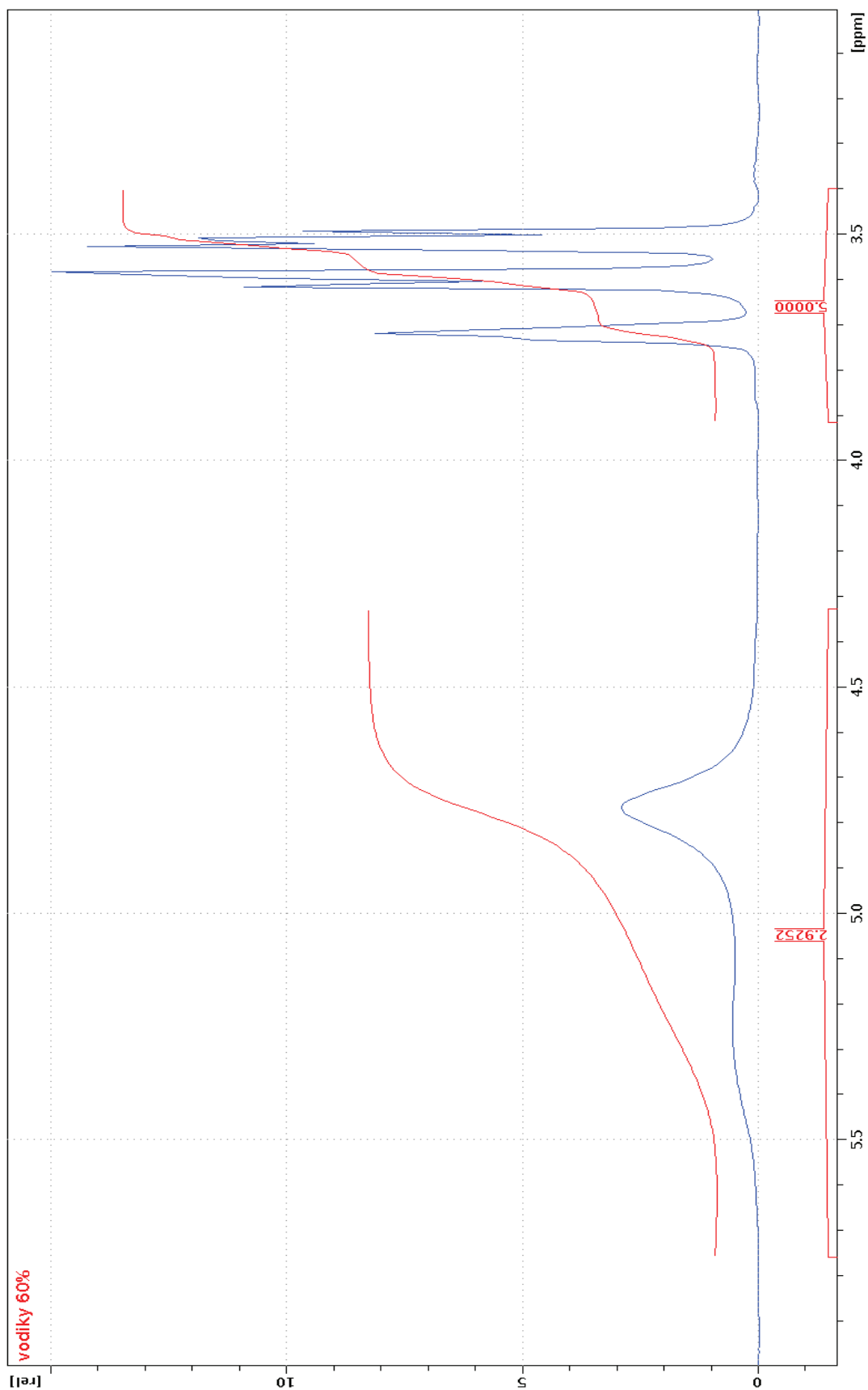
Spektrum A.3 : Vodíkové spektrum vzorku 10% sady GD



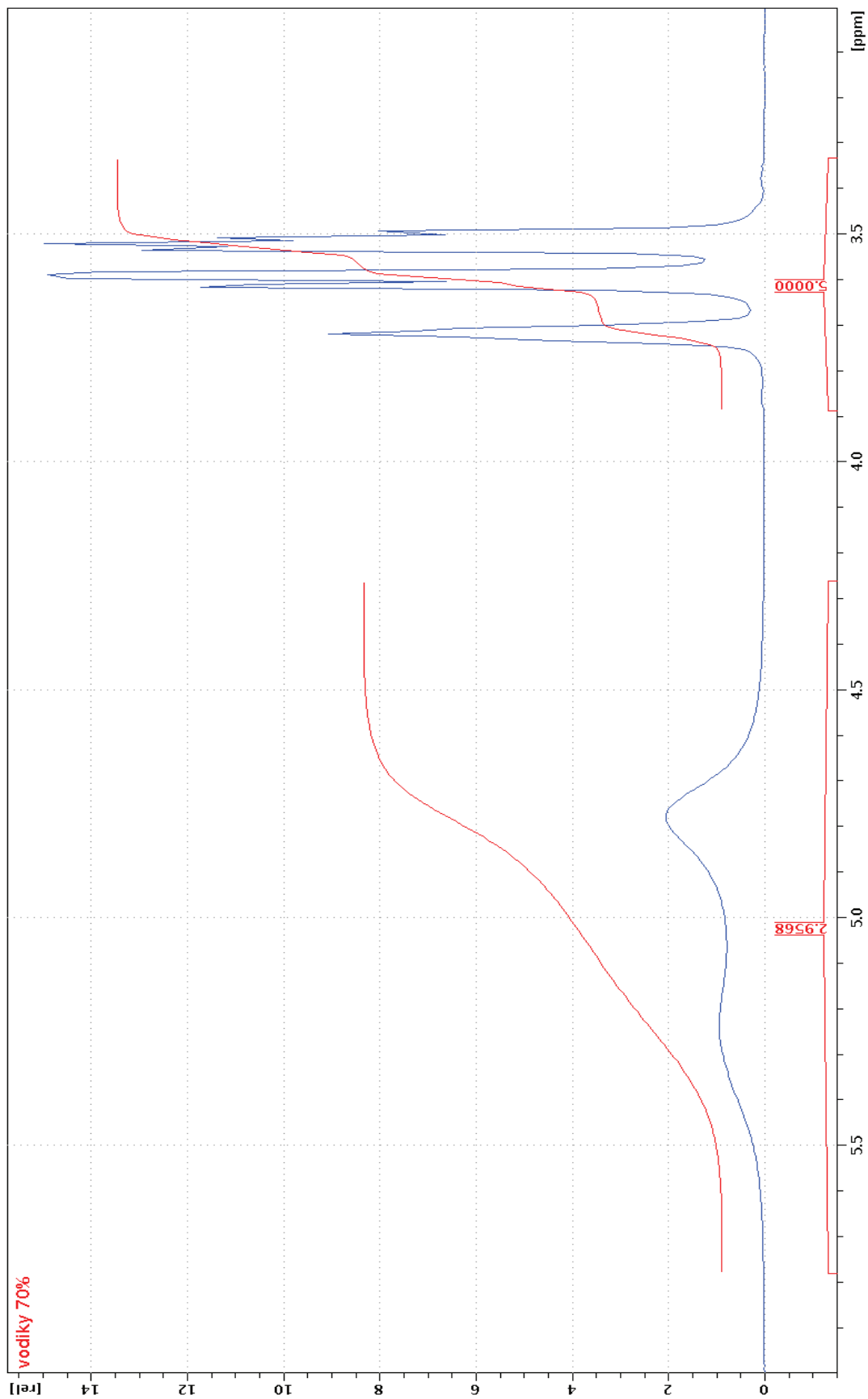
