EPR spektroskopija krute trehaloze: utjecaj neuređenosti matrice na dinamiku paramagnetskih centara

Šarić, Iva

Doctoral thesis / Disertacija

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:456923

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO - MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Iva Šarić

EPR SPEKTROSKOPIJA KRUTE TREHALOZE: UTJECAJ NEUREĐENOSTI MATRICE NA DINAMIKU PARAMAGNETSKIH CENTARA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2014



University of Zagreb
FACULTY OF NATURAL SCIENCE
PHYSICS DEPARTMENT

Iva Šarić

EPR SPECTROSCOPY OF SOLID TREHALOSE: THE EFFECT OF MATRIX DISORDER ON THE DYNAMICS OF THE PARAMAGNETIC CENTERS

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2014



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Iva Šarić

EPR SPEKTROSKOPIJA KRUTE TREHALOZE: UTJECAJ NEUREĐENOSTI MATRICE NA DINAMIKU PARAMAGNETSKIH CENTARA

DOKTORSKI RAD

Mentor:
prof.dr.sc. Marina Ilakovac Kveder

Zagreb, 2014

University of Zagreb
FACULTY OF NATURAL SCIENCE
PHYSICS DEPARTMENT

Iva Šarić

EPR SPECTROSCOPY OF SOLID TREHALOSE: THE EFFECT OF MATRIX DISORDER ON THE DYNAMICS OF THE PARAMAGNETIC CENTERS

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
prof.dr.sc. Marina Ilakovac Kveder

Zagreb, 2014

Ovaj je doktorski rad izrađen na sljedećim institucijama:

- Laboratorij za magnetske rezonancije, Institut Ruđer Bošković, Zagreb;
- Zavod za kemiju i biokemiju, Medicinski fakultet, Sveučilište u Rijeci;
- Zavod za Fiziku, Građevinski fakultet, Sveučilište u Rijeci

pod vodstvom prof.dr.sc. Marine Ilakovac Kveder u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog doktorskog studija Fizike pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvala

Ovaj je doktorski rad izrađen pod vodstvom prof.dr.sc. Marine Ilakovac Kveder u Laboratoriju za magnetske rezonancije Instituta Ruđer Bošković, na Zavodu za kemiju i biokemiju Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci i na Zavodu za fiziku Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci. Ovim putem želim zahvaliti svima koji su mi pomogli u posljednjih nekoliko godina za vrijeme trajanja mojeg poslijediplomskog obrazovanja.

U prvom redu htjela bi izraziti zahvalnost mentorici, Prof.dr.sc. M. Ilakovac Kveder, na ukazanom povjerenju, razumijevanju, podršci, strpljenju i pomoći u svim fazama izrade ovog doktorskog rada. Također, zahvalila bih i voditelju Laboratoriju za magnetske rezonancije prof.dr.sc B. Rakvinu koji mi je omogućio izradu ovog rada na Institutu Ruđer Bošković, kao i na korisnim raspravama i savjetima prilikom eksperimentalnog rada i analize eksperimentalnih rezultata. Zahvaljujem dr.sc. N. Maltar Strmečki na uloženom trudu i vremenu, nesebičnoj podršci, korisnim savjetima i svakodnevnim ohrabrivanjima tokom izrade ovog rada kao i svim ostalim članovima Laboratorija za magnetske rezonancije koji su mi uvelike pomogli da se osjećam ugodno za vrijeme mojeg boravka i na pruženoj pomoći u toku eksperimentalnog rada. Iskrenu zahvalnost dugujem dr.sc. M. Jokiću na pripremi uzoraka korištenih u ovom istraživanju i gosp. M. Blaževiću na tehničkoj podršci prilikom zračenja uzoraka. Nadalje, posebnu zahvalu upućujem i prof.dr.sc. S.Valiću na gostoprimstvu prilikom mojeg boravka na Zavodu za kemiju i biokemiju Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci i na pomoći prilikom svladavanja tehnike diferencijalne pretražne kalorimetrije. Prof.dr.sc. A. Deluki-Tibljaš, dekanici Građevinskog fakulteta u Rijeci, zahvaljujem na razumijevanju prilikom mog izbivanja s matičnog Fakulteta zbog potreba znanstvenog istraživanja kao i na pomoći prilikom rješavanja svih administrativnih procedura. Također, zahvaljujem, i svim članovima Zavoda za fiziku Građevinskog fakulteta u Rijeci na susretljivosti i na svakom obliku pružene pomoći.

Iskreno zahvaljujem i voditeljici ureda za poslijediplomske studije Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu gđi. M. Kavur koja je uvijek bila spremna pomoći i olakšati mnogobrojne procedure tokom cijelog procesa mojeg poslijediplomskog obrazovanja.

I na kraju, hvala članovima moje obitelji i prijateljima na bezuvjetnoj podršci, razumijevanju i strpljenju tokom izrade ovog rada.

Iva Šarić

Sadržaj

SAŽETAK ..... **XVII**
ABSTRACT ..... **XIX**
§ 1. UVOD **1**
§ 2. TEORIJSKA OSNOVICA **6**
2.1. Razlika molekulske dinamike u staklastom stanju i kristalu na niskim temperaturama **6**
2.1.1. Molekulska dinamika u kristalu *6*
2.1.2. Molekulska dinamika u staklastom stanje *13*
2.1.2.1. Staklasto stanje *13*
2.1.2.2. Bozonski vrh *18*
2.1.2.3. Sistemi s dva energetska nivoa *22*
2.1.3. Model mekog potencijala *29*
2.2. Spin – rešetka relaksacija spina elektrona na niskim temperaturama **33**
2.2.1. Spinski Hamiltonijan *33*
2.2.2. Spin-rešetka relaksacija spina elektrona *40*
2.2.3. Spin-rešetka relaksacija spina elektrona u staklastom stanju na niskim temperaturama *48*
2.2.4. Metode mjerenja spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona *52*
§ 3. LITERATURNI PREGLED **54**
3.1. Anomalna dinamika staklastog stanja na niskim temperaturama **54**
3.2. Polimorfizam trehaloze u čvrstom stanju **58**
3.3. Rezultati dosadašnjih istraživanja trehaloze metodama EPR spektroskopije **64**
§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO **70**
4.1. Priprema uzoraka **70**
4.1.1. Priprema uzoraka u polikristalnom i staklastom stanju *70*
4.1.2. Induciranje paramagnetskih centara u polimorfima trehaloze *72*
4.1.3. EPR mjerenja polimorfa trehaloze *72*
4.1.3.1. Mjerenje spin-rešetka relaksacijskog vremena *72*
4.1.3.2. Dozimetrija *73*
4.2. Laboratorijski postav **73**
4.2.1. Mjerenje spin-rešetka relaksacijskog vremena *73*
4.2.2. Dozimetrija *74*
§ 5. REZULTATI I RASPRAVA **76**

5.1. Spin-rešetka relaksacijsko vrijeme stabilnog paramagnetskog centra u trehalozi ozračenoj gama zračenjem 76

5.1.1. Temperaturna ovisnost spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona 77

5.2. Dozimetrija 85

5.2.1. Utjecaj doze na koncentraciju induciranih paramagnetskih centara 85

5.2.2. Termička stabilnost radikala trehaloze ozračene gama zračenjem 91

§ 6. ZAKLJUČAK 96

§ 7. LITERATURNI IZVORI 99

§ 8. DODATAK 104

A. Životopis 104

B. Popis radova 105

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

EPR SPEKTROSKOPIJA KRUTE TREHALOZE: UTJECAJ NEUREĐENOSTI MATRICE NA DINAMIKU PARAMAGNETSKIH CENTARA

Iva Šarić
Građevinski fakultet Sveučilišta u Rijeci

Cilj ovog istraživanja je proučavanje dinamike u materijalima karakteriziranim neuređenošću molekula. Kao prikladan eksperimentalan sustav korištena je trehaloza jer ima najveću temperaturu staklišta, T_g, i najizraženiju mrežu vodikovih veza od svih saharida, zbog čega je zanimljiva za proučavanje niskotemperaturnih anomalija opaženih u staklastom stanju općenito. Prednost primjene elektronske paramagnetske rezonancije (EPR) je u osjetljivosti međudjelovanja spina elektrona i rešetke s obzirom na dinamička svojstva promatranog sistema. Provedena je komparativna analiza dinamike paramagnetskog centra induciranog zračenjem u krutoj trehalozi pripremljenoj u staklastom i polikristalnom beta stanju primjenom metode impulsne EPR spektroskopije. Efektivno spin-rešetka relaksacijsko vrijeme spina elektrona, određeno u širokom temperaturnom intervalu, od 0,012 T_g do 0,7 T_g, ukazuje na efikasniji prijenos energije sa spinskog sustava na rešetku za trehalozu u staklastom stanju u odnosu na polikristalno stanje. Za opis dinamike u stanju neuređenosti krute matrice korišten je teorijski pristup zasnovan na modelu mekog potencijala. Budući da su svojstva radikala nastalih ionizirajućim zračenjem u polimorfnim oblicima krute trehaloze važna u dozimetriji, istraživana je njihova stabilnost u staklastom i polikristalnom stanju. Poznavanje ovih svojstava može biti zanimljivo za otkrivanje i karakterizaciju ozračenih prehrambenih i farmaceutskih proizvoda koji sadrže šećere.

(105 stranica, 26 slika, 5 tablica, 151 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici za fiziku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, Bijenička cesta 32.
Ključne riječi: trehaloza, staklasto stanje, paramagnetski centri, spin-rešetka relaksacija

Mentor: prof.dr. sc. Marina Ilakovac Kveder., zn. savj.

Ocjenitelji: prof.dr. sc. Miroslav Požek
prof.dr. sc. Ivo Batistić
prof.dr. sc. Marina Ilakovac Kveder

Rad prihvaćen: 11.02.2014.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Physics

Doctoral Thesis

ABSTRACT

EPR SPECTROSCOPY OF SOLID TREHALOSE: THE EFFECT OF MATRIX DISORDER ON THE DYNAMICS OF THE PARAMAGNETIC CENTERS

Iva Šarić
Faculty of Civil Engineering, University of Rijeka

In the multidisciplinary quest for understanding of glasses, the study of molecular glasses provides an adequate experimental framework to investigate dynamics in states characterized by frozen-in disorder. Due to the fact that trehalose, a glass-forming disaccharide found in nature, exhibits the highest glass transition temperature, T_g, and the best-developed boson peak of saccharides, it is interesting to be studied in the context of low-temperature anomalies of glasses related to the impact of hydrogen-bonded network. Here, a comparative study of trehalose glassy and anhydrous polycrystalline form, trehalose-β, using pulsed *X*-band electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy is presented. The radiation-induced paramagnetic centers are used to study the coupling of the electron spin with the lattice as a function of the frozen-in disorder. The effective spin lattice relaxation time is presented in the large temperature interval, from 0,012 T_g to 0,7 T_g, indicating more effective energy exchange between the spin system and the lattice for the paramagnetic defects in the glassy than trehalose-β crystalline state. The theoretical analysis of the experimental data is put into the framework of the contribution of the disorder modes. Furthermore, understanding the behavior of radiation-induced defects in trehalose in different polymorphic forms is important for radiation dosimetry purposes and for the detection and characterization of irradiated final products in the pharmaceutical and food industry. Therefore, EPR signals in gamma irradiated trehalose in different polymorphic forms were studied with dosimetry applications in view.

(105 pages, 26 figures, 5 tables, 151 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Physical Library, Bijenička cesta 32, Zagreb, Croatia.
Keywords: trehalose, glassy state, paramagnetic centers, pulse EPR, spin-lattice relaxation

Supervisor: Dr. Marina Ilakovac Kveder, Senior Scientist

Reviewers: Dr. Miroslav Požek
Dr. Ivo Batistić
Dr. Marina Ilakovac Kveder

Thesis accepted: 11.02.2014.

§ 1. UVOD

Tema ovog istraživanja pripada grupi multidisciplinarnih proučavanja dinamike u materijalima karakteriziranim neuređenošću molekula poput staklastog stanja. To stanje materije ima izuzetno važnu ulogu u biofizici. Tako na primjer, u različitim spektroskopskim istraživanjima, kada je potrebno proučavati biološke uzorke na niskim temperaturama, mjerenja se provode u staklastom stanju [1, 2]. Istraživanja pokazuju da su molekularna stakla, poput staklastog stanja šećera, alkohola i sl. prikladan eksperimentalni sustav za proučavanje svojstava materijala u staklastom stanju [3]. Ona se mogu relativno jednostavno pripremiti u različitim stanjima uređenosti i pružaju mogućnost proučavanja utjecaja molekularne mase, broja vodikovih veza i drugih parametara na svojstva materijala u staklastom stanju. U ovom istraživanju kao model za proučavanje svojstva u staklastom stanju koristila se je α,α-trehaloza. U prirodi α,α-trehaloza je glavni šećer prisutan u hemolimfi insekata (80-90 % cjelokupnog udjela šećera), a također je prisutan u velikim količinama (otprilike 20 % suhe mase) u određenim pustinjskim biljkama i u jednostavnim organizmima kao što su bakterije, tardigrade, nematodi, alge i gljive. Široka rasprostranjenost α,α-trehaloze u prirodi se povezuje s njezinim neobičnim bioprotektivnim svojstvima kao što su preživljavanje organizama pri ekstremno niskim temperaturama i u uvjetima gotovo potpune dehidracije (anhidrobioza) [4]. Ove pojave su direktno povezane s faznim dijagramom trehaloze, odnosno s ovisnošću prijelaza u staklasto stanje kao funkcije koncentracije vode [5]. Budući da ovi fenomeni još uvijek nisu u potpunosti razriješeni, često se istražuju u kontekstu strukturalnih i dinamičkih svojstava trehaloze u različitim stanjima uređenosti krutine [6-8]. Trehaloza je također zanimljiva jer sama molekula može ostvariti veliki broj vodikovih veza te je poslužila kao model u razvoju teorijskih pristupa istraživanja staklastog stanja [9]. Od svih disaharida, trehaloza je dobila najveću pozornost zbog svoje potencijalne primjene u različitim područjima znanosti kao npr. biomedicine, prehrambene i farmaceutske industrije [10]. Zbog svojih bioprotektivnih svojstava, ona se često koristi kao sredstvo za očuvanje i stabilizaciju bioloških sistema na sobnoj temperaturi bez potrebe za liofilizacijom, kao što su biomakromolekule (proteini, enzimi, liposomi, lipidi, DNA) [11-13], membrane i stanice sisavaca [14, 15]. U farmaceutskoj industriji trehaloza se također koristi za stabilizaciju labilnih farmaceutski aktivnih materijala [16], a u prehrambenoj industriji ima

široku primjenu kao krioprotektor, posebno pri smrzavanju hrane, radi sprječavanja određenih procesa razgradnje [17, 18]. Posebna svojstva trehaloze potaknula su i mogućnost njene primjene kao netoksičnog krioprotektanta cjepiva, antiseruma i organa za transplantaciju [19-21].

Svojstva radikala nastalih pod utjecajem ionizirajućeg zračenja u šećerima je predmet intenzivnog proučavanja zadnjih desetljeća u mnogim znanstvenim područjima kao što su radijacijska kemija, biologija, medicinska fizika itd.. Svojstva tako nastalih radikala koriste se u dozimetriji [22, 23], ali i za otkrivanje i karakterizaciju ozračenih prehrambenih i farmaceutskih proizvoda koji sadrže šećere, provjeru zdravstvene ispravnosti prehrambenih proizvoda i lijekova nakon sterilizacije zračenjem [24]. Također, karakterizacija radikala nastalih pod utjecajem ionizirajućeg zračenja u šećerima daje uvid u fizičko-kemijske učinke zračenja u složenijim biomolekulama koje sadrže šećere kao osnovni građevni element, npr. deoksiribonukleinskoj kiselini (DNK) [25]. Trehaloza iz tog razloga može poslužiti kao prikladan model za istraživanje prirode i reakcija radikala nastalih ionizirajućim zračenjem u šećerima deoksiriboze u molekuli DNK.

Staklasto stanje i fenomen prijelaza materije u staklasto stanje su pojavnosti koje se još uvijek istražuju budući da ne postoji suglasje u njihovom teorijskom opisu. Poznato je da materijali u staklastom stanju posjeduju fizička svojstva znatno drugačija od kristala, pogotovo na niskim temperaturama [26]. Dok su svojstva kristala dobro opisana Debyeovom teorijom [27], univerzalno ponašanje materijala u staklastom stanju, posebno u temperaturnom intervalu od 1 – 20 K, još uvijek ne opisuje jedinstvena teorija. U tim uvjetima primjenom različitih eksperimentalnih metoda opaženi su niskofrekventni vibracijski modovi u staklastom stanju koji su potaknuli razvoj teorijskih opisa tzv. bozonskog vrha (engl. boson peak) [28-33]. Ova pojava se povezuje s viškom vibracijske gustoće stanja u staklastom stanju u odnosu na gustoću stanja predviđenu Debyeovom teorijom za homogenu elastičnu krutinu. Postoje snažne indicije da su upravo ovi modovi odgovorni za niskotemperaturne anomalije u staklastom stanju kao što je odstupanje temperaturne ovisnosti toplinskog kapaciteta od one koju predviđa Debyeova teorija. Uočeno je da se bozonski vrh pojavljuje u svim materijalima u staklastom stanju te se smatra univerzalnim svojstvom, a očekuje se da će njegovo razumijevanje doprinijeti objašnjenju anomalija u staklastom stanju pri niskim temperaturama. Budući da trehaloza ima izuzetno visoku temperaturu staklišta s obzirom na biološke uzorke, $T_g \approx 403$ K, i najizraženije modove bozonskog vrha od svih

saharida, zanimljiva je za proučavanje niskotemperaturnih anomalija u staklastom stanju. Visoka temperatura staklišta u ovom istraživanju omogućila je proučavanje molekulske dinamike u krutom stanju u širokom području temperatura (0,012 T_g do 0,7 T_g). Osim toga izbor trehaloze kao eksperimentalnog modelnog sustava omogućava proučavanje utjecaja vodikovih veza na dinamička svojstva u staklastom stanju, te se očekuje da će rezultati pridonijeti opisu materijala u staklastom stanju na niskim temperaturama općenito. U proučavanju razlika svojstava materijala u staklastom u odnosu na kristalno stanje od izuzetne je važnosti provoditi eksperimente koristeći isti materijal koji gradi matrice različitog uređenja. U literaturi ima vrlo malo takvih primjera [34-36]. U tom kontekstu trehaloza je zanimljiv sustav, budući da je njezin fazni dijagram dobro poznat kao i procedure pripreme krutine u staklastom i polikristalnom stanju [8, 37, 38].