Spektrum A.4 : Vodíkové spektrum vzorku 30% sady GD



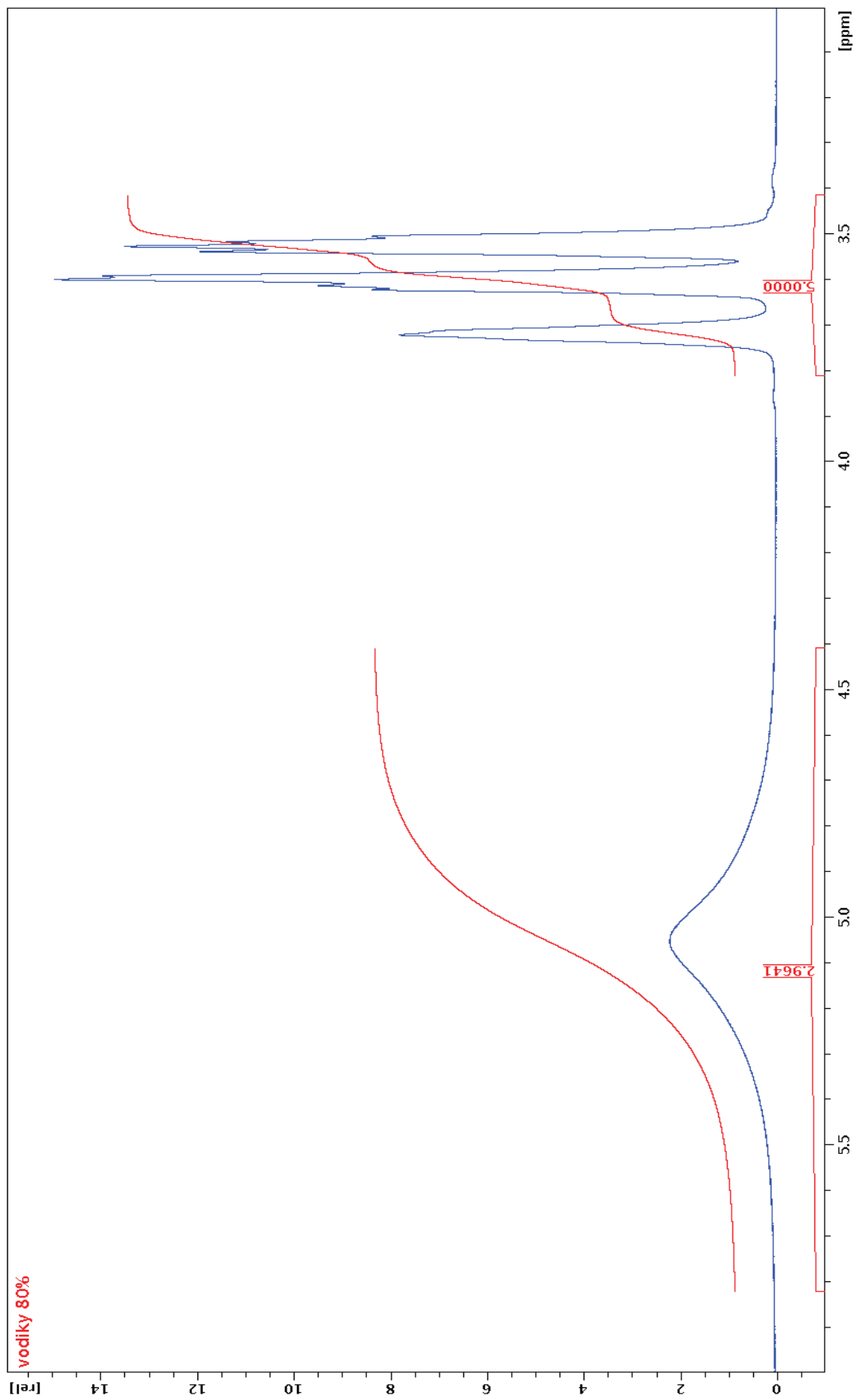
Spektrum A.5 : Vodíkové spektrum vzorku 50% sady GD



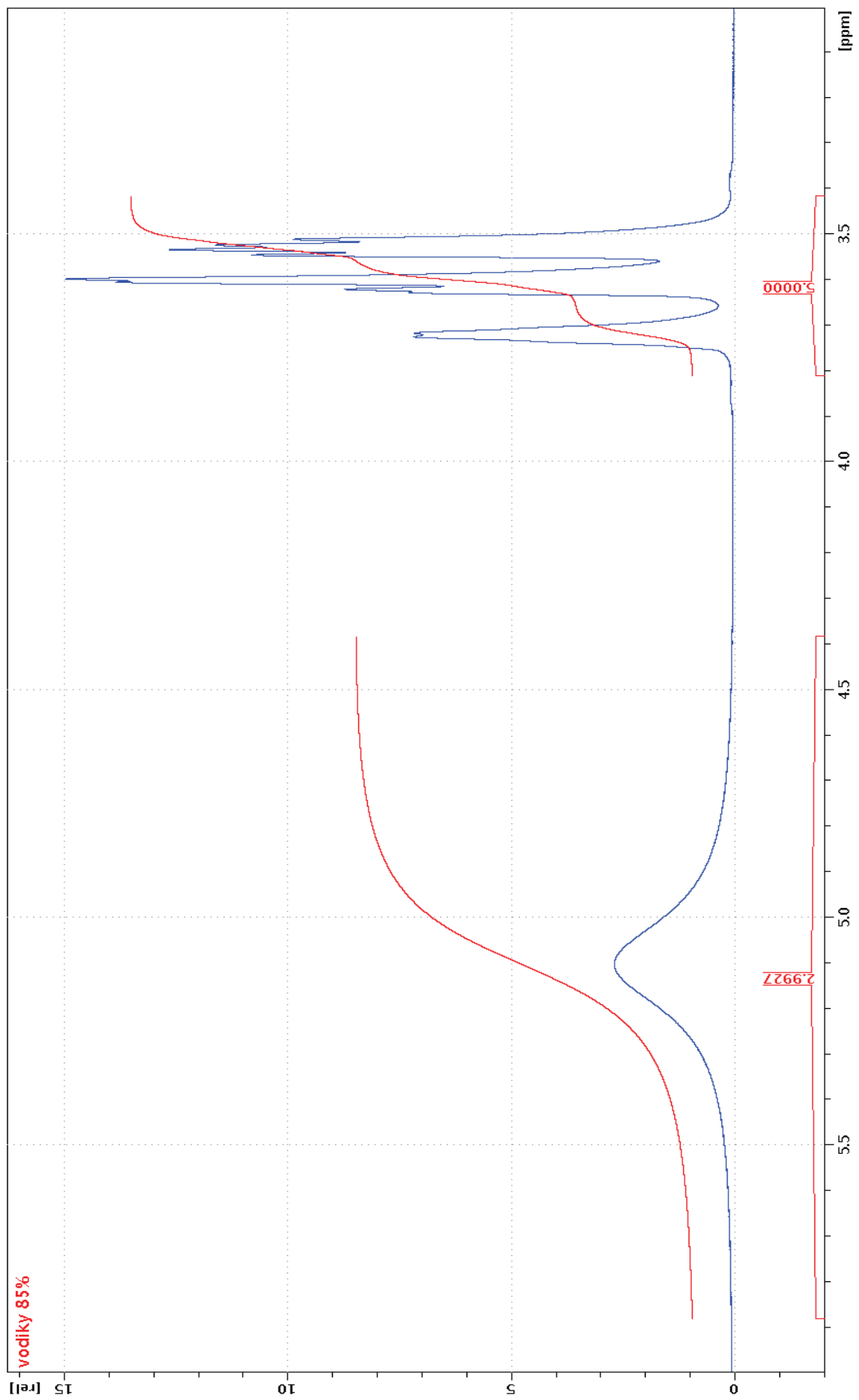
Spektrum A.6 : Vodíkové spektrum vzorku 60% sady GD



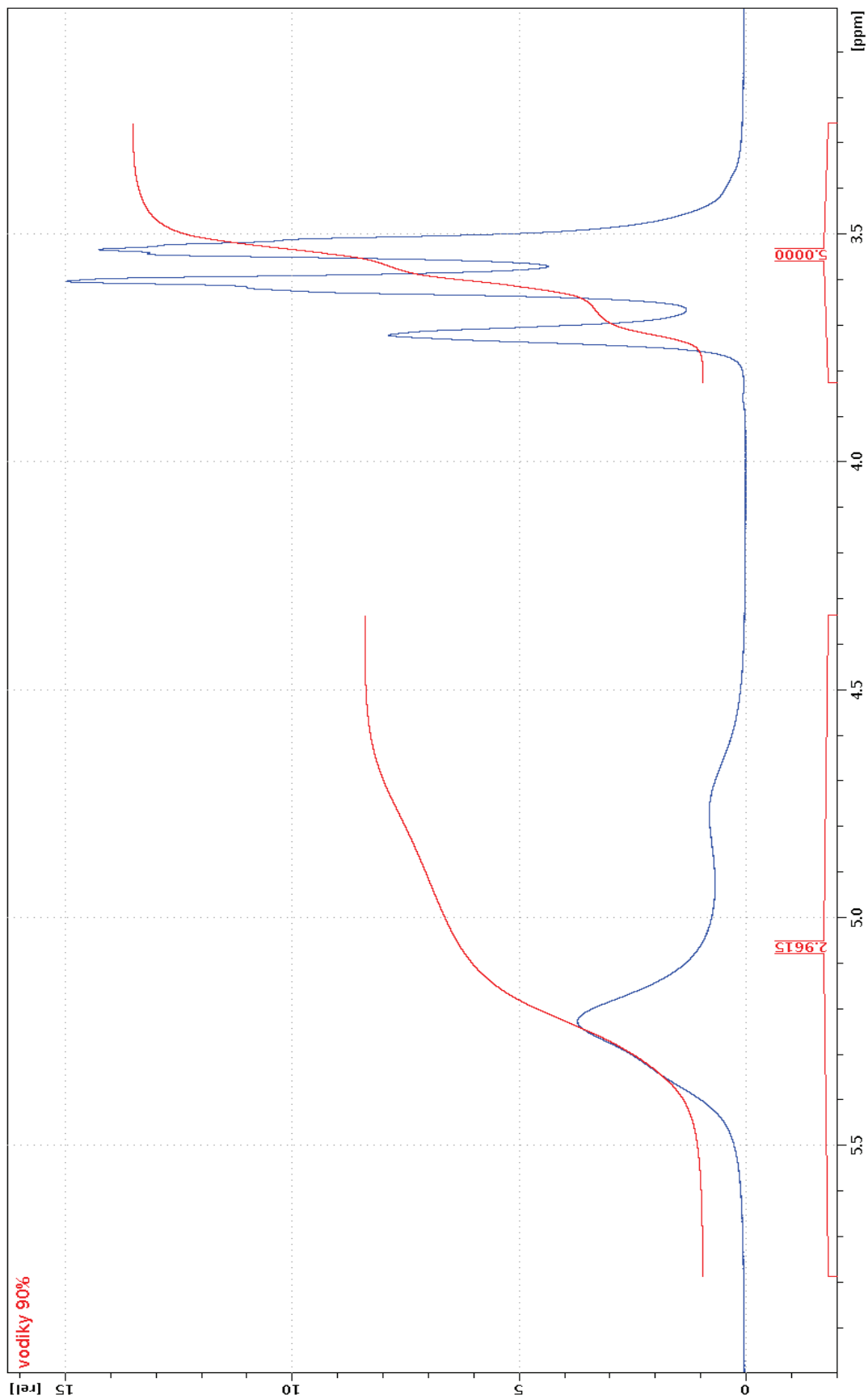
Spektrum A.7 : Vodíkové spektrum vzorku 70% sady GD