Mnoge eksperimentalne metode se trenutno koriste u proučavanju materijala u staklastom stanju [39, 40]. Prednost primjene metode elektronske paramagnetske rezonancije (EPR) kao osnovne spektroskopske tehnike u ovom istraživanju je u osjetljivosti međudjelovanja spina elektrona i rešetke s obzirom na dinamička svojstva promatranog sistema. Proučavanje dijamagnetskih materijala metodom EPR spektroskopije uvjetovano je dobrim izborom paramagnetskog centra i njegovom ugradnjom u promatrani sistem. U slučaju trehaloze se koriste paramagnetski centri inducirani ionizirajućim gama zračenjem [41, 42]. Najveći problem u tim istraživanjima predstavlja identifikacija nastalih paramagnetskih centara. Do sada su u literaturi objavljena istraživanja hidratizirane trehaloze u stanju monokristala i dana je detaljna analiza paramagnetskih centara [41, 42]. Međutim, do sada nisu objavljena nikakva istraživanja vezana za trehalozu koja u svojoj strukturi ne sadrži molekule vode, a što je tema ovog doktorskog rada.

Cilj ovog istraživanja bio je:

1. Budući da trehaloza ima visoku temperaturu staklišta, cilj je bio proučiti svojstva staklastog stanja u velikom temperaturnom intervalu. Dinamička svojstava krute trehaloze su istražena metodom impulsne EPR (*X*-band, 9,5 GHz) spektroskopije (engl. pulsed EPR). Radna hipoteza ovog istraživanja je bila da niskofrekventni vibracijski modovi pridonose dinamici materijala u staklastom stanju na niskim temperaturama. Pri tome se očekivalo da je fenomen tzv. bozonskog vrha važan u efikasnom prijenosu energije sa spinskog sustava na rešetku. Cilj je bio proučiti da li

se ta pojava može detektirati mjerenjem spin-rešetka relaksacijskog vremena elektrona u krutoj trehalozi.

2. Htjelo se vidjeti na koji način je spinski sustav spregnut s rešetkom u staklastom stanju u odnosu na kristalno stanje. Očekivalo se da će usporedba eksperimentalnih podataka vezanih uz inducirane paramagnetske centre u staklastom i polikristalnom stanju pokazati razliku relaksacijskih procesa u kojima dominiraju fononi (polikristal) u odnosu na doprinose vezane uz postojanje neuređenosti (tzv. staklasti modovi). Pri analizi eksperimentalnih mjerenja težište je usmjereno na teorijske pristupe koji povezuju stanje neuređenosti krute matrice s niskotemperaturnim vibracijskim modovima/bozonskim vrhom.
3. Za potencijalnu primjenu trehaloze u dozimetriji cilj je bio proučiti da li su svojstva radikala induciranih zračenjem u trehalozi pogodna u tom kontekstu. U ovom istraživanju karakterizacija paramagnetskih centara u različitim polimorfima trehaloze provela se metodom EPR spektroskopije kontinuiranog vala (engl. continuous wave), CW-EPR. Proučavana je stabilnost tih centara metodom ubrzanog starenja i kinetikom rekombinacije u ovisnosti o uređenosti molekula trehaloze u: staklastom i polikristalnom stanju. Istraživan je također i utjecaj doze na koncentraciju induciranih paramagnetskih centara kao funkcija uređenosti krute trehaloze u rasponu doza od 0,5 kGy do 50 kGy.

Radi boljeg razumijevanje predstavljenih rezultata u teorijskoj osnovici dan je pregled razlike molekulske dinamike u staklastom stanju i kristalu na niskim temperaturama i modela koji se trenutno koriste za opisivanje njihovog ponašanja. Također je dana teorijska osnovica spin – rešetka relaksacije spina elektrona i različitih mehanizama koji doprinose relaksaciji na niskim temperaturama. Ukratko su opisane metode mjerenja spin – rešetka relaksacijskog vremena elektrona, koje su najčešće u upotrebi. U literaturnom pregledu dan je kratki pregled dosadašnjih istraživanja nekih svojstava materijala u staklastom stanju različitim spektroskopskim metodama. Također su predstavljeni i rezultati dosadašnjih istraživanja krute trehaloze metodama EPR spektroskopije. U eksperimentalnom dijelu opisana je priprema uzoraka i laboratorijski postav korišten u provedenim istraživanjima, nakon čega su prikazani rezultati eksperimentalnih mjerenja i njihova teorijska analiza. U posljednjem poglavlju su

sažeti svi glavni zaključci predstavljenih rezultata. Na kraju je dan popis literature korištene prilikom pisanja ovog rada.

§ 2. TEORIJSKA OSNOVICA

2.1. Razlika molekulske dinamike u staklastom stanju i kristalu na niskim temperaturama

2.1.1. Molekulska dinamika u kristalu

U ovom doktorskom radu se uspoređuju svojstva molekulske dinamike u materijalima različite uređenosti, gdje kristalno stanje služi kao referentno stanje za koje postoji dobar teorijski opis na svim temperaturama – Debyeova teorija. Stoga, u ovom poglavlju je dan pregled teorijskog opisa molekulske dinamike u kristalu koji je potreban za usporedbu s kasnijom analizom dinamike u staklastom stanju.

Prilikom proučavanja strukture krutine pretpostavlja se da su atomi ili ioni u krutini nepomični u svojim ravnotežnim položajima. Međutim, kada se žele proučavati druga fizikalna svojstva krutina kao što su termodinamička svojstva, potrebno je uzeti u obzir njihovu dinamiku. Atomi i ioni u krutinama konstantno titraju oko svojih ravnotežnih položaja. Pomakom svakog atoma ili iona se pobuđuje njegova okolina. Ovaj način gibanja poznat je pod nazivom dinamika kristalne rešetke. Za opis titranja kristalne rešetke koriste se klasične jednadžbe gibanja atoma ili iona smještenih u čvorištima rešetke. Međutim, klasični opis je tek gruba aproksimacija i za potpuno razumijevanje posljedica titranja kristalne rešetke na fizikalna svojstva krutina potreban je i njihov kvantnomehanički opis.

Sve krutine, neovisno o tipu veza, se mogu promatrati kao skup elektrona i jezgri. Osnovni Hamiltonijan krutine, H, određen je Hamiltonijanom sistema elektrona, H_e, Hamiltonijanom sistema jezgri, H_j, i interakcijskim Hamiltonijanom, H_{en}, između elektrona i jezgri:

$$H = H_e + H_j + H_{en} \tag{2.1}$$

Sva svojstva krutine bilo bi moguće izračunati određivanjem vlastitih vrijednosti i vlastitih stanja ovog Hamiltonijana. Budući da je rješavanje Schrödingerove jednadžbe tako velikog broja čestica prezahtjevno, za određivanje dinamičkih svojstava krutine koriste se dvije aproksimacije. Prva aproksimacija je Born–Oppenheimerova aproksimacija koja omogućava razdvajanje dinamike elektrona od odgovarajuće dinamike jezgre. Druga aproksimacija je

harmonijska aproksimacija koja se bazira na malim pomacima jezgre od ravnotežnog položaja. U ovoj aproksimaciji se pretpostavlja da je sistem kvantiziranih titranja u kristalu ekvivalentan sistemu neovisnih harmonijskih oscilatora.

U trodimenzionalnom kristalu s bazom od p atoma, ravnotežni položaj atoma κ u jediničnoj ćeliji i može se opisati pomoću radijus vektora:

$$\vec{r}_{i\kappa}{}^{0} = \vec{R}_i + \vec{d}_\kappa \tag{2.2}$$

gdje su $\vec{R}_i$ radijus vektori Bravaisove rešetke koji definiraju položaj jediničnih ćelija, a $\left\{\vec{d}_\kappa, \kappa = 1,2,3\ldots p\right\}$ su bazni vektori koji opisuju položaj atoma unutar jedinične ćelije. Ako se uzme u obzir da svaki atom κ u jediničnoj ćeliji i može titrati oko svog ravnotežnog položaja s pomakom $\vec{u}_{i\kappa}(t)$, tada je trenutni položaj atoma $\vec{r}_{i\kappa}(t)$ u trenutku t određen radijus vektorom:

$$\vec{r}_{i\kappa}(t) = \vec{R}_i + \vec{d}_\kappa + \vec{u}_{i\kappa}(t) \tag{2.3}$$

Hamiltonijan kristalne rešetke za sistem od n atoma može se napisati na sljedeći način:

$$H_n = \sum_{i,\kappa} \frac{1}{2} m_\kappa \dot{\vec{r}}_{i\kappa}{}^{2} + U \tag{2.4}$$

gdje je m_κ masa atoma κ, a U je potencijalna energija koja opisuje međudjelovanje svih atoma u kristalnoj rešetki. Često se U može prikazati kao energija međudjelovanje, $V\left(\vec{r}_{i\kappa} - \vec{r}_{j\nu}\right)$, parova atoma $i\kappa$ i $j\nu$:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i\kappa \neq j\nu} V\left(\vec{r}_{i\kappa} - \vec{r}_{j\nu}\right) \tag{2.5}$$

U harmonijskoj aproksimaciji potencijalna energija kristalne rešetke se razvija u Taylorov red oko ravnotežnog položaja atoma do prvog člana u razvoju koji ne iščezava, a to je kvadratni član:

$$U^{harm} = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\kappa\alpha,\nu\beta} u_{i\kappa,\alpha} K_{\kappa\nu,\alpha\beta}\left(\vec{R}_i - \vec{R}_j\right) u_{j\nu,\beta} \tag{2.6}$$

gdje je $U_0 = \sum_{i\kappa \neq j\nu} V\left(\vec{r}_{i\kappa}{}^{0} - \vec{r}_{j\nu}{}^{0}\right)/2$ statička potencijalna energija kristala, a α i β označavaju Kartezijeve koordinate, $\alpha, \beta = \{x, y, z\}$. Za trodimenzionalni kristal s bazom od p atoma, $K_{\kappa\nu,\alpha\beta}\left(\vec{R}_i - \vec{R}_j\right)$ je matrica dimenzije $3p \times 3p$ [43]:

$$K_{\kappa\nu,\alpha\beta}\left(\vec{R}_i-\vec{R}_j\right)=\left[\sum_{j'\nu'}\frac{\partial^2 V\left(\vec{r}_{i\kappa}{}^0-\vec{r}_{j'\nu'}{}^0\right)}{\partial R_{i\alpha}\partial R_{i\beta}}\right]\delta_{ij}\delta_{\kappa\nu}-\frac{\partial^2 V\left(\vec{r}_{i\kappa}{}^0-\vec{r}_{j\nu}{}^0\right)}{\partial R_{i\alpha}\partial R_{i\beta}} \tag{2.7}$$

Iz drugog Newtonovog zakona slijedi da je sila uzrokovana svim ostalim atomima u kristalu koja djeluje na κ-ti atom unutar i-te jedinične ćelije, određena klasičnim jednadžbama gibanja:

$$m_\kappa \ddot{u}_{i\kappa,\alpha}=-\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_{i\kappa,\alpha}}=-\sum_{j\nu\beta}K_{\kappa\nu,\alpha\beta}\left(\vec{R}_i-\vec{R}_j\right)u_{j\nu,\beta} \tag{2.8}$$

Ako je N ukupan broj jediničnih ćelija u kristalnoj rešetki, gdje svaka ćelija sadrži p atoma, tada postoji $3\cdot N\cdot p$ jednadžbi gibanja ovog oblika. Rješenja se mogu tražiti u obliku ravnih valova karakteriziranih valnim vektorom $\vec{k}$ i frekvencijom ω:

$$u_{i\kappa,\alpha}(t)=\frac{1}{\sqrt{Nm_\kappa}}\sum_{\vec{k}\omega}Q_{\kappa\alpha}\left(\vec{k},\omega\right)e^{i\left(\vec{k}\cdot\vec{R}_i-\omega t\right)} \tag{2.9}$$

gdje su $Q_{\kappa\alpha}\left(\vec{k},\omega\right)$ Fourierovi koeficijenti. Kvantizacija valnog vektora dolazi od Born–von Karmanovih periodičnih rubnih uvjeta, gdje je broj dozvoljenih vrijednosti od $\vec{k}$ jednak ukupnom broju jediničnih ćelija u kristalnoj rešetki. Uvrštavanjem (2.9) u (2.8), jednadžbe gibanja dobivaju sljedeći oblik:

$$\sum_{\nu\beta}\left[D_{\kappa\nu,\alpha\beta}\left(\vec{k}\right)-\omega^2\delta_{\kappa\nu}\delta_{\alpha\beta}\right]Q_{\nu\beta}\left(\vec{k},\omega\right)=0 \tag{2.10}$$

Problem je stoga sveden na problem vlastitih vrijednosti i vlastitih vektora matrice $D_{\kappa\nu,\alpha\beta}\left(\vec{k}\right)$ dimenzije $3p\times 3p$, čiji su elementi dani s [43]:

$$D_{\kappa\nu,\alpha\beta}\left(\vec{k}\right)=\frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_\nu}}\sum_j K_{\kappa\nu,\alpha\beta}\left(\vec{R}_i-\vec{R}_j\right)e^{-i\vec{k}\left(\vec{R}_i-\vec{R}_j\right)} \tag{2.11}$$

gdje je $D_{\kappa\nu,\alpha\beta}\left(\vec{k}\right)$ poznata pod nazivom dinamička matica. Budući da je (2.11) sustav homogenih linearnih jednadžbi, on ima netrivijalna rješenja ako i samo ako je determinanta sustava $\det\left|D_{\kappa\nu,\alpha\beta}\left(\vec{k}\right)-\omega^2\delta_{\kappa\nu}\delta_{\alpha\beta}\right|=0$. U d-dimenzionalnoj kristalnoj rešetki s bazom od p atoma za svaku dozvoljenu vrijednost od $\vec{k}$ postoji $d\cdot p$ različitih rješenja s vlastitim vrijednostima ω^2. Stoga, postoji ukupno $d\cdot p$ grana normalnih modova, gdje se svaka grana označava s indeksom polarizacije $s=1,\ldots d\cdot p$, a frekvencija u grani s $\omega_{\vec{k}s}$. Budući da je

ukupno N dozvoljenih vrijednosti od $\vec{k}$, postoji $d \cdot p \cdot N$ normalnih modova titranja rešetke u kristalu. Općenito, ovisnost $\omega = \omega_{\vec{k}s}(\vec{k})$ poznata je pod nazivom disperzijska relacija. U trodimenzionalnom kristalu postoje tri grane disperzije $\omega_{\vec{k}s}$, $s = 1,2,3$, za koje $\omega_{\vec{k}s}(\vec{k} \to 0) \to 0$. Ove grane se nazivaju akustičnim granama, od kojih je jedna s longitudinalnom polarizacijom, a dvije s transverzalnom. U ovom slučaju atomi titraju u fazi. Preostale $3(p-1)$ grane se nazivaju optičkim granama. Općenito u d-dimenzionalnom kristalu s bazom od p atoma postoji ukupno d akustičnih grana. Ako je $p > 1$ postoji dodatnih $d(p-1)$ optičkih grana.

Fourierovi koeficijenti za normalni mod određen s $\vec{k}$ i s, $Q_{\kappa\alpha}^{(s)}(\vec{k}, \omega_{\vec{k}s})$, se mogu odrediti iz (2.10) do na multiplikativni faktor [43]:

$$Q_{\kappa\alpha}^{(s)}(\vec{k}, \omega_{\vec{k}s}) = Q(\vec{k}, \omega_{\vec{k}s})\ \varepsilon_{\kappa\beta}^{(s)}(\vec{k}) \tag{2.12}$$

gdje su $\vec{\varepsilon}_{\kappa}^{(s)}(\vec{k})$ normalizirani vlastiti vektori dinamičke matrice $D_{\kappa\nu,\alpha\beta}(\vec{k})$. Oni su elementi unitarne matrice koja dijagonalizira dinamičku matricu i stoga zadovoljavaju relacije ortogonalnosti i potpunosti. Uvrštavanjem (2.12) u (2.10) dobivaju se jednadžbe gibanja:

$$\sum_{\nu\beta} \left[D_{\kappa\nu,\alpha\beta}(\vec{k}) - \omega_{\vec{k}s}{}^2 \delta_{\kappa\nu}\delta_{\alpha\beta} \right] \varepsilon_{\nu\beta}^{(s)}(\vec{k}) = 0 \tag{2.13}$$

gdje je $\varepsilon_{\nu\beta}^{(s)}(\vec{k})$ vektor polarizacije normalnog moda određenog s $\vec{k}$ i s za atom ν. Tada se pomaci atoma od ravnotežnog položaja mogu izraziti kao suma po vlastitim vektorima dinamičke matrice:

$$u_{j\nu,\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{Nm_\nu}} \sum_{\vec{k}s} q_{\vec{k}s}(t)\ \varepsilon_{\nu\alpha}^{(s)}(\vec{k})\ e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \tag{2.14}$$

gdje su $q_{\vec{k}s}(t)$ generalizirane koordinate normalnih modova, poznate pod nazivom normalne koordinate.