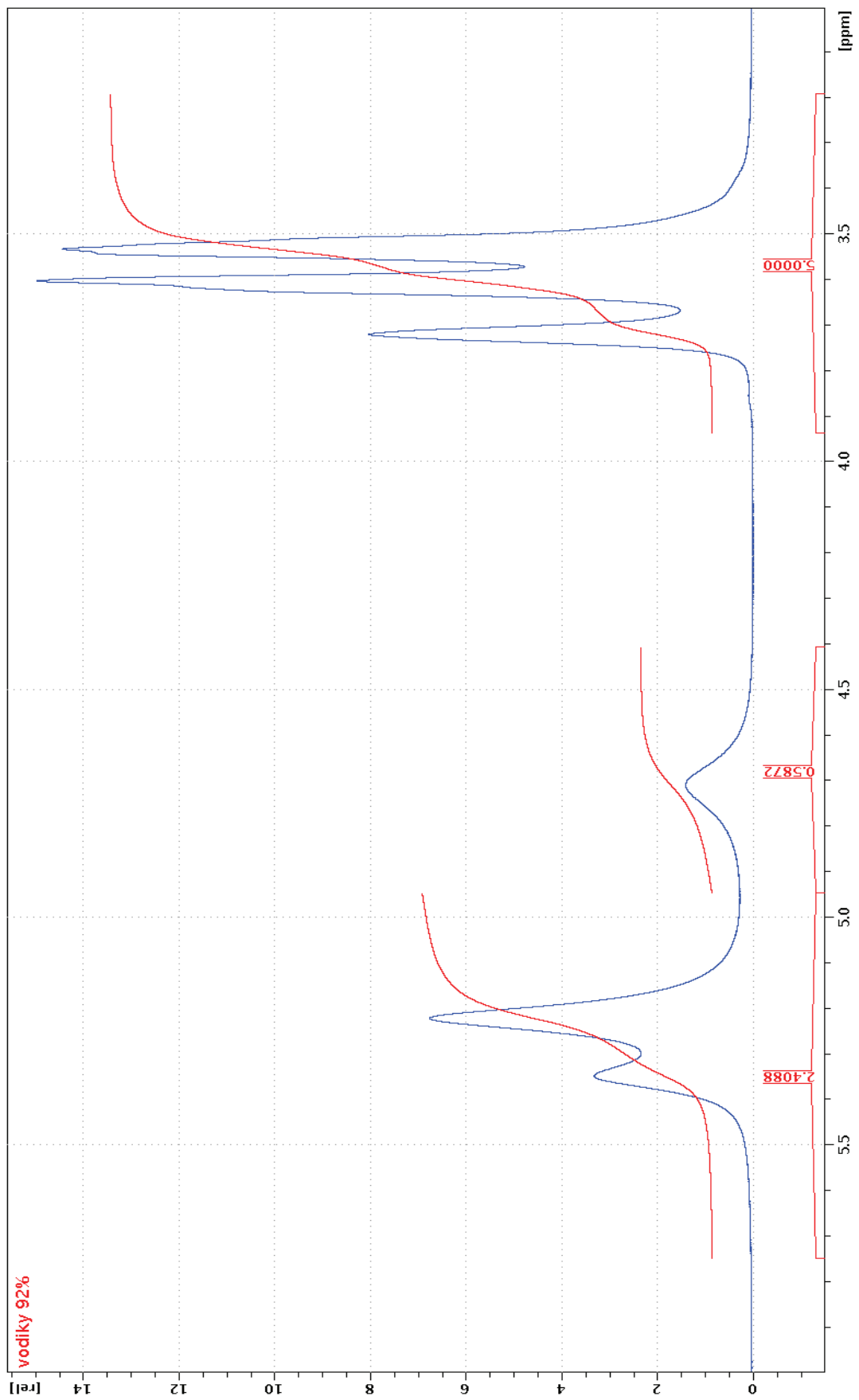
Spektrum A.8 : Vodíkové spektrum vzorku 80% sady GD



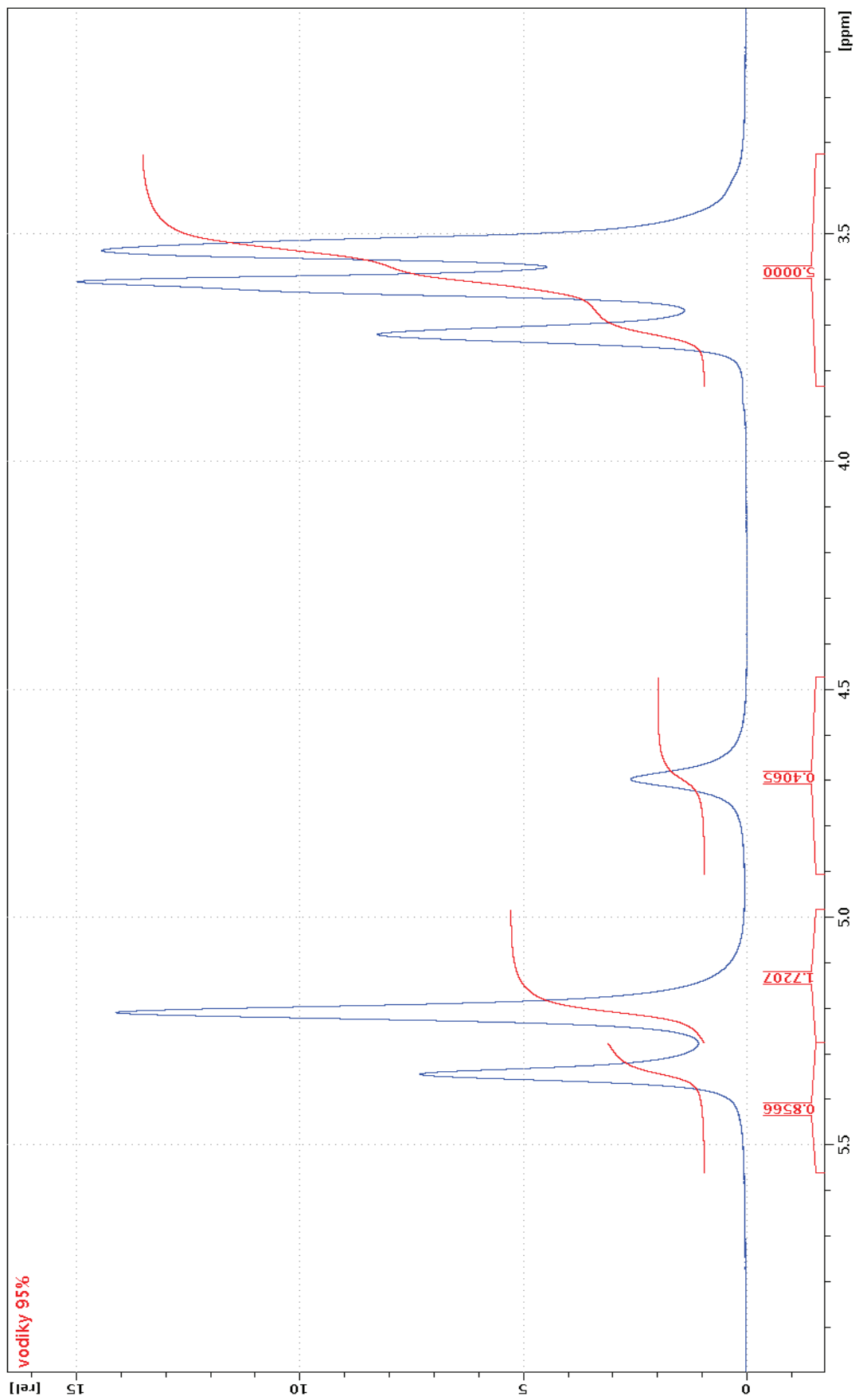
Spektrum A.9 : Vodíkové spektrum vzorku 85% sady GD



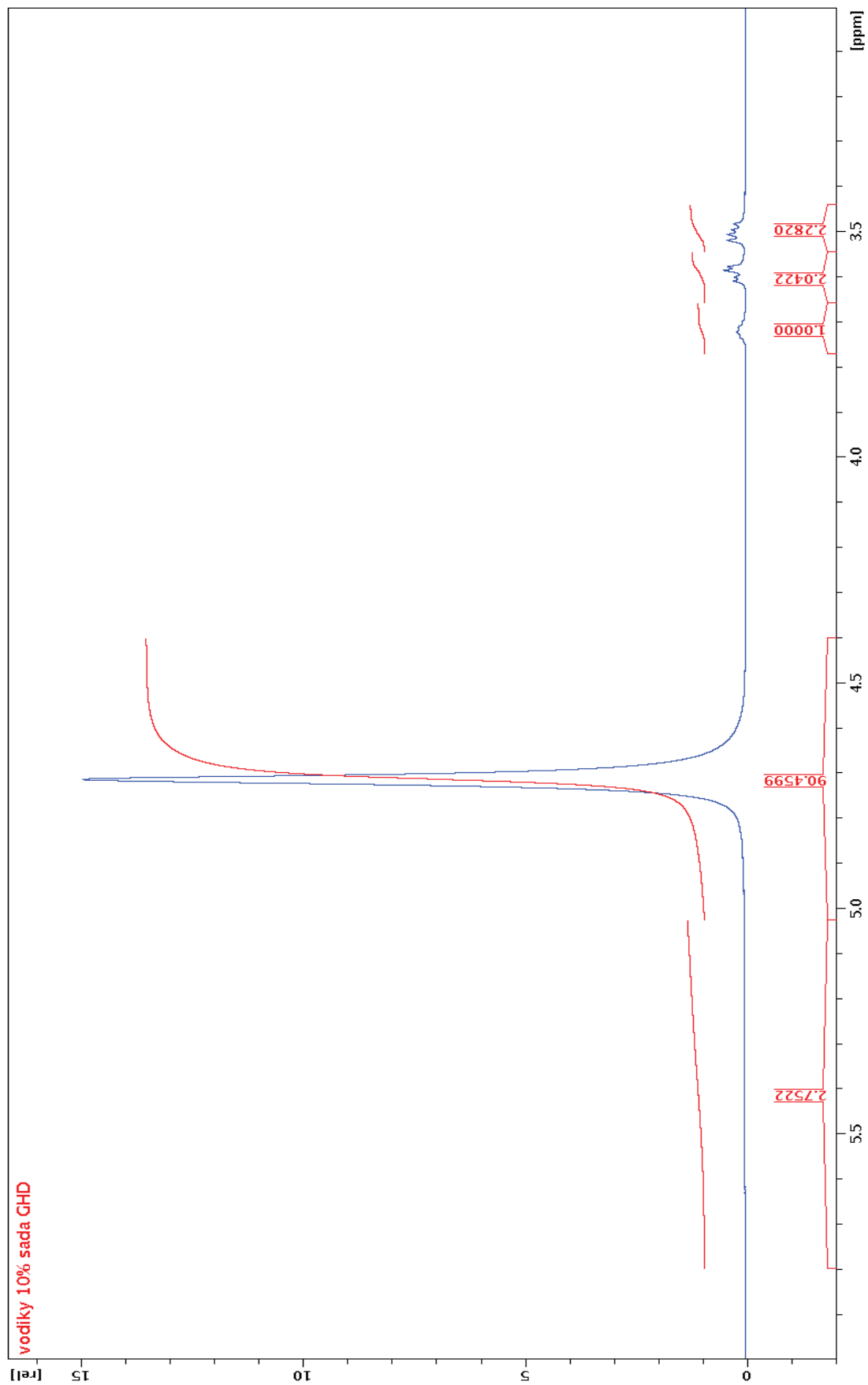
Spektrum A.10 : Vodíkové spektrum vzorku 90% sady GD