Hamiltonijan kristalne rešetke u normalnim koordinatama $q_{\vec{k}s}(t)$ i s odgovarajućom količinom gibanja $p_{\vec{k}s}(t)$ se može izraziti kao suma Hamiltonijana od $d \cdot p \cdot N$ neovisnih harmonijskih oscilatora:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}s} p_{\vec{k}s}^{*}(t) p_{\vec{k}s}(t) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}s} \omega_{\vec{k}s}{}^2 q_{\vec{k}s}^{*}(t)\ q_{\vec{k}s}(t) \tag{2.15}$$

Normalne koordinate $q_{\vec{k}s}$ i $p_{\vec{k}s}$ izvedene u klasičnoj teoriji, u prvoj kvantizaciji se zamjenjuju kvantnim operatorima $\hat{q}_{\vec{k}s}$ i $\hat{p}_{\vec{k}s}$ koji moraju zadovoljavati komutacijske relacije:

$$\left[\hat{q}_{\vec{k}s}, \hat{p}^{\dagger}_{\vec{k}'s'}\right] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}\delta_{ss'} \tag{2.16}$$

$$\left[\hat{q}_{\vec{k}s}, \hat{q}_{\vec{k}'s'}\right] = \left[\hat{p}_{\vec{k}s}, \hat{p}_{\vec{k}'s'}\right] = 0 \tag{2.17}$$

U drugoj kvantizaciji kombinacija kvantnih operatora $\hat{q}_{\vec{k}s}$ i $\hat{p}_{\vec{k}s}$ daje nove operatore koje nazivamo operatorima stvaranja, $\hat{a}^{+}_{-\vec{k}s}$, i poništenja, $\hat{a}_{\vec{k}s}$, pobuđenja fonona, gdje su fononi kvanti pobuđenja titranja kristalne rešetke:

$$\hat{a}_{\vec{k}s} = \sqrt{\frac{\omega_{\vec{k}s}}{2\hbar}}\left(\hat{q}_{\vec{k}s} + \frac{i}{\omega_{\vec{k}s}}\hat{p}_{\vec{k}s}\right) \tag{2.18}$$

$$\hat{a}^{+}_{-\vec{k}s} = \sqrt{\frac{\omega_{\vec{k}s}}{2\hbar}}\left(\hat{q}_{\vec{k}s} - \frac{i}{\omega_{\vec{k}s}}\hat{p}_{\vec{k}s}\right) \tag{2.19}$$

Operator koji opisuje pomaka atoma $\hat{u}_{j\nu,\alpha}$ i Hamiltonijan kristalne rešetke $\hat{H}$ se mogu izraziti pomoću operatora stvaranja i poništenja fonona na sljedeći način:

$$\hat{u}_{j\nu,\alpha} = \sum_{\vec{k}s}\sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_{\nu}\omega_{\vec{k}s}}}\varepsilon^{(s)}_{\nu\alpha}\left(\vec{k}\right)\left(\hat{a}_{\vec{k}s} + \hat{a}^{+}_{-\vec{k}s}\right)e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \tag{2.20}$$

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}s}\hbar\omega_{\vec{k}s}\left(\hat{a}^{+}_{-\vec{k}s}\hat{a}_{\vec{k}s} + \frac{1}{2}\right) \tag{2.21}$$

gdje je $\hbar$ reducirana Planckova konstanta. Vlastite vrijednosti Hamiltonijana $\hat{H}$ dane su sa:

$$E_n = \sum_{\vec{k}s}\left(n_{\vec{k}s} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_{\vec{k}s} \tag{2.22}$$

gdje je $n_{\vec{k}s}$ broj fononskih pobuđenja u stanju određenom s $\vec{k}$ i s. Ako je $|0\rangle$ osnovno stanje bez fonona, tada je stanje s $n = \left\{n_{\vec{k}s}\middle|\forall\vec{k}s\right\}$ fonona dano s:

$$|n\rangle = \prod_{\vec{k}s}\left|n_{\vec{k}s}\right\rangle = \prod_{\vec{k}s}\frac{1}{\sqrt{n_{\vec{k}s}!}}\left(\hat{a}^{+}_{-\vec{k}s}\right)^{n_{\vec{k}s}}|0\rangle \tag{2.23}$$

gdje je $n_{\vec{k}s} = 0,1,2,\ldots$. Operator $\hat{a}^{+}_{-\vec{k}s}$ djelujući na kvantno stanje $|n\rangle$ daje sljedeće pobuđeno stanje $|n+1\rangle$, a operator $\hat{a}_{\vec{k}s}$ iz pobuđenog kvantnog stanja $|n\rangle$ daje kvantno stanje manjeg fononskog kvantnog broja $|n-1\rangle$:

$$\hat{a}^{+}_{-\vec{k}s}|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \tag{2.24}$$

$$\hat{a}_{\vec{k}s}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \tag{2.25}$$

U osnovnom stanju nema fonona pa za svaku vrijednost valnog vektora $\vec{k}$ vrijedi:

$$a_k|0\rangle = 0 \tag{2.26}$$

Budući da su fononi bozoni spina nula, za njih vrijedi Bose-Einsteinova statistika. Prosječan broj fononskih pobuđenja u fononskom stanju $|\vec{k}s\rangle$ na temperaturi T dan je izrazom:

$$\langle n_{\vec{k}s}\rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}s}}{k_BT}}-1} \tag{2.27}$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta. Gustoća stanja fononskih pobuđenja određuje se sljedećim izrazom:

$$g(\omega) = \sum_s \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi^3)} \delta(\omega - \omega_{\vec{k}s}) \tag{2.28}$$

gdje je $g(\omega)d\omega$ broj fononskih pobuđenja po jedinici volumena u rasponu frekvencija od ω do $\omega + d\omega$. Budući da svaki fonon u fononskom stanju $|\vec{k}s\rangle$ ima energiju $\hbar\omega$, unutarnja energija po jedinici volumena kristala V dana je izrazom:

$$u = \frac{1}{V}\sum_{\vec{k}s}\langle n_{\vec{k}s}\rangle\hbar\omega_{\vec{k}s} = \frac{1}{V}\sum_{\vec{k}s}\frac{\hbar\omega_{\vec{k}s}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}s}}{k_BT}}-1} = \sum_s\int\frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\frac{\hbar\omega_{\vec{k}s}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}s}}{k_BT}}-1} \tag{2.29}$$

gdje se integracija po valnom vektoru $\vec{k}$ provodi unutar prve Brillouinove zone kristala. Općeniti izraz za toplinski kapacitet kristalne rešetke po jedinici volumena se može odrediti na sljedeći način:

$$C_V = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\sum_s\int\frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\frac{\hbar\omega_{\vec{k}s}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}s}}{k_BT}}-1} \tag{2.30}$$

Da bi se izračunao toplinski kapacitet koristeći ovu relaciju potrebno je odrediti fononsku disperzijsku relaciju. Određivanje fononskih disperzijskih relacija je jako složeno, ali i bez njihovog eksplicitnog poznavanja toplinski kapacitet se može aproksimativno odrediti na niskim i visokim temperaturama. Na visokim temperaturama, $\hbar\omega_{\vec{k}s}/k_BT \ll 1$, u limesu kada temperatura teži beskonačnosti dobiva se poznati Dulong-Petitov zakon:

$$\lim_{T\to\infty} C_V \approx \frac{3pNk_B}{V} \tag{2.31}$$

Na niskim temperaturama, vjerojatnost da normalne modove čine fononi visokih frekvencija je mala. Zbog toga prilikom izračunavanja toplinskog kapaciteta u području niskih temperatura u obzir se uzimaju samo normalni modovi niskih frekvencija. Budući da optički normalni modovi imaju višu frekvenciju u odnosu na akustične fonone, njihovi se doprinosi zanemaruju. Samo akustični normalni modovi niskih frekvencija imaju značajne doprinose toplinskom kapacitetu na niskim temperaturama. Disperzijska relacija za akustične normalne modove niskih frekvencija može se dobro aproksimirati izrazom $\omega_{\vec{k}s} \approx v_s(\hat{k})k$, gdje je $v_s(\hat{k})$ brzina zvuka koja ovisi samo o smjeru valnog vektora $\hat{k}$. U tom slučaju toplinski kapacitet na niskim temperaturama dan je sljedećim izrazom:

$$\lim_{T\to 0} C_V \approx \frac{2\pi^2}{5}\left(\frac{k_B T}{\hbar v}\right)^3 k_B \tag{2.32}$$

Debye je 1912 godine predložio kvantnomehanički model za opisivanje niskotemperaturnog toplinskog kapaciteta u krutinama. Na niskim temperaturama termalno pobuđeni modovi imaju energiju koja je usporediva s energijom tipičnih akustičnih pobuđenja i valnu duljinu veću od karakteristične udaljenosti između atoma. U tom slučaju krutina se može promatrati kao elastični kontinuum u kojemu se mogu širiti akustični valovi. U Debyeovu modelu, samo tri akustične grane se koriste za opisivanje svih titranja rešetke u krutini. Pretpostavlja se da svi normalni modovi u tri akustične grane imaju istu brzinu zvuka v, tako da je disperzijska relacija dana izrazom $\omega = vk$, kao što bi vrijedilo za klasični elastični kontinuum. Ukupan broj akustičnih fononskih modova u sistemu s N jediničnih ćelija u Debyeovom modelu je $3N$. Ovime se definira granična Debyeova frekvencija ω_D koja predstavlja najveću frekvenciju akustičnih valova. Na sličan način se definira i Debyeov valni vektor $k_D = \omega_D / v$, koji odgovara maksimalnom valnom vektoru za akustične modove. Izrazi za ω_D i k_D definirani su sljedećim relacijama:

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N v^3}{V}\right)^{1/3} \tag{2.33}$$

$$k_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \tag{2.34}$$

Iz relacije (2.28) i disperzijske relacije $\omega = vk$ može se odrediti gustoća stanja fononskih pobuđenja po jedinici volumena u Debyeovom modelu:

$$g_D(\omega) = \frac{3}{2\pi^2}\int dk k^2 \delta(\omega - vk) \tag{2.35}$$

U području frekvencija $0 < \omega \leq \omega_D$ gustoća stanja u Debyeovom modelu je proporcionalna kvadratu frekvencije $g_D(\omega) = 3\omega^2 / 2\pi^2 v^3$, a u području $\omega < 0$ i $\omega > \omega_D$ ona je jednaka nuli. Iz općenite relacije za toplinski kapacitet (2.30) može se odrediti toplinski kapacitet prema Debyeovom modelu:

$$C_V^D = 9\frac{N}{V}k_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} \tag{2.36}$$

gdje je $\theta_D = \hbar\omega_D / k_B$ Debyeova temperatura koja određuje temperaturno ponašanje toplinskog kapaciteta u Debyeovom modelu, a $x = \hbar\omega / k_B T$. Na niskim temperaturama, gdje vrijedi $\theta_D / T >> 1$, toplinski kapacitet u Debyeovu modelu prati T^3 zakon:

$$C_V^D \approx \frac{12\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \frac{N}{V}k_B \propto T^3 \tag{2.37}$$

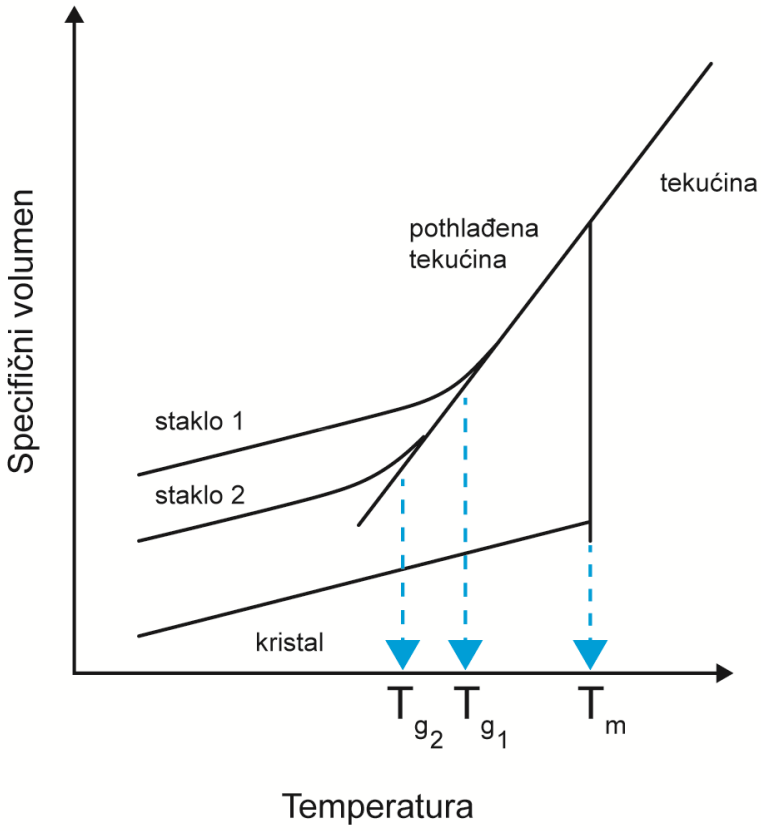
Dok su svojstva kristala na niskim temperaturama dobro opisana Debyeovim modelom, isto ne vrijedi za materijale u staklastom stanju, kao što će biti opisano u sljedećem poglavlju.

2.1.2. Molekulska dinamika u staklastom stanje

2.1.2.1. Staklasto stanje

Staklasto stanje je amorfna krutina koja se često opisuje kao tekućina u kojoj su translacijski i reorijentacijski stupnjevi slobode, karakteristični za tekućine, „zamrznuti“ na vremenskoj skali eksperimentalnih opažanja [44, 45]. Materijali u staklastom stanju posjeduju mnoga svojstva slična krutinama, međutim difrakcija rendgenskog zračenja pokazuje difrakcijsku sliku koja odgovara onoj za tekućine. Ovi rezultati ukazuju na neuređenost sustava, bez dugodosežnog uređenja karakterističnog za periodičnu kristalnu rešetku. Materijale u staklastom stanju karakterizira uređenje kratkog dosega reda veličine nanometra. Međutim, za razliku od tekućina gdje se atomi slobodno gibaju, atomi u staklastom stanju su zatočeni i titraju oko svojih ravnotežnih položaja, tako da je njihova dinamika karakteristična onoj za krutine.

Način koji se koristio u ovom doktorskom radu za dobivanje staklastog stanja je zagrijavanjem krutine (npr. materijala u kristalnom stanju) iznad temperature taljenja, T_m, a zatim hlađenjem taline dovoljno brzo da bi se formiralo staklasto stanje. Pri tome je potrebno izbjeći kristalizaciju na temperaturi T_m, do koje dolazi sporim hlađenje, uslijed postojanja centara nukleacije. Ti procesi se mogu pratiti promatranjem temperaturne ovisnosti termodinamičkih veličina kao što su volumen i entropija. Slika 2.1 prikazuje temperaturnu ovisnost specifičnog volumena za vrijeme hlađenja tekućine.



Slika 2.1: Shematski prikaz temperaturne ovisnosti specifičnog volumena tekućine koja hlađenjem može kristalizirati ili formirati staklasto stanje. Fazni prijelaz iz tekućine u kristal obično je popraćen naglim smanjivanjem specifičnog volumena na temperaturi taljenja T_m. Ako se tekućina hladi dovoljno brzo, formira se pothlađena tekućina ispod T_m. Termodinamička i dinamička svojstva staklastog stanja ovise o brzini hlađenja. Staklasto stanje označeno kao staklo 2 je formirano sporijom brzinom hlađenja na temperaturi staklišta T_{g2}, u odnosu na staklasto stanje staklo 1 koje je formirano na T_{g1}. Slika prilagođena prema [44].

Proces kristalizacije se obično opaža kao nagli pad specifičnog volumena na temperaturi T_m, što je karakteristično za fazni prijelaz prvog reda. Međutim, ako se tekućina hladi brzo ne dolazi do kristalizacije i formira se pothlađena tekućina, a na T_m se ne opažaju nagle promjene u specifičnom volumenu. Slično kao specifični volumen i druga termodinamička svojstva pothlađene tekućine su jednaka vrijednostima koje se očekuju za obične tekućine ispod T_m. Također, pothlađivanjem tekućine ne opaža se značajna promjena u njenoj mikroskopskoj strukturi.

Temperatura staklišta se može definirati promatranjem ovisnosti termodinamičkih veličina sistema o temperaturi. Prijelaz u staklasto stanje je obično popraćen naglim promjenama toplinskog kapaciteta i koeficijenta toplinskog rastezanja od vrijednosti karakterističnih za tekućine na vrijednosti karakteristične za kristale. Temperatura na kojoj se opaža diskontinuitet u termodinamičkim svojstvima sistema se naziva staklište. Prijelaz u staklasto stanje se određuje iz kalorimetrijskih mjerenja i iznosi otprilike 2/3 T_m [46]. Kao što se vidi na slici 2.1. do prijelaza u staklasto stanje ne dolazi na jednoj određenoj temperaturi, već kroz temperaturni interval koji se naziva „područje transformacije“ [44]. Također, temperatura staklišta ovisi o termalnoj povijesti i o brzini hlađenja, odnosno što je brzina hlađenja sporija to se T_g opaža na nižim temperaturama. Primjer ovisnosti temperature staklišta o brzini hlađenja je dan na slici 2.1. gdje je s T_{g2} označena temperatura staklišta do koje dolazi sporijom brzinom hlađenje u odnosu na T_{g1}. Ovisnost T_g o brzini hlađenja je relativno mala, tako da promjena brzine hlađenja za jedan red veličine može promijeniti T_g za 3 do 5 K. Bez obzira na ovu ovisnost, T_g se smatra važnim svojstvom materijala.

Kada se promatra temperaturna ovisnost specifičnog volumena, odnosno entropije, tijekom hlađenja tekućine ispod T_m, u literaturi se navodi tzv. Kauzmannov paradoks koji preispituje ponašanje pothlađene tekućine na jako niskim temperaturama u usporedbi s kristalom. Kada ne bi postojalo prijelaza pothlađene tekućine u staklasto stanje, na tzv. Kauzmannovoj temperaturu, T_K, entropija tekućine postala bi jednaka onoj za krutinu u kristalnom stanju [45], a ispod T_K pothlađena tekućina bi imala manju entropiju od kristala. Kauzmann je ovaj problem riješio na taj način da je postulirao da tekućina ne može postojati ispod temperature T_K, odnosno da prije T_K sve pothlađene tekućine moraju kristalizirati ili prijeći u staklasto stanje [45].