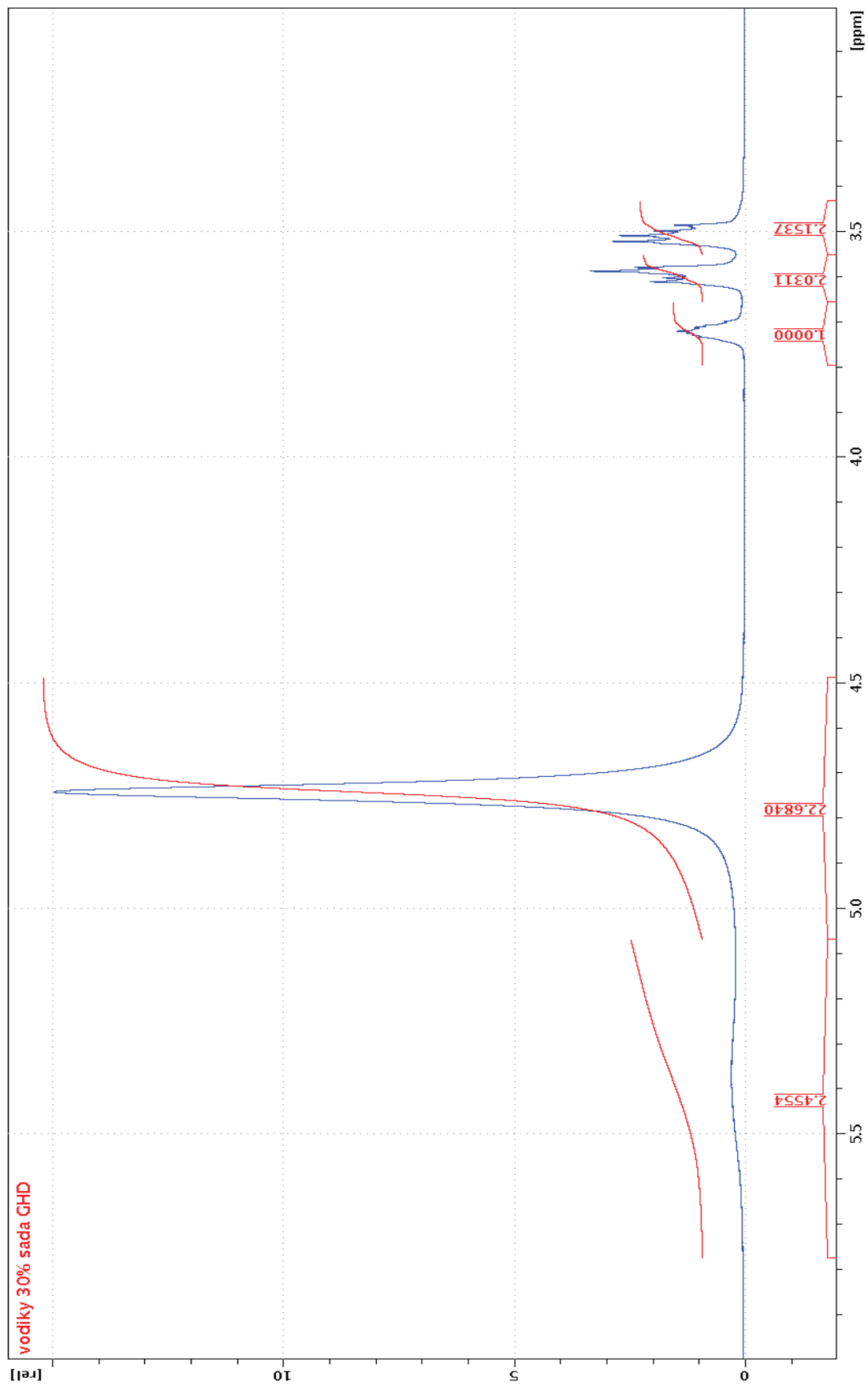
Spektrum A.11 : Vodíkové spektrum vzorku 92% sady GD



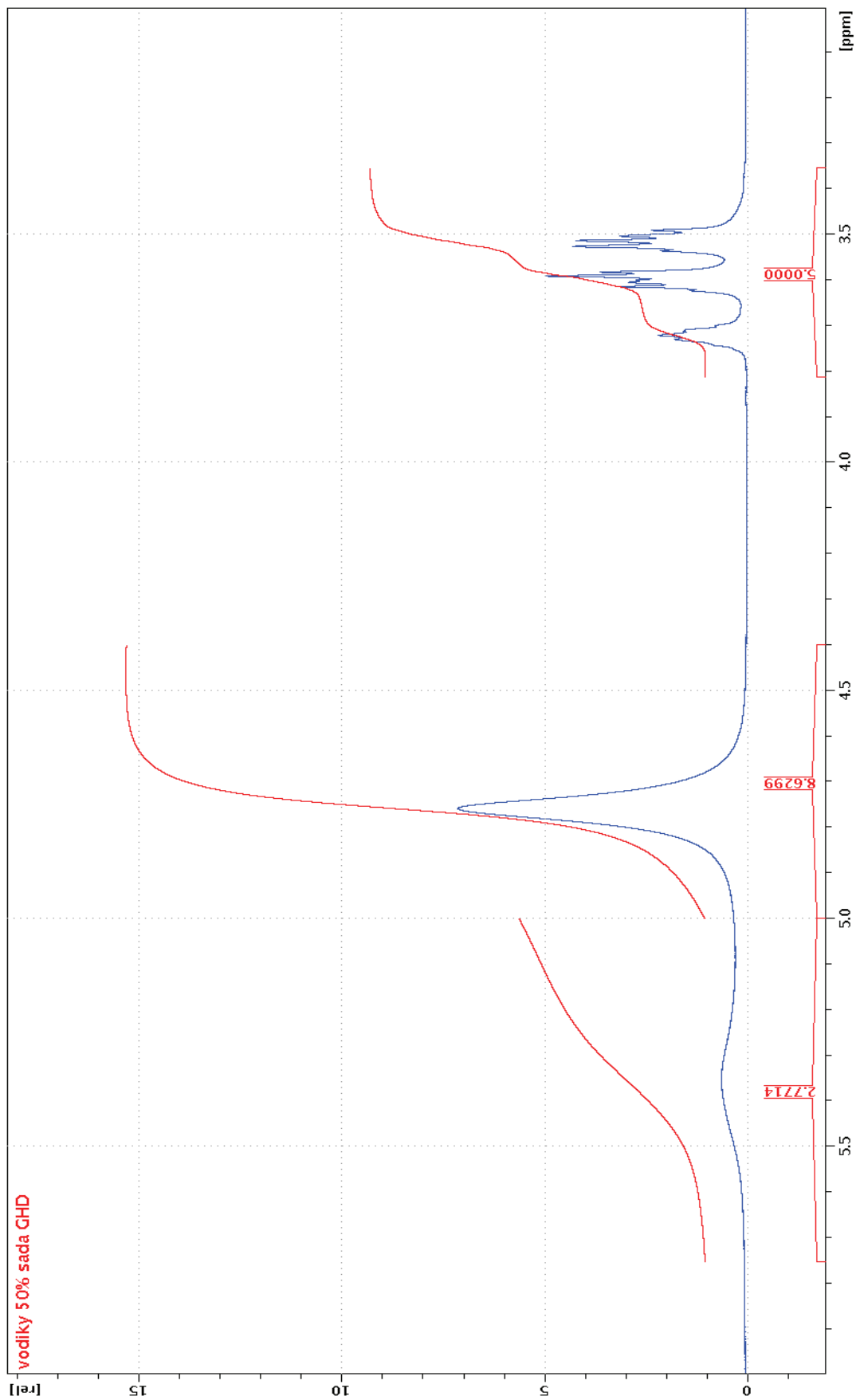