Iako se struktura tekućine s obzirom na raspodjelu molekula u volumenu pothlađivanjem ne mijenja značajno, njena dinamička svojstva počinju naglo odstupati od onih karakterističnih za tekućine. Jedno od dinamičkih svojstava koje se dramatično mijenja hlađenjem tekućine ispod T_m, je viskoznost koja se promijeni za više redova veličina. Prema Maxwellovom viskoelastičnom modelu fluida, veza između makroskopske viskoznosti, η, i mikroskopskog strukturalnog relaksacijskog vremena (vrijeme molekulskih preuređenja), τ, dana je relacijom:

$$\eta = G_\infty \tau \tag{2.38}$$

gdje je G_∞ beskonačna frekvencija modula smicanja. Budući da je G_∞ gotovo konstantno, iz ove relacije se može zaključiti da se povećavanjem viskoznosti, također povećava i karakteristično strukturalno relaksacijsko vrijeme [47]. Za većinu materijala τ je reda veličine 10^{-12} sekundi u tekućem stanju i od 10 do 10^4 sekundi u blizini prijelaza u staklasto stanje, gdje se dinamika sistema dramatično usporava [44]. Pothlađene tekućine uspostavljaju termodinamičku ravnotežu molekulskim preuređenjima. Snižavanjem temperature konfiguracijske promjene pothlađene tekućine postaju sve sporije, sve dok se u nekom trenutku ne može uspostaviti termodinamička ravnoteža pothlađene tekućine s obzirom na sve stupnjeve slobode na vremenskoj skali eksperimenta. U tom trenutku molekulsko gibanje je ograničeno i molekule su zamrznute u konfiguraciji koja nije u termodinamičkoj ravnoteži. Temperatura na kojoj se ovo događa naziva se temperatura staklišta, T_g. Struktura ovakvog sistema je zamrznuta na vremenskoj skali eksperimenta i kažemo da je materijal u staklastom stanju.

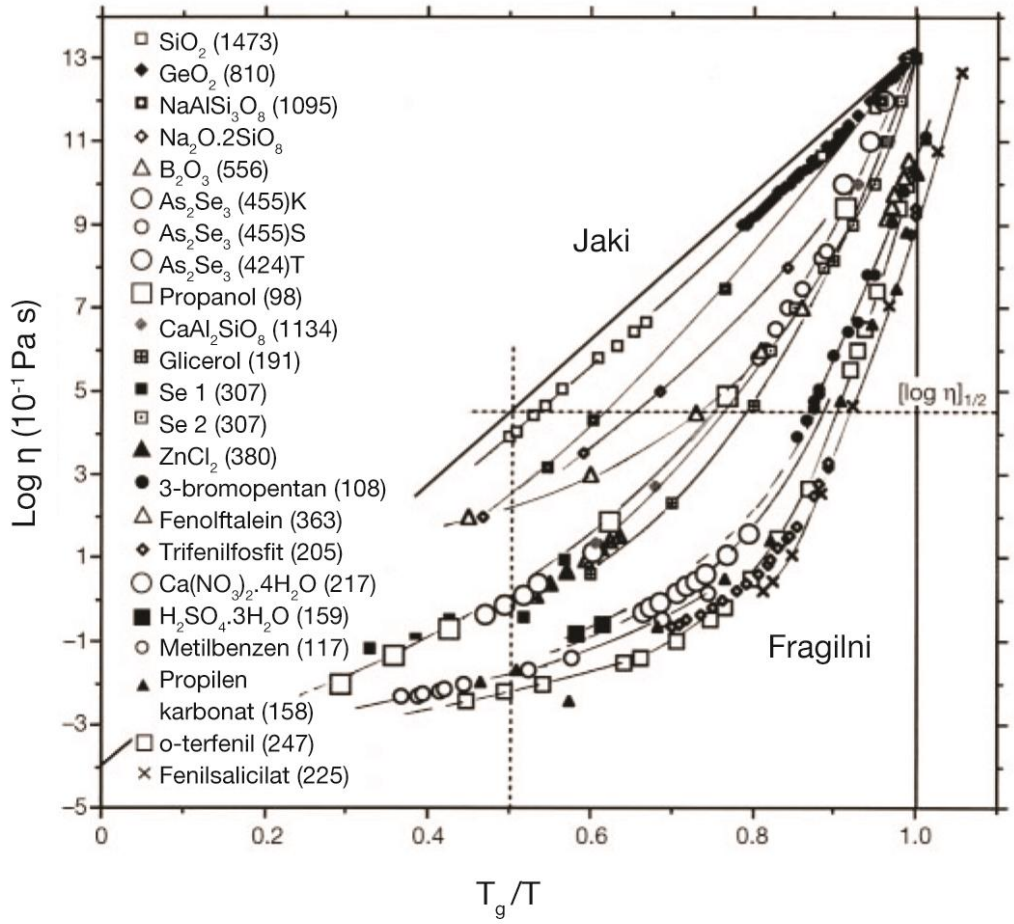
Eksperimentalno je utvrđeno da viskoznost u blizini temperature staklišta za mnoge materijale ima vrijednosti reda veličine 10^{12} Pa·s, tako da se T_g često definira kao temperatura na kojoj sistem postiže upravo ove vrijednosti viskoznosti [44]. Za neke tekućine, u blizini T_g, ovisnost viskoznosti o temperaturi je dobro opisana Arrheniusovom relacijom:

$$\eta = Ae^{\frac{E}{k_B T}} \tag{2.39}$$

gdje su A i E konstante neovisne o temperaturi, a T je termodinamička temperatura. Za druge tekućine ovisnost viskoznosti o temperaturi u blizini T_g odstupa od Arrheniusove relacije i može se dobro opisati Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) relacijom:

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T-T_0}} \tag{2.40}$$

gdje su A i B konstante neovisne o temperaturi, T je termodinamička temperatura, a T_0 je karakteristična granična temperatura.



Slika 2.2: Ovisnosti viskoznosti η o inverznoj temperaturi normaliziranoj na temperaturu stakliša, T_g / T. Arrheniusova temperaturna ovisnost, karakteristična za jake sisteme, prikazana je linearnom ovisnošću, dok fragilni sistemi pokazuju odstupanje od Arrheniusove ovisnosti. Ovakav prikaz je poznat pod nazivom Angellov graf. Slika preuzeta iz [48].

Na osnovu odstupanja temperaturne ovisnosti viskoznosti pothlađene tekućine u blizini T_g od Arrheniusove relacije predložena je podjela tekućina na dvije skupine: „jake“ i „fragilne“ [49]. Temperaturna ovisnost viskoznosti i strukturalnih relaksacijskih vremena za „jake“ tekućine slijedi Arrheniusov zakon, dok „fragilne“ tekućine imaju znatno veću temperaturnu

ovisnost i karakterizira ih odstupanje od Arrheniusova zakona. Koncept fragilnosti se obično opisuje tzv. Angellovim grafom (slika 2.2), koji prikazuje ovisnost viskoznosti o inverznoj temperaturi normaliziranoj na temperaturu staklišta, T_g/T. U Angellovom grafu, trehaloza se klasificira u područje između jakih i fragilnih sistema [50, 51].

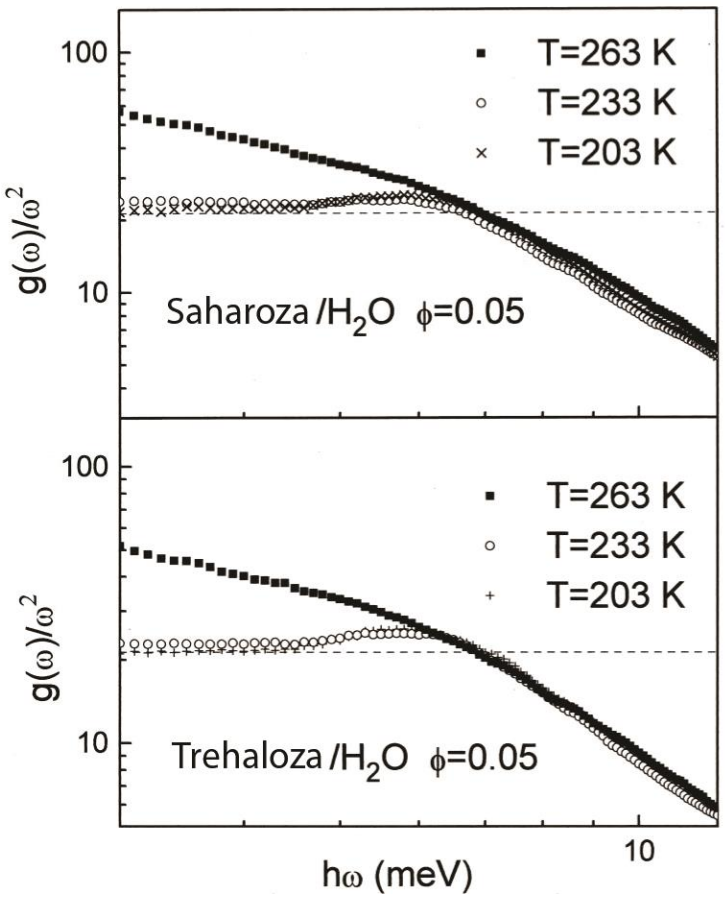
Fenomen prijelaza u staklasto stanje još uvijek se istražuje budući da ne postoji suglasje u njegovom teorijskom opisu. Do sada postoje dvije glavne vrste teorija, termodinamičke i kinetičke teorije. Različite termodinamičke veličine, kao što su entropija i entalpija, kod staklastog prijelaza pokazuju slično temperaturno ponašanje kao i specifični volumen. Prema termodinamičkoj shemi u Ehrenfestovom smislu to ukazuje na fazni prijelaz drugog reda, s kontinuitetom u volumenu, entalpiji i entropiji, ali diskontinuitetom u njihovim derivacijama. Međutim postoji jedna bitna razlika. Prijelaz u staklasto stanje je kontinuiran i ovisi o termalnoj povijesti i o brzini hlađenja ili zagrijavanja, uslijed čega mnogi autori zaključuju da prijelaz u staklasto stanje nije fazni prijelaz u termodinamičkom smislu, već kinetički fenomen [52, 53]. Kinetička teorija definira temperaturu staklišta kao temperaturu na kojoj su strukturalna relaksacijska vremena molekula prisutnih u sistemu istog reda veličine kao i vremenska skala eksperimenta [52].

Staklasto stanje se promatra kao tekućinu u kojoj su određeni stupnjevi slobode, karakteristični za tekućine, zamrznuti i ne mogu doprinijeti specifičnoj toplini i koeficijentu toplinskog rastezanja. Budući da je ovo zamrzavanje isključivo kinetičke prirode, sistem putem strukturalnih relaksacija neprestano nastoji uspostaviti termodinamički stabilnije stanje. Kao posljedica toga, sva svojstva staklastog stanja (npr. entropija, entalpija, toplinski kapacitet itd.) će pokazivati vremensku ovisnost. Ovaj proces se naziva starenje kada je to neželjeni prirodni proces ili napuštanje kada se ovaj proces inducira da bi se kontrolirala svojstva materijala. Za vrijeme starenja zbog strukturalnih preuređenja dolazi do neželjenih promjena u fizičko-kemijskim svojstvima materijala. Iz tog razloga, postoji problem u praktičnoj primjeni materijala u staklastom stanju, kada je staklište u blizini funkcionalne temperature tog materijala [44].

2.1.2.2. Bozonski vrh

Na dovoljno niskim frekvencijama, kada je valna duljina fonona znatno veća od udaljenosti među atomima trebao bi vrijediti Debyeov model elastičnog kontinuuma koji se primjenjuje za opis kristalnih struktura (poglavlje 2.1.1). Prema Debyeovom modelu gustoća stanja

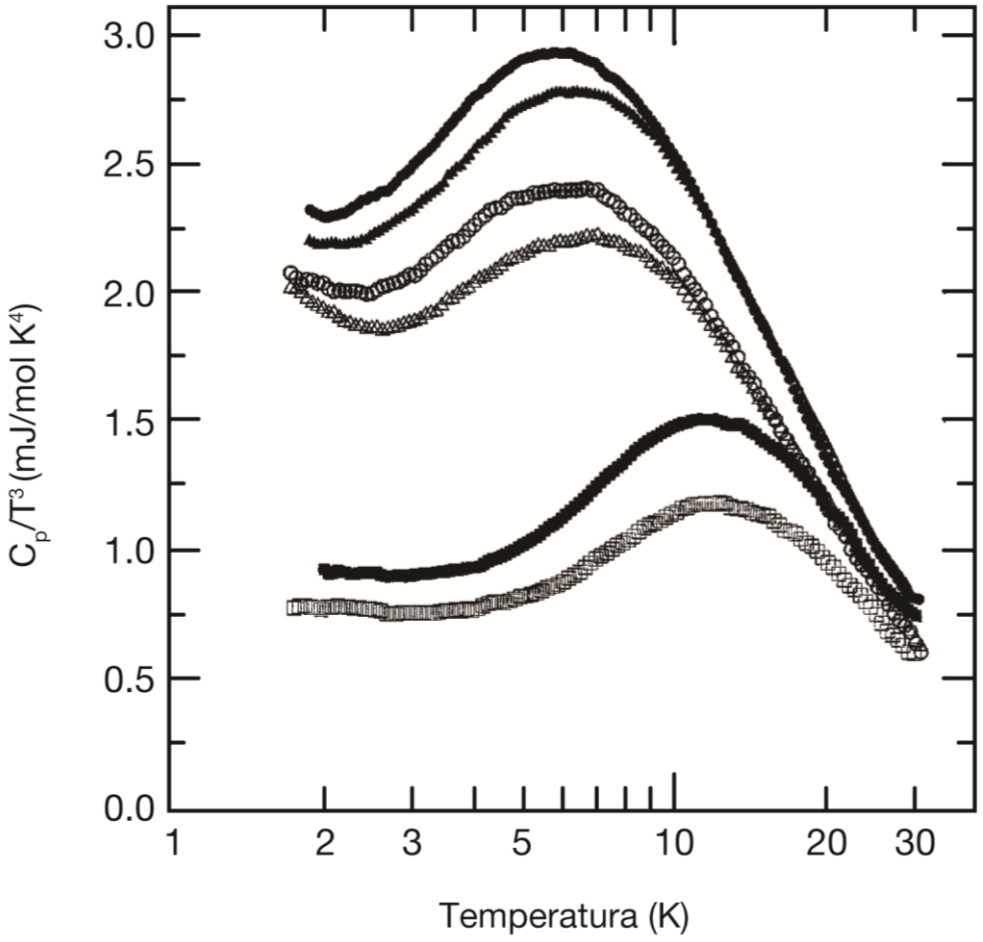
fonoskih pobuđenja bi trebala slijediti kvadratnu ovisnost o frekvenciji, kao što se može vidjeti iz jednadžbe (2.35), iz koje slijedi T^3 ovisnost toplinskog kapaciteta na niskim temperaturama. Međutim, iako ovaj model dobro predviđa svojstva kristala, isto ne vrijedi za krutine u staklastom stanju. U staklastom stanju se opaža višak fononske gustoće stanja u odnosu na gustoću stanja koja se predviđa Debyeovim modelom. Za različite materijale, odstupanje od Debyeova modela je maksimalno u rasponu frekvencija od 0,4 do 2 THz [54]. Ova pojava se naziva bozonski vrh i u literaturi se često smatra anomalnim svojstvom materijala u staklastom stanju.



Slika 2.3: Usporedba reducirane gustoće stanja, $g(\omega)/\omega^2$, na različitim temperaturama za smjese saharoza/H_2O i trehaloza/H_2O s množinskim udjelom $\Phi = 0{,}05$. Crtkana linija označava Debyeovo ponašanje na najnižoj temperaturi ($T = 203$ K). Slika preuzeta iz [55].

Pojava bozonskog vrha, može se direktno opaziti različitim eksperimentalnim metodama kao što su: Ramanovo raspršenje, neelastično neutronsko raspršenje, neelastično rendgensko raspršenje, nuklearno neelastično raspršenje i kalorimetrijska mjerenja [39, 56-59]. Na slici

2.3 je prikazana usporedba reducirane gustoća stanja, $g(\omega)/\omega^2$, za uzorke trehaloze i saharoze na različitim temperaturama, koja je određena u eksperimentima neelastičnog neutronskog raspršenja [55]. U ovom grafu Debyeova gustoća stanja, koja je proporcionalna s ω^2, je konstantna i prikazana je crtkanom linijom. U staklastom stanju oba materijala pokazuju višak fononske gustoće stanja u odnosu na gustoću stanja predviđenu Debyeovim modelom, na otprilike 6 meV na temperaturama ispod T_g [55]. Ovaj višak se opaža kao maksimum u reduciranoj gustoći stanja i naziva se bozonski vrh. Naziv slijedi iz činjenice da temperaturna ovisnost intenziteta ovog maksimuma slijedi Bose-Einsteinovu statistiku [60].



Slika 2.4: Toplinski kapacitet kristala (□), orijentacijskog staklastog stanja (Δ) i staklastog stanja (○), etanola CH_3CH_2OH (prazni simboli) i denaturiranog etanola CD_3CD_2OD (puni simboli). Slika preuzeta iz [61].

Višak fononske gustoće stanja se također može opaziti termodinamičkim mjerenjima, kao na primjer mjerenjima temperaturne ovisnosti toplinskog kapaciteta. Na slici 2.4 su prikazani rezultati mjerenja toplinskog kapaciteta na uzorcima etanola u kristalnom i staklastom stanju na temperaturama između 1,8 K i 30 K [61]. U staklastom stanju se opaža maksimum u temperaturnoj ovisnosti reduciranog toplinskog kapaciteta, C_p/T^3, na otprilike 5 K. Ovo ukazuje na višak fononske gustoće stanja u području frekvencija reda veličine THz, u odnosu na onu predviđenu Debyeovim modelom. Za razliku od toga, u kristalnom stanju na niskim temperaturama, $T < 10$ K, opaža se tipično Debyeovo ponašanje koje proizlazi od dugovalnih akustičnih fonona. Međutim, kao što se vidi na slici 2.4, u kristalima na višim temperaturama također dolazi do postepenog odstupanja u temperaturnoj ovisnosti reduciranog toplinskog kapaciteta, koje se pripisuje povećanju fononske gustoće stanja transverzalnih akustičnih grana u blizini granice s prvom Brillouinovom zonom (van Hove singulariteti).

Unatoč brojnim eksperimentalnim [62-65] i teorijskim [66-69] istraživanjima, još uvijek ne postoji suglasje u teorijskom opisu fenomena bozonskog vrha. U ovom kontekstu, do sada postoji tek nekoliko doprinosa proučavanju fenomena bozonskog vrha konvencionalnom EPR spektroskopijom s radnom frekvencijom u području od 9,5 GHz, budući da EPR frekvencija tek djelomično obuhvaća frekvencijsko područje u kojemu se opaža bozonski vrh [32, 54, 70]. Međutim, s novim napretkom u razvoju EPR spektroskopije u jakim magnetskim poljima, očekuje se da bi ova metoda mogla doprinijeti boljem razumijevanju fenomena bozonskog vrha [3, 31].

Postoji veliki broj različitih teorijskih pristupa za objašnjavanje pojave bozonskog vrha, koji se mogu podijeliti u dvije kategorije. Višak gustoće stanja često se pripisuje kolektivnim modovima fononskog tipa [68, 71, 72]. U ovom modelu se smatra da je gustoća stanja u staklastom stanju modifikacija gustoće stanja odgovarajućeg kristala koja je uzrokovana nasumičnim fluktuacijama konstanti elastične sile između atoma. Pretpostavlja se da je pojava bozonskog vrha posljedica poznatog fenomena transverzalnih akustičnih Van Hove singulariteta koji se opažaju u odgovarajućem kristalu. U drugom pristupu, modovi bozonskog vrha se pripisuju kvazilokalnim vibracijskim modovima, koji se razlikuju od akustičnih modova i proizlaze iz karakterističnih međuatomskih sila u staklastom stanju [73]. Tako na primjer, model mekog potencijala, pojavu bozonskog vrha povezuje s postojanjem dodatnih kvazilokalnih vibracija koje međudjeluju sa zvučnim valovima [73]. Bozonski vrh se također opisuje lokalnim vibracijama grupa atoma [74, 75]. Podrijetlo ovih grupa je još uvijek

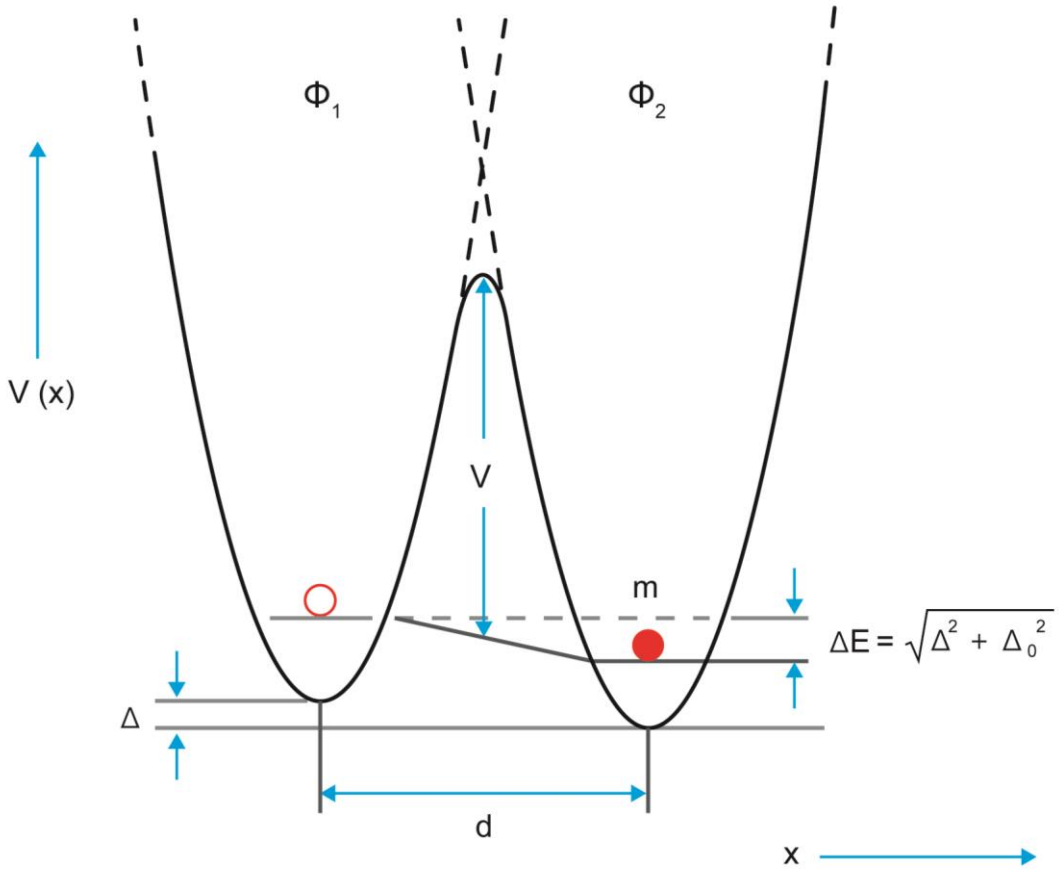
nejasno i nisu identificirani numeričkim simulacijama. Ponekad se bozonski vrh u staklastom stanju povezuje s niskofrekventnim optičkim modovima koji su prisutni u njihovim odgovarajućim kristalnim stanjima [76]. Međutim, dok je bozonski vrh opća značajka staklastog stanja, niskofrekventni optički modovi se ne mogu uvijek identificirati u kristalnom stanju.

Budući da se bozonski vrh pojavljuje u svim materijalima u staklastom stanju, smatra se univerzalnim svojstvom, i stoga se očekuje da će njegovo razumijevanje doprinijeti objašnjenju svojstava u staklastom stanju pri niskim temperaturama.

2.1.2.3. Sistemi s dva energetska nivoa

Prva pouzdana mjerenja toplinskog kapaciteta i toplinske vodljivosti u staklastom stanju na jako niskim temperaturama ($T \leq 1$ K) su ukazala na odstupanje od Debyeovog modela [77]. Ova istraživanja su pokazala da toplinski kapacitet različitih materijala u staklastom stanju na $T \leq 1$ K ima gotovo linearnu temperaturnu ovisnost, $C \propto T^{1,2}$, a toplinska vodljivost gotovo kvadratnu temperaturnu ovisnost, $\kappa \propto T^{1,9}$, za razliku od kristala gdje Debyeov model predviđa za obje veličine kubičnu temperaturnu ovisnost, $\propto T^3$ [59]. Univerzalnost ovog fenomena potaknula je veliki broj teorijskih modela za objašnjavanje ovih eksperimentalnih rezultata [78]. Najuspješniji model su predložili Anderson, Halperin i Varma [79] i neovisno Phillips [78]. Taj model se zasniva na pretpostavci da određeni atomi ili grupe atoma u krutinama u staklastom stanju imaju dva ili više ravnotežna položaja u prostoru (više minimuma potencijalne energije), za razliku od kristala gdje atomi imaju uvijek isti ravnotežni položaj (samo jedan minimum potencijalne energije). Na jako niskim temperaturama ovi atomi ne mogu prijeći potencijalnu barijeru između dva susjedna minimuma termalnim pobuđenjima. Međutim, pretpostavlja se da atomi koji zauzimaju jedno od dva susjedna minimuma kvantnomehanički tuneliraju u drugi minimum, što dovodi do cijepanja energije osnovnog stanja. Zbog neuređenosti atomske strukture u staklastom stanju, minimumi dvostrukih potencijalnih jama imaju veliki raspon različitih visina barijera i dubina minimuma potencijala. Ova konfiguracijska varijabilnost opisana je najjednostavnijim modelom, koji ima oblik jednodimenzionalne asimetrične dvostruke potencijalne jame.

Tuneliranje u sistemu s dva energetska nivoa se može opisati česticom efektivne mase m koja se giba u asimetričnoj dvostrukoj potencijalnoj jami, kao što je prikazano na slici 2.5.



Slika 2.5: Shematski prikaz čestice efektivne mase m u potencijalu asimetrične dvostruke potencijalne jame, $V(x)$, kao funkcija generalizirane konfiguracijske koordinate x. ϕ_1 i ϕ_2 su valne funkcije osnovnog stanja čestice u lijevoj i desnoj jami. Potencijal je određen s energijom asimetrije Δ, visinom barijere V i udaljenosti između dva minimuma d. Slika prikazuje dva vlastita stanja s razlikom u energiji $\Delta E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0{}^2}$, gdje je Δ_0 energija tuneliranja.

Ovaj potencijal, do kojeg dolazi zbog susjednih atoma i molekula, prikazan je kao funkcija jedne generalizirane konfiguracijske koordinate, x, koja opisuje kombinaciju koordinata nekog broja atoma. Radi jednostavnosti se pretpostavlja da je potencijal dvostruke jame sastavljen od dvije jednake harmonijske potencijalne jame, s frekvencijom titranja Ω, koje su pomaknute jedna u odnosu na drugu za vrijednost energije asimetrije Δ. Budući da se pretpostavlja da je visina barijere relativno mala (V~10 K), preklapanje tunelirajućih valnih

funkcija lokaliziranih stanja harmonijskog oscilatora u lijevoj, ϕ_1, i desnoj, ϕ_2, jami stvara dva lokalizirana stanja: osnovno i pobuđeno stanje. Ispod 1 K, statistička populacija viših nivoa se može zanemariti, budući da oni imaju energiju od barem $\hbar\Omega \propto 10$ K ili više. Na jako niskim temperaturama su važna samo dva najniža energetska nivoa, s razlikom u energiji koja je određena kvantnomehaničkim tuneliranjem kroz barijeru, odnosno s energijom tuneliranja Δ_0 i asimetrijom energija osnovnog stanja Δ. Sistemi koji se opisuju na ovaj način nazivaju se sistemima s dva energetska nivoa.

Da bi se odredili energetski nivoi čestice koja se giba u potencijalu dvostruke asimetrične jame, potrebno je riješiti stacionarnu Schrödingerovu jednadžbu $H\psi = E\psi$. U ovoj jednadžbi ψ je valna funkcija čestice u potencijalu dvostruke potencijalne jame, H je Hamiltonijan, a E vlastita vrijednost sistema. Za osnovno stanje, probna funkcija ψ se može izraziti kao linearna superpozicija $\psi = a\phi_1 + b\phi_2$, gdje su ϕ_1 i ϕ_2 redom normalizirane valne funkcije osnovnog stanja čestice u lijevoj i desnoj potencijalnoj jami. Pretpostavlja se da koeficijenti a i b poprimaju samo realne vrijednosti. Vlastite vrijednosti E se tada mogu odrediti na sljedeći način:

$$E = \frac{\int \psi^* H\psi \; d^3x}{\int \psi^* \psi \; d^3x} = \frac{a^2 H_{11} + b^2 H_{22} + 2abH_{12}}{a^2 + b^2 + 2abS} \tag{2.41}$$

gdje su H_{11} i H_{22} redom, vlastite vrijednosti čestice u odvojenoj lijevoj i desnoj potencijalnoj jami i dane su izrazima, $H_{11} = \int \phi_1^* H \phi_1 d^3x$ i $H_{22} = \int \phi_2^* H \phi_2 d^3x$. Preklapanje valnih funkcija ϕ_1 i ϕ_2 dano je relacijom $S = \int \phi_1^* \phi_2 d^3x$, a $H_{12} = \int \phi_1^* H \phi_2 d^3x$ opisuje izmjenu energije između dvije potencijalne jame. Prave vlastite vrijednosti su uvijek manje od vlastitih vrijednosti E određenih s funkcijom ψ, zbog čega se E minimizira zahtijevanjem da vrijedi $\partial E / \partial a = 0$ i $\partial E / \partial b = 0$. Na ovaj način se dobivaju karakteristične jednadžbe:

$$\begin{aligned} a(H_{11} - E) + b(H_{12} - E \cdot S) &= 0 \\ a(H_{12} - E \cdot S) + b(H_{22} - E) &= 0 \end{aligned} \tag{2.42}$$

Što dovodi do rješenja oblika:

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12} - E \cdot S)^2 = 0 \tag{2.43}$$

Ako se za nulu energije odabere polovica udaljenosti između dva minimuma harmonijskih potencijala, $\Delta/2$, vlastite vrijednosti energije čestice u odvojenim potencijalnim jamama

imaju oblik $H_{11,22} = (\hbar\Omega \pm \Delta)/2$. Ako se pretpostavi malo preklapanje valnih funkcija ϕ_1 i ϕ_2, tada se član $E \cdot S$ može zanemariti i iz jednadžbe (2.43) se dobivaju vlastite vrijednosti energije:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}\hbar\Omega \pm \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + 4H_{12}{}^2} \tag{2.44}$$

gdje je $\Delta_0 = 2H_{12} = 2\int \phi_1^* H \phi_2 d^3x$ energija tuneliranja, a razlika energija između dva vlastita stanja energije dana je izrazom:

$$\Delta E = E_+ - E_- = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0{}^2} \tag{2.45}$$

Energija tuneliranja, Δ_0, se može eksplicitno odrediti za različite probne potencijale i na niskim temperaturama je reda veličine 10^{-4} eV [78]. Primjenom Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) aproksimacije, moguće je Δ_0 izraziti pomoću parametra tuneliranja λ (Gamow parametar) [78, 79]:

$$\Delta_0 = \hbar\Omega e^{-\lambda} \tag{2.46}$$

gdje je $\hbar\Omega$ približno jednako $E_1 + E_2/2$, a parametar tuneliranja λ je dan izrazom:

$$\lambda = \frac{d\sqrt{2mV}}{\hbar} \tag{2.47}$$

gdje je m efektivna masa tunelirajuće čestice, V visina barijere, a d udaljenost između dva minimuma asimetričnog potencijala dvostruke jame u smjeru konfiguracijske koordinate x.

Zbog neuređenosti strukture u staklastom stanju postoji veliki raspon vrijednosti karakterističnih parametara asimetrične dvostruke potencijalne jame (Δ, λ). Iz jednadžbe (2.47) slijedi da parametar tuneliranja λ ovisi o masi tunelirajuće čestice m, udaljenosti između dva minimuma d i visini barijere V. U osnovi sva tri parametra m, d i V mogu imati svoje karakteristične raspodjele. Iako su moguće različite vrste tunelirajućih sistema, koji su određeni s različitim tunelirajućim česticama, obično se pretpostavlja da ne postoji široka raspodjela parametra m [35]. Što se tiče EPR spektroskopije i istraživanja opisanih u ovom doktorskom radu, može se smatrati da spinovi elektrona međudjeluju s jezgrom (jezgrama matrice) koja tunelira u staklastom potencijalu prikazanom na slici 2.5, te se na taj način modulira elektron-nuklearna dipolarna interakcija [80]. Također, u većini slučajeva se pretpostavlja da kratkodosežno uređenje karakteristično u staklastom stanju ograničava

promjene udaljenosti d [35, 81-84]. Stoga, ako se pretpostavi da su m i d konstantne veličine, jednolika raspodjela parametra λ bit će uzrokovana raspodjelom visina barijere V.

U slučaju parametra asimetrije Δ, tvrdi se da funkcija raspodjele mora biti simetrična, zato što su pozitivne i negativne vrijednosti od Δ jednako vjerojatne [82]. Širina ove simetrične raspodjele određena je termalnom energijom koja je dostupna na temperaturi staklišta. Budući da je ova energija za većinu materijala u staklastom stanju znatno veća od termalne energije dostupne na temperaturama ispod 1 K, smatra se da su niskotemperaturna svojstva osjetljiva samo na centar široke simetrične raspodjele, tako da se može pretpostaviti da je funkcija raspodjele energije asimetrije, $f(\Delta)$, konstantna [82, 85]. Na temperaturama znatno ispod T_g, pretpostavka statične asimetrične dvostruke potencijalne jame je opravdana, međutim približavanjem temperaturi staklišta strukturalna preuređenja će uzrokovati fluktuacije lokalnih potencijala u vremenu.

U literaturi autori su ovom problemu pristupili na različite načine, te postoji veliki broj različitih funkcija raspodjele karakterističnih parametara asimetrične potencijalne jame, koje su u nastavku opisane.

Standardni model kvantnomehaničkog tuneliranja u sistemima s dva energetska nivoa pretpostavlja da su Δ i λ međusobno neovisni uz jednoliku raspodjelu prema funkciji raspodjele [86]:

$$P(\Delta,\lambda)d\Delta d\lambda = \overline{P}d\Delta d\lambda \tag{2.48}$$

gdje je $\overline{P}$ konstanta koja ovisi o materijalu i koja je proporcionalna volumnoj koncentraciji tunelirajućih stanja i mora se odrediti eksperimentalno. Funkcija raspodjele (2.48), vrijedi za male vrijednosti od Δ i V, međutim ne može se proširiti na veće vrijednosti, budući da to dovodi do divergirajućeg integrala gustoće tunelirajućih stanja (tj. beskonačan broj tunelirajućih sistema po jedinici volumena uzorka), što nije fizikalno moguće. Iz tog razloga su u literaturi predloženi različiti oblici funkcija raspodjele koji su nastojali riješiti ovaj problem.

Za veliki broj polimera se dobila funkcija raspodjele visina barijera sljedećeg oblika [87]:

$$g(V) \propto V^{-\frac{1}{2}} \tag{2.49}$$

Također je predložena funkcija raspodjele oblika [88]:

$$g(V) = \sec h\left(\frac{V}{V_0}\right) \tag{2.50}$$

Iako se modelom tuneliranja čestice u potencijalu dvostruke asimetrične jame mogu opisati svojstva materijala u staklastom stanju na temperaturama ispod 1 K, na višim temperaturama dolazi do odstupanja od predviđanja ovog modela. Naime, na višim temperaturama tuneliranje gubi na važnosti i procesi termalno aktiviranih prijelaza preko barijere postaju dominantni. Stoga, s povećavanjem temperature, mora doći do kontinuiranog prijelaza iz kvantnog u klasično područje. Da bi se opisala svojstva na višim temperaturama, mnogi autori su pokušali proširiti ovaj model termalno aktiviranim procesima [35, 81-85]. Termalno aktivirani procesi uzimaju se u obzir uvođenjem dodatnih pretpostavki oblika funkcija raspodjele karakterističnih parametara asimetrične dvostruke potencijalne jame. S ovim proširenjima modela, mogla su se opisati neka od svojstva u staklastom stanju na temperaturama iznad 1K [35, 81-85].