Spektrum A.12 : Vodíkové spektrum vzorku 95% sady GD



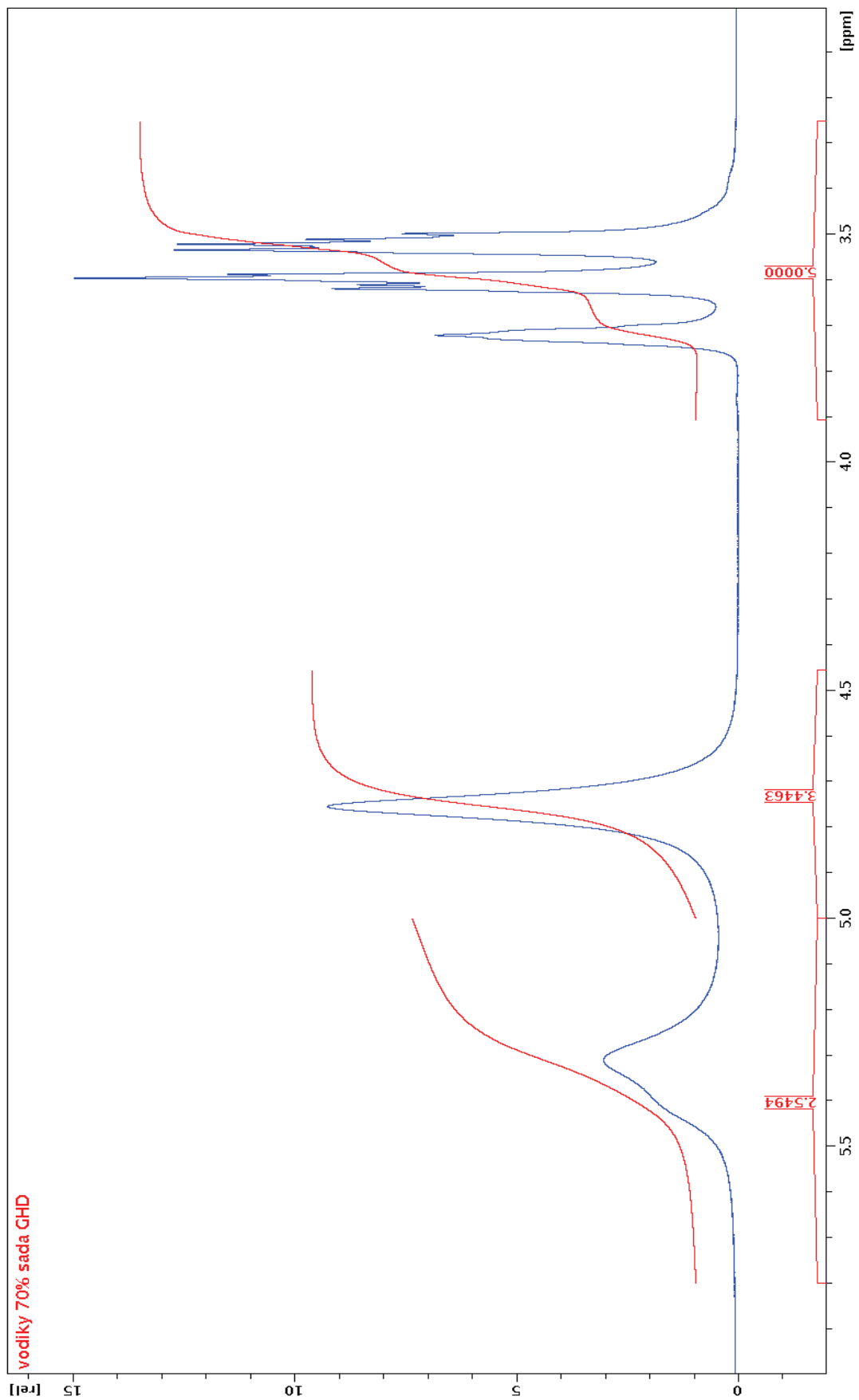
Spektrum A.13 : Vodíkové spektrum vzorku 10% sady GHD



Spektrum A.14 : Vodíkové spektrum vzorku 30% sady GHD



Spektrum A.15 : Vodíkové spektrum vzorku 50% sady GHD



Spektrum A.16 : Vodíkové spektrum vzorku 70% sady GHD