Tako na primjer Gilroy i Phillips [82] su razvili model za termalno aktivirane strukturalne relaksacije zasnovan na potencijalu asimetrične dvostruke jame. U ovom modelu se pretpostavlja da $f(\Delta)$ ima konstantnu raspodjelu na temperaturama znatno ispod T_g, a za $g(V)$ je predložena funkcija raspodjele koja opada eksponencijalno s visinom barijere [82]:

$$g(V) = \frac{1}{V_0} e^{-\frac{V}{V_0}} \tag{2.51}$$

gdje je parametar V_0 karakteristična energija povezana s T_g. Međutim, pokazalo se da ovaj model ne može opisati sva eksperimentalno opažena svojstva na temperaturama iznad 150 K, gdje se ne može koristiti pretpostavka da je raspodjela energije asimetrije $f(\Delta)$ konstantna [81]. Naime, konstantna raspodjela energije asimetrije Δ, na visokim temperaturama dovodi do jako velikih vrijednosti Δ koje nisu fizikalne. Zbog toga su predložena dva oblika funkcije raspodjele $f(\Delta)$, Gaussova i eksponencijalna [81]:

$$f_G(\Delta) \propto e^{-\left(\frac{\Delta}{\Delta_G}\right)^2} \tag{2.52}$$

$$f_E(\Delta) \propto e^{-\frac{\Delta}{\Delta_E}} \tag{2.53}$$

Širine ovih raspodjela definirane su parametrima Δ_G i Δ_E. Na taj način, modelom asimetrične dvostruke potencijalne jame s promjenjivom raspodjelom $f_E(\Delta)$ i $f_G(\Delta)$, mogli

su se opisati eksperimentalni rezultati ultrazvučnih mjerenja u različitim materijalima u staklastom stanju do 300 K [81].

Iako je u literaturi predloženo nekoliko oblika funkcija raspodjele $f(\Delta)$, neki autori tvrde da se jednolika raspodjele energije asimetrije ne mora ograničiti na male vrijednosti od Δ. Naime, budući da je struktura u staklastom stanju zamrznuta na temperaturi stakliš̌ta, T_g, očekuje se jednolika raspodjela energije asimetrije sve do $k_B T_g$ [85]. Što se tiče visine barijere tunelirajućeg sistema, očekuje se njegova korelacija s odgovarajućim parametrom tuneliranja. Ako se potencijal dvostruke jame sastoji od dva dobro definirana harmonijska potencijala, visina barijere bit će proporcionalna s kvadratom njihove udaljenosti d, t.j. $V \propto d^2$ [83, 85]. Ako se pretpostavi da je masa tunelirajuće čestice konstantna, može se pokazati da je u prvoj aproksimaciji $\lambda = V / E_0$, gdje je E_0 energija osnovnog stanja harmonijskog oscilatora. U ovom slučaju jednolika raspodjela parametra λ dovodi do jednolike raspodjele visina barijere V [85]:

$$P(\Delta, V) = \frac{\overline{P}}{E_0} \tag{2.54}$$

Ova relacija vrijedi samo za velike vrijednosti parametra tuneliranja λ. Budući da se vrijednosti raspodjele visine barijera ne mogu proširiti do proizvoljno velikih vrijednosti od V, mora postojati njena gornja granica. Iz tog razloga, relacija (2.54) se mora za općeniti slučaj modificirati na sljedeći način [85]:

$$P(\Delta, V) = \frac{\overline{P}}{E_0} e^{-\frac{V^2}{2V_0^2}} \tag{2.55}$$

gdje je V_0 širina raspodjele. Za niske temperature ($T \leq 1$ K), gdje su od važnosti samo tunelirajući sistemi s malim vrijednostima parametara V i Δ_0, ova relacija poprima isti oblik kao i (2.48). Nadalje, određivanjem eksperimentalnih vrijednosti funkcije raspodjele visina barijera dobila se funkcija oblika [83]:

$$P(V) \propto V^{-\kappa} e^{-\frac{V^2}{2V_0^2}} \tag{2.56}$$

gdje je parametar V_0 širina raspodjele, a κ je eksperimentalno određen za silicijev dioksid u staklastom stanju i iznosi otprilike ¼. Također, na osnovu relacija (2.52) i (2.56) u literaturi su dodatno predložene sljedeće funkcije raspodjele [84]:

$$g(V) \propto \frac{1}{V_0}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\kappa} e^{-\frac{V^2}{2V_0^2}} \tag{2.57}$$

$$f(\Delta) \propto e^{-\frac{\Delta^2}{2\Delta_0^2}} \tag{2.58}$$

gdje su V_0 i Δ_0 karakteristične širine raspodjele povezane s T_g. U ovom slučaju je također određena vrijednost parametra $\kappa = 1/4$.

Odabir odgovarajuće funkcije raspodjele ključan je za određivanje različitih svojstava materijala u staklastom stanju. Relacije od (2.56) do (2.58) primijenjene su u okviru modela mekog potencijala, koji se koristi u ovom doktorskom radu za teorijsku analizu eksperimentalnih rezultata, čiji je teorijski opis dan u sljedećem poglavlju.

2.1.3. Model mekog potencijala

Smatra se da univerzalna anomalna svojstva u staklastom stanju nastaju kao posljedica niskofrekventnih modova koji su opaženi u staklastom stanju uz akustične fonone. Ovi dodatni modovi se obično nazivaju staklastim modovima, budući da ne postoje u kristalu, i dijele se na one koji odgovaraju sistemu dvostruke potencijalne jame i na one koji odgovaraju modovima bozonskog vrha. Kao što je opisano u prethodnom poglavlju, jedan dio sistema dvostruke potencijalne jame na niskim temperaturama formira tunelirajuće sisteme s dva energetska nivoa, a drugi dio tzv. relaksacijske sisteme, u kojima dolazi do termalno aktiviranih prijelaza preko barijere između dvije potencijalne jame. Univerzalna anomalna svojstva staklastog stanja na temperaturama ispod 1 K pripisuju se formiranju tunelirajućih sistema s dva energetska nivoa i dobro su opisana standardnim modelom, koji pretpostavlja tuneliranje u asimetričnoj dvostrukoj potencijalnoj jami. Međutim, na temperaturna iznad 1 K univerzalna svojstva staklastog stanja odstupaju od predviđanja standardnog modela s dva energetska nivoa, budući da relaksacija sistema s dva energetska nivoa više nije dominantno pod utjecajem fononski induciranog tuneliranja, već je pod utjecajem termalno aktiviranih prijelaza preko barijere. Međutim, ako se u obzir uzmu termalno aktivirani procesi u sistemima s dva energetska nivoa, kao što je opisano u prethodnom poglavlju, ovaj model i dalje ne može opisati sva eksperimentalno opažena svojstva materijala u staklastom stanju na temperaturama iznad 1 K. Zbog toga se javila potreba za razvijanjem teorije koja bi opisala svojstva krutina u staklastom stanju u širem temperaturnom području. Jedan od modela koji se pokazao uspješnim u opisivanju različitih svojstava u staklastom stanju na temperaturama

iznad nekoliko kelvina je tzv. model mekog potencijala [58, 89-96]. Ovaj model uzima u obzir procese tuneliranja i termalne aktivacije u sistemima s dva energetska nivoa. Također, pretpostavlja se da su univerzalna svojstva staklastog stanja na $T > 2-5$ K dodatno pod utjecajem modova bozonskog vrha, stoga ovaj model opisuje i lokalne kvaziharmonijske modove za koje se pretpostavlja da odgovaraju modovima bozonskog vrha. Iz tog razloga u analizi svih eksperimentalni rezultata opisanih u poglavlju 5.1, koristit će se upravo ovaj model.

U modelu mekog potencijala se pretpostavlja da u krutinama u staklastom stanju postoje lokalizirani meki modovi, gdje svaki meki mod uključuje pomake od otprilike 10 do 100 atoma [90]. Gibanje i-tog atoma koji sudjeluje u mekom modu s u smjeru j opisan je pomakom $u_{ij}^{s} \propto x_s$, gdje je x_s generalizirana koordinata mekog moda koja odgovara veličini pomaka onog atoma koji ima najveći pomak od ravnotežnog položaja. Anharmonijski Hamiltonijan mekog moda s dan je izrazom:

$$H_s = -\frac{\hbar^2}{2M_s}\frac{\partial^2}{\partial x_s^{\,2}} + V(x_s) \tag{2.59}$$

gdje je $M_s \approx N_s \overline{m}$ i odgovara efektivnoj masi promatranog mekog moda. Broj atoma u promatranom mekom modu označen je s N_s, a $\overline{m}$ je njihova srednja masa. Odgovarajući anharmonijski potencijal mekog moda dan je s [93]:

$$V(x_s) = E_0\left[\eta\left(\frac{x_s}{a}\right)^2 + \xi\left(\frac{x_s}{a}\right)^3 + \left(\frac{x_s}{a}\right)^4\right] \tag{2.60}$$

gdje je a karakteristična udaljenost reda veličine udaljenosti među atomima, a E_0 energija reda veličine energije vezanja molekula koje sačinjavaju staklasto stanje. Koeficijenti η i ξ su bezdimenzionalni parametri opisani funkcijom raspodjele $P(\eta,\xi) = P_0|\eta|/2$ za $|\eta|,|\xi| << 1$ [95], gdje je P_0 konstanta s dimenzijom koncentracije. Model mekog potencijala uključuje dva karakteristična parametra: mali bezdimenzionalni skalirajući parametar η_L i karakterističnu energiju W koji su povezani na sljedeći način [95]:

$$\eta_L = \left(\frac{\hbar^2}{2M_s a^2 E_0}\right)^{1/3} \tag{2.61}$$

$$W = E_0 \eta_L^{\,2} \tag{2.62}$$

Energija W je razlika u energiji između osnovnog i prvog pobuđenog stanja u potencijalu (2.60) za $\eta = \xi = 0$, s vrijednošću od otprilike nekoliko kelvina, koja odgovara energiji prijelaza između mekih modova koji formiraju sisteme s dva energetska nivoa i onih koji formiraju kvaziharmonijske modove bozonskog vrha [89]. Oblik potencijala (2.60) ovisi o vrijednostima parametra η i ξ, te može imati oblik jedne ili dvije potencijalne jame.

Meki modovi s jednom potencijalnom jamom se dobivaju za $\eta > 0$ i $\eta > 9\xi^2/32$ [90]. Za $1 >> \eta >> \eta_L$ i $\xi << 4\sqrt{2\eta}/3$ [90] ova pobuđenja su gotovo harmonijska s odgovarajućom frekvencijom [93]:

$$\omega_s(\eta,\xi) = \omega_s(\eta) = \frac{2W}{\hbar}\sqrt{\frac{\eta}{\eta_L}} \tag{2.63}$$

Ovi kvaziharmonijski modovi odgovaraju modovima bozonskog vrha s gustoćom stanja koja za $\omega_s >> W/\hbar$ zadovoljava [90]:

$$g_b(\omega_s) = \frac{1}{6\sqrt{2}}\frac{P_0\eta_L^{5/2}}{W}\left(\frac{\hbar\omega_s}{W}\right)^4 \propto {\omega_s}^4 \tag{2.64}$$

U usporedbi s Debyeovim modelom, gdje je gustoća stanja proporcionalna kvadratu frekvencije (2.35), ovdje se opaža $g_b \propto {\omega_s}^4$ ovisnost. Nagli rast gustoće mekih lokaliziranih vibracijskih stanja je važna univerzalna značajka krutina u staklastom stanju. Na ovaj način se objašnjava povećanje toplinskog kapaciteta na temperaturama od nekoliko kelvina i višak gustoće mekih vibracijskih stanja opaženih u eksperimentima neutronskih raspršenja. Gustoća stanja (2.64) vrijedi sve do granične frekvencije ω_b koja odgovara energiji $E_b = \hbar\omega_b$, gdje modovi bozonskog vrha imaju najveći doprinos u spektrima raspršenja [94]. Za područje frekvencija modova bozonskog vrha $0 < \omega_s < \omega_b$, gustoća stanja može se definirati kao [90]:

$$g_b(\omega_s) = \frac{16\sqrt{2}}{3}\frac{P_0}{\hbar}\frac{{\omega_s}^4}{{\omega_b}^5} \tag{2.65}$$

Analogno kvantizaciji fonona (2.20), koordinata mekog moda za kvaziharmonijski mod bozonskog vrha može se aproksimirati [92]:

$$x_s = \sqrt{\frac{\hbar}{2M_s\omega_s}}\left(b_s + b_s^+\right) \tag{2.66}$$

gdje su b_s i b_s^+ operatori stvaranja i poništavanja modova bozonskog vrha.

Meki modovi s dvostrukom potencijalnom jamom se dobivaju za $\eta < 0$ i $\eta < 9\xi^2/32$. Kada je $|\xi|/\sqrt{\eta_L} < \eta_L/|\eta|$ i $|\eta| > 3\eta_L$ [95], tada dva najniža nivoa u potencijalu (2.60) formiraju tunelirajuće sisteme s dva energetska nivoa s razlikom u energiji $E = \sqrt{{\Delta_0}^2 + \Delta^2}$. U modelu mekog potencijala, energija tuneliranja Δ_0 i energija asimetrije Δ su određeni na sljedeći način [90, 94, 95]:

$$\Delta_0 = We^{-\frac{\sqrt{2}}{3}\left(\frac{|\eta|}{\eta_L}\right)^{3/2}} \tag{2.67}$$

$$\Delta = \frac{W}{\sqrt{2}}\frac{|\xi|}{\sqrt{\eta_L}}\left(\frac{|\eta|}{\eta_L}\right)^{3/2} \tag{2.68}$$

Visina barijere V između dva minimuma u potencijalu dvostruke jame (2.60) za $\Delta << V$ ovisi samo o parametru $|\eta|$ [89, 93, 95]:

$$V = \frac{W}{4}\left(\frac{\eta}{\eta_L}\right)^2 \tag{2.69}$$

Udaljenost između potencijalnih jama tada je dana sljedećim izrazom [89]:

$$d = 2a\sqrt{\frac{9\xi^2}{64} - \frac{\eta}{2}} \approx a\sqrt{2|\eta|} \tag{2.70}$$

Ako se koriste pseudo-spin operatori u bazi sistema s dva energetska nivoa, operator koordinate sistema s dva energetska nivoa se može izraziti kao [3]:

$$x_s = -\frac{d}{2}\left(\sqrt{1-\left(\frac{\Delta_0}{E}\right)^2}\sigma_z + \sqrt{\left(\frac{\Delta_0}{E}\right)^2}\sigma_x\right) \tag{2.71}$$

gdje su σ_x i σ_z Paulijeve matrice, d udaljenost između minimuma, Δ_0 energija tuneliranja, a E energija između dva energetska stanja. U modelu mekog potencijala funkcija raspodjele parametara E i $p = (\Delta_0/E)^2$ dana je s [94]:

$$F(E,p) = \left(\frac{2}{9}\right)^{1/3}\frac{P_0\eta_L^{5/2}}{W}\frac{1}{p\sqrt{1-p}}\left[\ln\left(\frac{W}{E\sqrt{p}}\right)\right]^{-2/3} \tag{2.72}$$

Ovaj oblik funkcije raspodjele razlikuje se od odgovarajućeg izraza u standardnom modelu s dva energetska nivoa samo za logaritamski faktor. Ako se uzme u obzir pretpostavka modela mekog potencijala da je $0 < \Delta_0 < E$ i dodatni uvjet da bi došlo do formiranja sistema s dva

energetska nivoa $0 < \Delta \leq W$, tada se područje parametara za sistem s dva energetska nivoa može aproksimirati kao $0 < p < 1$ i $0 < E < W$.

Ako je $\Delta > W$, tada se ne formiraju tunelirajući sistemi s dva energetska nivoa, već tzv. relaksacijski sistemi [94]. Naime, sistem s dva energetska nivoa ponaša se kao relaksacijski sistem na temperaturama $T > W/k_B$, gdje su prijelazi barijere putem procesa klasične termalne aktivacije dominantni relaksacijski mehanizmi. Relaksacijski sistem odgovara mekom modu s potencijalom (2.60) asimetrične dvostruke jame koji je određen energijom asimetrije Δ, visinom barijere $V \geq \Delta/2$ i udaljenošću između dva minimuma, d. Funkcija raspodjele ovih pobuđenja dana je s [94]:

$$P(E,V) = \frac{P_0 \eta_L^{5/2}}{W^{5/4} V^{3/4}} \tag{2.73}$$

Ako se definira parametar energije $V_0 = W\eta_L^{-2}(d/2a)^4$, tada se može pokazati da je visina barijere u potencijalu dvostruke jame (2.60) dana izrazom [3]:

$$V(V_0,\Delta) = V_0\left(1 + \frac{2\Delta^2}{\Delta_C{}^2} - \frac{\Delta^4}{3\Delta_C{}^4}\right) \tag{2.74}$$

gdje je $\Delta_C = 16V_0/3$ granična energija asimetrija za koju je $V_0 = \Delta/2$. Područje parametara relaksacijskih sistema definirano je s $V_0 > 0$ i $-\Delta_C < \Delta < \Delta_C$. Funkcija raspodjele ovih parametara dana je izrazom [3]:

$$P(V_0,\Delta) = \frac{P_0 \eta_L^{5/2}}{2W^{5/4} V_0^{3/4}}\left(1 - \frac{\Delta^2}{\Delta_C{}^2}\right) \tag{2.75}$$

Relacija (2.75) bit će važna u simulaciji eksperimentalnih podataka opisani u poglavlju 5.

2.2. Spin – rešetka relaksacija spina elektrona na niskim temperaturama

2.2.1. Spinski Hamiltonijan

EPR spektroskopija je metoda koja omogućava proučavanje nesparenih elektrona u materijalima pod utjecajem različitih elektromagnetskih interakcija. Elektron je čestica koja ima svojstvo spina, S, s kojim je povezan njegov magnetski moment $\vec{\mu}_S$ na sljedeći način:

$$\vec{\mu}_S = -g_e \mu_B \vec{S} \tag{2.76}$$

gdje je $g_e \approx 2{,}0023193$ skalarni Landéov g-faktor slobodnog elektrona, $\vec{S}$ je operator spina, a Bohrov magneton je određen sljedećom relacijom:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \tag{2.77}$$

gdje je e naboj elektrona, a m_e masa elektrona.

Na sličan način se definira i spin jezgre, I, s pridruženim nuklearnim magnetskim momentom, $\vec{\mu}_n$, analognog izraza:

$$\vec{\mu}_n = g_n \mu_N \vec{I} \tag{2.78}$$

gdje je g_n konstanta proporcionalnosti, $\vec{I}$ operator spina jezgre, a nuklearni magneton je dan relacijom:

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \tag{2.79}$$

gdje je m_p masa protona.

U vanjskom magnetskom polju $\vec{B}_0$, dolazi do međudjelovanja magnetskog polja i magnetskog momenta nesparenih elektrona, i na taj način dolazi do kvantizacije spinskog sustava na način dan Zeemanovim Hamiltonijanom:

$$H_{EZ} = -\vec{\mu}_S \vec{B}_0 \tag{2.80}$$

EPR eksperimenti se provode na materijalu koji sadrži veliki broj spinova elektrona. Tako na primjer, za slučaj N istovrsnih spinova, koji međusobno ne međudjeluju, magnetizacija promatranog sustava izražena je preko očekivanih vrijednosti magnetskih momenata:

$$\vec{M}_0 = N\langle\vec{\mu}\rangle \tag{2.81}$$

EPR spektar analizira se u kontekstu specifičnih interakcija koje daju bitan doprinos. Spinski Hamiltonijan općenitog sustava može se aproksimirati sljedećim izrazom:

$$\begin{aligned} H_S = &\sum_i \left[H_{EZ}\left(\vec{B}_0, \vec{S}_i\right) + H_{ZFS}\left(\vec{S}_i\right)\right] + \sum_k \left[H_{NZ}\left(\vec{B}_0, \vec{I}_k\right) + H_{NQ}\left(\vec{I}_k\right)\right] + \\ &\sum_{i,k} H_{HF}\left(\vec{S}_i, \vec{I}_k\right) + \sum_{k \neq l} H_{NN}\left(\vec{I}_k, \vec{I}_l\right) + \sum_{i \neq j} H_{EE}\left(\vec{S}_i, \vec{S}_j\right) \end{aligned} \tag{2.82}$$

Članovi u jednadžbi (2.82) opisuju sljedeće interakcije: elektronsku Zeemanova interakciju, H_{EZ}, cijepanje u nultom polju (engl. zero-field splitting), H_{ZFS}, nuklearnu Zeemanovu interakciju, H_{NZ}, nuklearnu kvadrupolnu interakciju, H_{NQ}, hiperfinu interakciju, H_{HF}, spin-

spin interakciju između različitih nuklearnih spinova, H_{NN}, i interakciju elektronskih spinova, H_{EE}.

2.2.1.1. Elektronska Zeemanova interakcija i utjecaj spin-staza vezanja

Interakcija elektrona s vanjskim statičkim magnetskim poljem uključuje interakciju spinskog magnetskog dipolnog momenta i orbitalnog angularnog momenta nesparenog elektrona s vanjskim magnetskim poljem:

$$H_{EZ} = \mu_B \hbar^{-1} \vec{B}_0{}^T \left(\vec{L} + g_e \vec{S} \right) \tag{2.83}$$

gdje je $\vec{L}$ operator orbitalnog angularnog momenta. Ova interakcija je dodatno modificirana vezanjem spina elektrona i orbitalnog angularnog momenta što dovodi do dodatnog Hamiltonijana spin-staza vezanja:

$$H_{LS} = \lambda \vec{L} \vec{S} \tag{2.84}$$

gdje je λ konstanta spin-staza vezanja. Obično se λ smatra dovoljno malom da ju se može promatrati kao smetnju. U ovom slučaju drugi red računa smetnje daje efektivni elektronski Hamiltonijan:

$$H_{EZ} = \mu_B \hbar^{-1} \vec{B}_0{}^T \left(g_e \mathbf{I} + 2\lambda \mathbf{\Lambda} \right) \vec{S} + \hbar^{-1} \lambda^2 \vec{S}^T \mathbf{\Lambda} \vec{S} \tag{2.85}$$

U jednadžbi (2.85) simetrični tenzor $\mathbf{\Lambda}$ opisuje spin-staza vezanje i njegovi elementi se mogu odrediti na sljedeći način:

$$\Lambda_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{\left\langle \psi_0 \middle| L_i \middle| \psi_n \right\rangle \left\langle \psi_n \middle| L_j \middle| \psi_0 \right\rangle}{E_0 - E_n} \tag{2.86}$$

gdje je ψ_0 valna funkcija nedegeneriranog osnovnog stanje s energijom E_0, a ψ_n je valna funkcija n-tog pobuđenog stanja s energijom E_n.

Prvi član u jednadžbi (2.85) odnosi se na Zeemanovu interakciju i može se izraziti na sljedeći način:

$$H_{EZ} = \mu_B \hbar^{-1} \vec{B}_0{}^T \mathbf{g} \vec{S} \tag{2.87}$$

Za slobodni elektron, Zeemanova interakcija je izotropna sa skalarnim Landéovim faktorom slobodnog elektrona $g = g_e = 2{,}0023193$. Za bilo koji elektron koji je vezan u molekulskoj strukturi, g je anizotropan i odstupa od vrijednosti g_e, te je određen tenzorom $\mathbf{g}$ ranga 3:

$$\mathbf{g} = g_e\mathbf{I} + 2\lambda\mathbf{\Lambda} \tag{2.88}$$

gdje je $\mathbf{I}$ jedinična matrica. Odstupanje g-faktora od vrijednosti za slobodni elektron ovisi o prirodi i simetriji spinskih orbitala nesparenih elektrona i o veličini spin-staza interakcije te se može odrediti eksperimentalno. Kao što se vidi iz jednadžbe (2.86) i (2.88), što je manja razlika u energiji između osnovnog i pobuđenog stanja i što je veće spin-staza vezanje, to je veće i odstupanje g-faktora od vrijednosti g_e. U sustavu glavnih osi g-tenzor se može izraziti kao:

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{pmatrix} = g_e\mathbf{I} + \Delta\mathbf{g} = g_e\mathbf{I} + \begin{pmatrix} \Delta g_1 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta g_2 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta g_3 \end{pmatrix} \tag{2.89}$$

gdje je $\Delta g = g - g_e$. Svojstva materijala se određuju upravo iz razumijevanja Δg, odnosno odstupanja parametara spinskog Hamiltonijana elektrona, od vrijednosti za slobodni elektron.

2.2.1.2. Cijepanje u nultom polju

Postoje sustavi s polucjelobrojnim vrijednostima spina, kao što je sustav koji se proučava u ovom doktorskom radu, tzv. Kramerovi sustavi, i sustavi s cjelobrojnim spinom, koji se nazivaju ne-Kramerovi sustavi. Za prve sustave Hamiltonijan cijepanja u nultom polju nije potrebno uzimati u obzir, dok za druge sustave Hamiltonijan interakcije se izražava na sljedeći način:

$$H_{ZFS}\left(\vec{S}\right) = \vec{S}^T\mathbf{D}\vec{S} \tag{2.90}$$

gdje je $\mathbf{D}$ simetrični tenzor cijepanja u nultom polju, čiji trag iščezava:

$$\mathbf{D} = \hbar^{-1}\lambda^2(\Lambda - \frac{1}{3}tr\{\Lambda\}\mathrm{I}_{3\times 3}) \tag{2.91}$$

U sustavu glavnih osi tenzora $\mathbf{D}$ jednadžba (2.90) poprima sljedeći oblik:

$$H_{ZFS}\left(\vec{S}\right) = D_x S_x{}^2 + D_y S_y{}^2 + D_z S_z{}^2 = D\left[S_Z{}^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + E\left(S_x{}^2 - S_y{}^2\right) \tag{2.92}$$

gdje je

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -D/3 + E & 0 & 0 \\ 0 & -D/3 - E & 0 \\ 0 & 0 & 2D/3 \end{pmatrix} \tag{2.93}$$

U pravilu, sustav glavnih osi tenzora **D** definiran je na način da odgovarajuće vlastite funkcije ispunjavaju sljedeće uvijete: $|D_x| \le |D_y| \le |D_Z|$. Skalarni parametri D i E izračunavaju se pomoću vlastitih funkcija: $D = 3D_z/2$ i $E = (D_x - D_y)/2$.

2.2.1.3. Nuklearna Zeemanova interakcija

Interakcija magnetskog dipolnog momenta nuklearnog spina s vanjskim statičkim magnetskim poljem opisuje se nuklearnom Zeemanovom interakcijom:

$$H_{NZ}(\vec{B}_0, \vec{I}) = -\vec{B}_0{}^T \vec{\mu}_n = \mu_N \hbar^{-1} \vec{B}_0{}^T g_n \vec{I} \tag{2.94}$$

gdje je g_n određen matricom oblika $g_n = g_n(\mathbf{I} - \sigma)$, a σ je tenzor kemijskog zasjenjenja. U EPR spektroskopiji, tenzor kemijskog zasjenjenja je zanemariv i nuklearni g_n faktor se smatra izotropnim.

Nuklearna Zeemanova interakcija nema veliki utjecaja na EPR spektre snimane primjenom metode elektronske paramagnetske rezonancije kontinuiranog vala budući da je ova interakcija znatno manja od elektronske Zeemanove interakcije. Za proton nuklearna Zeemanova interakcija je 658 puta manja od elektronske Zeemanove interakcije, a za sve druge jezgre ova interakcija je još manja. Njezini doprinos se obično odnosi na pomake rezonantnih polja, koji se mogu opaziti samo u slučaju kada je nuklearna Zeemanova interakcija istog reda veličine kao hiperfina interakcija.

Za dani nuklearni spinski kvantni broj I opaža se cijepanje u $(2I+1)$ energetskih nivoa, gdje je svaki energetski nivo određen s nuklearnim magnetskim kvantnim brojem $m_I = I, I-1, \ldots, -I$.

2.2.1.4. Nuklearna kvadrupolna interakcija

Jezgre s nuklearnim spinom $I > 1/2$ karakterizira asimetrična raspodjela nukleona, tj. nesferična raspodjela električnog naboja, što uzrokuje nuklearni električni kvadrupolni moment jezgre, Q. Ova interakcija je opisana Hamiltonijanom:

$$H_{NQ}(\vec{I}) = \vec{I}^T \mathbf{P} \vec{I} \tag{2.95}$$

gdje je **P** nuklearni kvadrupolni tenzor kojemu trag iščezava. U sustavu glavnih osi tenzora **P** jednadžba (2.95) se može napisati kao:

$$H_{NQ}\left(\vec{I}\right) = P_x I_x{}^2 + P_y I_y{}^2 + P_z I_z{}^2 \\ = \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)\hbar}\left[3I_z{}^2 - \vec{I}^T\vec{I} + \eta\left(I_x{}^2 - I_y{}^2\right)\right] \tag{2.96}$$

gdje je nuklearni kvadrupolni tenzor određen izrazom:

$$\mathbf{P} = \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)\hbar}\begin{pmatrix} P_x & 0 & 0 \\ 0 & P_y & 0 \\ 0 & 0 & P_z \end{pmatrix} = \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)\hbar}\begin{pmatrix} -(1-\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -(1+\eta) & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \tag{2.97}$$

U jednadžbi (2.97) e je elementarni naboj, eq je iznos gradijenta električnog polja u blizini jezgre, a Q je kvadrupolni moment jezgre. Parametar asimetrije $\eta = P_x - P_y / P_z$, uz $|P_z| > |P_y| > |P_x|$ i $0 < \eta < 1$, opisuje odstupanje gradijenta polja od aksijalne simetrije. Najveća vrijednost kvadrupolnog tenzora je određena izrazom $P_z = e^2 qQ / 2I(2I-1)\hbar$. U EPR spektru, nuklearna kvadrupolna interakcija očituje se pomakom dozvoljenih rezonantnih linija i pojavom zabranjenih prijelaza. Obje pojave predstavljaju male doprinose drugog reda, koje je teško razlučiti na EPR spektrima snimanim tehnikom kontinuiranog vala na frekvenciji od 9,5 GHz. Međutim, napredne impulsne tehnike (tzv. ENDOR i ESEEM) mogu detektirati takav utjecaj jezgara u okolini paramagnetskog centra.

2.2.1.5. Hiperfina interakcija

Interakcija između spinova elektrona i spinova jezgri poznata je pod nazivom hiperfina interakcija (HF) i jedna je od najvažnijih izvora informacija u EPR spektroskopiji. Hamiltonijan hiperfine interakcije određen je oblikom:

$$H_{HF}\left(\vec{S},\vec{I}\right) = \vec{S}^T \mathbf{A}\vec{I} \tag{2.98}$$

U jednadžba (2.98) **A** označava tenzor hiperfinog cijepanja ranga tri, te se može izraziti kao zbroj izotropne Fermijeve kontaktne interakcije, H_F, i dipolarne interakcije između elektrona i jezgre, H_{DD}:

$$H_{HF}\left(\vec{S},\vec{I}\right) = H_F + H_{DD} \tag{2.99}$$

Fermijeva kontaktna interakcija daje doprinos ukoliko postoji konačna vjerojatnost da se elektron nađe u jezgri ($\vec{r} = 0$) i određena je Hamiltonijanom:

$$H_F = a_{iso}\vec{S}^T\vec{I} \tag{2.100}$$

gdje je a_{iso} konstanta izotropnog hiperfinog vezanja:

$$a_{iso} = \frac{2}{3}\frac{\mu_0}{\hbar} g_e \mu_B g_n \mu_N \left|\psi_0(\vec{r}=0)\right|^2 \tag{2.101}$$

a $\left|\psi_0(\vec{r}=0)\right|^2$ je gustoća vjerojatnosti nalaženja elektrona u jezgri.

Interakcija između elektronskog i nuklearnog dipola uzrokuje anizotropnu komponentu hiperfinog vezanja. Ta dipol-dipol interakcija je opisana elektron-jezgra dipol-dipol interakcijom:

$$H_{DD} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_e \mu_B g_n \mu_N \left[3\frac{\left(\vec{S}^T\vec{r}\right)\left(\vec{I}^T\vec{r}\right)}{r^5} - \frac{\vec{S}^T\vec{I}}{r^3} \right] \tag{2.102}$$

gdje je $\vec{r}$ vektor udaljenosti između spinova elektrona i jezgre, a $\mu_0 = 4\pi\cdot 10^{-7}$ T m A^{-1} je magnetska permeabilnost vakuuma. Budući da je nespareni elektron delokaliziran u svojoj orbitali, članovi koji doprinose dipolarnoj hiperfinoj interakciji se moraju usrednjiti preko prostorne elektronske funkcije raspodjele:

$$H_{DD} = \vec{S}^T\mathbf{T}\vec{I} \tag{2.103}$$

pri čemu je:

$$T_{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_e \mu_B g_n \mu_N \left\langle \psi_0 \left| \frac{3r_i r_j}{r^5} - \frac{\delta_{ij}}{r^3} \right| \psi_0 \right\rangle \tag{2.104}$$

gdje je ψ_0 valna funkcija osnovnog stanja. Dipolarna hiperfina interakcija, u sustavu glavnih osi često se pretpostavlja oblika:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} -T & 0 & 0 \\ 0 & -T & 0 \\ 0 & 0 & 2T \end{pmatrix} \tag{2.105}$$

2.2.1.6. Međudjelovanje više spinova u sustavu

U slučaju kada postoji više spinova u sustavu, bilo elektronskih ili nuklearnih, tada je moguće da oni dipolarno međudjeluju, analogno jednadžbi (2.102). Interakcija nuklearnih spinova I_i i I_j može se opisati s dva doprinosa, direktnom dipol-dipol interakcijom kroz prostor i interakcijom spinova duž kemijske veze:

$$H_{NN}\left(\vec{I}_k,\vec{I}_l\right)=\vec{I}_i^{\,T}\mathbf{d}_{ij}\vec{I}_j+\mathbf{J}_{ij}\vec{I}_i^{\,T}\vec{I}_j \tag{2.106}$$

gdje je $\mathbf{d}_{ij}$ tenzor nuklearnog dipolarnog vezanja, a $\mathbf{J}_{ij}$ tenzor sprege spinova duž kemijske veze. Veličina ovog član nije veća od 100 kHz i ne može se razlučiti u većini EPR eksperimenata, zbog čega se obično zanemaruje u EPR spektroskopiji. Njezin doprinos se često odnosi na nehomogeno proširene linije.

U slučaju elektronskog sustava, spinovi elektrona međudjeluju dipolarnom interakcijom i interakcijom Heisenbergove izmjene:

$$H_{EE}=\vec{S}_i^{\,T}\mathbf{D}_{ij}\vec{S}+\vec{S}_i^{\,T}\mathbf{J}_{ij}\vec{S} \tag{2.107}$$

gdje je $\mathbf{D}_{ij}$ tenzor dipolarnog vezanja, a $\mathbf{J}_{ij}$ tenzor Heisenbergove izmjene. Posljednji član u (2.107) treba uzeti u obzir u slučaju velike koncentracije paramagnetskih centara u uzorku.

2.2.1.7. Sistem S=1/2 i I=1/2

U ovom doktorskom radu razmatrani su sustavi polucjelobrojnog spina ($S=1/2$) u interakciji s protonima matrice krute trehaloze ($I=1/2$), te je efektivni spinski Hamiltonijan dan izrazom:

$$H_S=H_{EZ}+H_{NZ}+H_{HF}=\mu_B\hbar^{-1}\vec{B}_0^{\,T}g\vec{S}+\mu_N\hbar^{-1}\vec{B}_0^{\,T}g_n\vec{I}+\vec{S}^{\,T}A\vec{I} \tag{2.108}$$

2.2.2. Spin-rešetka relaksacija spina elektrona

Promatramo svojstva spinskog sistema definiranog spinom $S=1/2$. U vanjskom magnetskom polju $\vec{B}_0$ spinski sustav je kvantiziran u smislu postojanja dva energetska nivoa čija su vlastita stanja $|\alpha\rangle$ i $|\beta\rangle$. Ako promatramo makroskopski uzorak koji sadrži N spinova, tada će naseljenost nižeg energetskog nivoa biti N_α, a višeg N_β. Prema Boltzmannovom zakonu omjer naseljenosti energetskih nivoa jednak je:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta}=e^{\Delta E/k_BT_S} \tag{2.109}$$

gdje je $\Delta E = E_\beta - E_\alpha$, a T_S je temperatura spinskog sistema. U termodinamičkoj ravnoteži ${N_\alpha}^0$ spinova je u nižem energetskom stanju, a ${N_\beta}^0$ u višem energetskom stanju, gdje je ${N_\alpha}^0 > {N_\beta}^0$:

$$\frac{{N_\alpha}^0}{{N_\beta}^0} = e^{\Delta E / k_B T_O} \tag{2.110}$$

a T_O je temperatura okoline. Uvjet termodinamičke ravnoteže je $T_S = T_O$.

Mogući su sljedeći prijelazi između tih stanja u spinskom sustavu: (i) prijelaz iz nižeg u više energetsko stanje koji odgovara apsorpciji kvanta energije, (ii) prijelaz iz višeg u niže energetsko stanje koji odgovara emisiji kvanta energije i (iii) spontana emisija iz višeg u niže energetsko stanje koja se na skali EPR eksperimenta može zanemariti [97]. Vjerojatnosti prijelaza za apsorpciju i stimuliranu emisiju su jednake, međutim ako je $N_\alpha > N_\beta$, do rezultante apsorpcije dolazi zbog većeg broja prijelaza iz nižeg u više energetsko stanje, u odnosu na prijelaze iz višeg u niže energetsko stanje, kada se induciraju prijelazi u spinskom sustavu u više pobuđeno stanje. Ako se s $P_{\alpha\beta}$ i $P_{\beta\alpha}$ označe vjerojatnosti u jedinici vremena za stimuliranu apsorpciju i emisiju, tada je brzina promjene naseljenosti u $|\alpha\rangle$ i $|\beta\rangle$ stanju dana izrazom [97]:

$$-\frac{dN_\alpha}{dt} = \frac{dN_\beta}{dt} = P_{\alpha\beta} N_\alpha - P_{\beta\alpha} N_\beta = P\left(N_\alpha - N_\beta\right) \tag{2.111}$$

Ako se jednadžba (2.111) izrazi pomoću razlike u naseljenostima $n = N_\alpha - N_\beta$ i ukupnog broja spinova $N = N_\alpha + N_\beta$ slijedi:

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn \tag{2.112}$$

Rješavanjem ove jednadžbe dobiva se:

$$n = n(t=0) \cdot e^{-2Pt} \tag{2.113}$$

gdje je $n(t=0)$ razlika u naseljenostima u trenutku $t = 0$. Iz ove jednadžbe se vidi da će razlika u naseljenosti n opadati eksponencijalno i da će u jednom trenutku naseljenosti stanja postati jednake. U tom trenutku temperatura spinskog sustava, koja je definirana jednadžbom (2.109), postat će beskonačna i spinski sistem više nije u termodinamičkoj ravnoteži s okolinom. Ta pojava se naziva zasićenje. Ako postoji termalni kontakt između spinskog

sistema i njegove okoline, spinski sistem se hladi i nakon nekog vremena uspostavlja termodinamičku ravnotežu sa svojom okolinom $(T_S = T_O)$. Ovaj proces se naziva spin-rešetka relaksacija. Brzina uspostavljanja termalne ravnoteže ovisi o toplinskom kapacitetu spinskog sistema i njegove okoline, ali također i o brzini kojom se energija može prenijeti s jednog sustava na drugi. Ako okolina ima toplinski kapacitet koji je znatno veći od toplinskog kapaciteta spinskog sistema, brzina uspostavljanja toplinske ravnoteže bit će određena samo s toplinskim kapacitetom sistema i brzinom prijelaza energije [97].

Osnovna je značajka spin-rešetka relaksacije da vjerojatnosti prijelaza između dva energetska stanja više nisu jednake. Ako su $W_{\alpha\beta}$ i $W_{\beta\alpha}$ vjerojatnost prijelaza u jedinici vremena iz nižeg u više stanje i obrnuto, tada se analogno jednadžbi (2.111) dobiva:

$$-\frac{dN_\alpha}{dt} = \frac{dN_\beta}{dt} = W_{\alpha\beta}N_\alpha - W_{\beta\alpha}N_\beta \tag{2.114}$$

Ako je spinski sistem u termalnoj ravnoteži s okolinom, tada je $-dN_\alpha / dt = dN_\beta / dt = 0$ i naseljenost ova dva stanja imat će svoje ravnotežne vrijednosti $N_\alpha{}^0$ i $N_\beta{}^0$, čiji je omjer određen iz jednadžbe (2.109):

$$\frac{N_\alpha{}^0}{N_\beta{}^0} = \frac{W_{\beta\alpha}}{W_{\alpha\beta}} \tag{2.115}$$

Poznato je da su u termalnoj ravnoteži naseljenosti $N_\alpha{}^0$ i $N_\beta{}^0$ određene Boltzmannovom raspodjelom (2.110) iz čega slijedi da i omjer vjerojatnosti prijelaza $W_{\alpha\beta}$ i $W_{\beta\alpha}$ mora također zadovoljavati Boltzmannovu raspodjelu. Ako sada promatramo slučaj kada spinski sistem nije u toplinskoj ravnoteži s okolinom, tada iz jednadžbe (2.114) slijedi:

$$\frac{d(N_\alpha - N_\beta)}{dt} = -2(W_{\alpha\beta}N_\alpha - W_{\beta\alpha}N_\beta) \tag{2.116}$$

Uz pretpostavku da je ukupan broj spinova u sistemu konstantan i jednak $N = N_\alpha + N_\beta = N_\alpha{}^0 + N_\beta{}^0$ i ako N_α i N_β izrazimo pomoću N i $n = N_\alpha - N_\beta$ tada jednadžbu (2.116) možemo napisati u sljedećem obliku:

$$\frac{dn}{dt} = (W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta})\left(N\frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}} - n\right) \tag{2.117}$$

Iz jednadžbe (2.110) može se pokazati da je:

$$N\frac{W_{\beta\alpha}-W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha}+W_{\alpha\beta}}=N_{\alpha}{}^{0}-N_{\beta}{}^{0}=n_0 \tag{2.118}$$

Jednadžba (2.117) može se tada dodatno pojednostaviti:

$$\frac{dn}{dt}=(n_0-n)(W_{\beta\alpha}+W_{\alpha\beta}) \tag{2.119}$$

gdje je n_0 razlika u naseljenosti energetskih nivoa u termodinamičkoj ravnoteži. Rješenje diferencijalne jednadžbe (2.119) je:

$$n(t)=n_0+\left[n(t=0)-n_0\right]\,e^{-t/T_1} \tag{2.120}$$

Iz ove relacije se vidi da se $n(t)$ mijenja eksponencijalno od vrijednosti $n(t=0)$ prema vrijednosti od n_0 s konstantom brzine $1/T_1$. Relaksacijsko vrijeme spinskog sistema, T_1, je spin-rešetka relaksacijsko vrijeme i određeno je izrazom:

$$\frac{1}{T_1}=W_{\beta\alpha}+W_{\alpha\beta} \tag{2.121}$$

U svojoj osnovi T_1 sadrži sve mehanizme koji omogućavaju prijenos energije sa spinskog sustava na sve druge stupnjeve slobode prisutne u sustavu, npr. zagrijavanje, vibracije okoline itd.. Ako se kombiniraju jednadžbe (2.112) i (2.119), može se vidjeti da su dva procesa u kompeticiji: induciranje prijelaza u smislu izjednačavanja spinske naseljenosti nivoa i spin-rešetka relaksacija zbog koje se realizira Boltzmannova termodinamička ravnotežna raspodjela naseljenosti u spinskom sustavu:

$$\frac{dn}{dt}=\frac{n_0}{T_1}-\left(\frac{1}{T_1}-2P\right)n \tag{2.122}$$

U stanju termodinamičke ravnoteže $dn/dt=0$, iz čega slijedi:

$$\frac{n}{n_0}=\frac{1}{1+2PT_1} \tag{2.123}$$

Ukoliko prvi proces nadvlada doći će do zasićenja sustava, tj. EPR signal se više neće moći detektirati.

U ovoj doktorskoj disertaciji se opisuje spinski sustav u magnetskom polju u kontaktu s rešetkom Hamiltonijanom sljedećeg izraza:

$$H=H_0+H_{\text{int}} \tag{2.124}$$

U ovoj relaciji H_0 opisuje produktno stanje izgrađeno od spinskih i fononskih vlastitih stanja u odsutnosti interakcije između njih :

$$H_0 = H_S + H_{ph} \tag{2.125}$$

gdje je H_S statički spinski Hamiltonijan, a H_{ph} je Hamiltonijan rešetke. Hamiltonijan interakcije, H_{int}, određuje prijenos energije sa spinskog sustava na rešetku. Ukoliko se H_{int} može promatrati kao malu smetnju u Hamiltonijanu H, tada se vjerojatnosti prijelaza u jedinici vremena između dva vlastita stanja $|\alpha\rangle$ i $|\beta\rangle$ mogu izračunati koristeći Fermijevo zlatno pravilo [97]:

$$W_{\alpha\beta} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{n'}\left|\langle\beta, n'|H_{\text{int}}|\alpha, n\rangle\right|^2 \delta\left(\hbar\omega - \left(E_\beta - E_\alpha\right)\right) \tag{2.126}$$

$$W_{\beta\alpha} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{n'}\left|\langle\alpha, n'|H_{\text{int}}|\beta, n\rangle\right|^2 \delta\left(\hbar\omega + \left(E_\alpha - E_\beta\right)\right) \tag{2.127}$$

gdje n i n' označavaju fononska stanja, a $\hbar\omega$ je energija fonona koja uzrokuje prijelaze u spinskom sustavu. Sumacija ide po svim fononskim stanjima.

Relaksacijski proces uključuje emisiju ili apsorpciju kvanta energije od strane spinskog sustava. Ovisno o temperaturi, postoje tri glavna procesa kojima se energija prenosi sa spinskog sustava na rešetku: direktni, Ramanov ili Orbachov proces.

Direktni proces je jednofononski proces u kojemu se jedan kvant energije razmjeni između spinskog sustava i rešetke. U direktom procesu rezonantna frekvencija prijelaza spinova, ω_S, točno odgovara frekvenciji fonona, prilikom čega može doći do direktnog prijenosa energije između spinskog sustava i rešetke (slika 2.6 a). Ovaj rezonantni proces je često najefikasniji relaksacijski proces na niskim temperaturama ($T < 10$ K), a spin-rešetka relaksacijska vremena su dugačka zbog toga što je broj fonona na rezonantnoj frekvenciji spinova jako mali. Temperaturna ovisnost brzine spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona za direktni proces određena je s [97]:

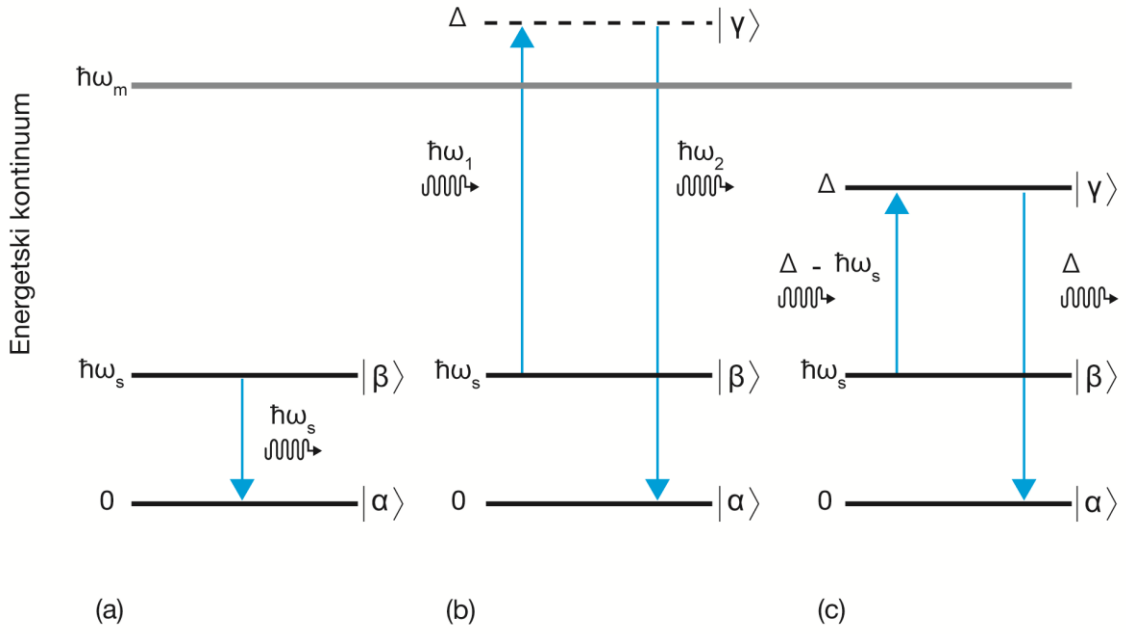
$$\frac{1}{T_1} = a\coth\left(\frac{\hbar\omega_S}{2k_BT}\right) \tag{2.128}$$

U slučaju visokih temperatura kada je $\hbar\omega_S / k_BT << 1$, tada $\coth\left(\hbar\omega_S / 2k_BT\right)/2 \to k_BT/\hbar\omega_S$, iz čega slijedi:

$$\frac{1}{T_1} \propto T \tag{2.129}$$

To odgovara klasičnoj granici visokih temperatura gdje prevladavaju stimulirana emisija i apsorpcija. U suprotnom slučaju, u granici niskih temperatura, $\hbar\omega_S / k_BT >> 1$, vrijedi

$\coth(\hbar\omega/2k_BT)\to 1$, što dovodi do konstantnog spin-rešetka relaksacijskog vremena neovisnog o temperaturi.



Slika 2.6: Shematski prikaz tri glavna procesa spin-rešetka relaksacije. Na slici su prikazana dva spinska stanja $|\alpha\rangle$ i $|\beta\rangle$ čija je razlika u energijama $\hbar\omega_S$ i jedno pobuđeno stanje $|\gamma\rangle$ na znatno višoj energiji Δ. Crtkanom linijom su označena virtualna stanja, a punom linijom realna stanja. Energija $\hbar\omega_m$ odgovara maksimalnoj dozvoljenoj energiji fonona u energetskom kontinuumu. (a) direktni jednofononski proces između spinskih stanja $|\alpha\rangle$ i $|\beta\rangle$ (b) Ramanov proces indirektnog vezanja $|\beta\rangle$ i $|\alpha\rangle$ stanja putem virtualnog stanja $|\gamma\rangle$, u kojem dolazi do virtualne apsorpciju fonona energije $\hbar\omega_1$ u kombinaciji s emisijom fonona energije $\hbar\omega_2$ (c) Orbachov proces u kojem se direktnim procesom apsorbira rezonantni fonon odgovarajuće energije i prijeđe u pobuđeno stanje $|\gamma\rangle$, nakon čega se emitira drugi fonon pri čemu se spin vraća u osnovno stanje $|\alpha\rangle$.

Međutim, direktni proces najčešće nije najefikasniji relaksacijski proces, budući da je na temperaturama $T >> \hbar\omega_S/k_B$ fononska gustoća maksimalna za frekvencije, ω_m, koje su znatno veće od rezonantne frekvencije spinova. U tom slučaju je efikasnije da spinski sustav

međudjeluju s rešetkom kroz dvofononski proces na sljedeći način. Spinski sustav apsorbira fonon s višom frekvencijom $\omega_1 \approx \omega_m$, a emitira se fonon s frekvencijom $\omega_2 = \omega_1 \pm \omega_S$. Takvi dvofononski procesi su Ramanov i Orbachov proces, koji mogu značajno doprinijeti spin-rešetaka relaksacijskom vremenu, posebno na višim temperaturama.

Ramanov proces se može promatrati kao neelastično raspršenje između spinskog sustava i nerezonantnog fonona frekvencije ω_1 koja je veća od frekvencije ω_S. Apsorpcijom ovakvog fonona spinski sistem prelazi u virtualno pobuđeno stanje, nakon čega se emitira drugi fonon s frekvencijom ω_2 (slika 2.6 b). U direktnim procesima samo fononi frekvencije ω_S mogu doprinijeti T_1, a takvih fonona ima jako malo. U Ramanovu procesu bilo koja dva fonona mogu sudjelovati uz uvjet da je razlika u njihovim frekvencijama jednaka rezonantnoj frekvenciji spinskog sustava. Iz tog razloga pri višim temperaturama mala vjerojatnost dvofononskih procesa u odnosu na jednofononske procese se kompenzira velikom gustoćom visokoenergetskih fonona u njihovoj energetskoj raspodjeli. Temperaturna ovisnost Ramanova procesa ima sljedeći oblik:

$$\frac{1}{T_1} = bT^9 J_8 \tag{2.130}$$

gdje je J_8 transportni integral:

$$J_8\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = \int_0^{\Theta_D/T} x^8 \frac{e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx \tag{2.131}$$

Na niskim temperaturama za sisteme s polucjelobrojnim vrijednostima spina (Kramerovi sistemi) ova ovisnost dana je s [97]:

$$\frac{1}{T_1} \propto T^9 \tag{2.132}$$

a za sisteme s cjelobrojnim vrijednostima spina (sistemi koji nisu Kramerovi) [97]:

$$\frac{1}{T_1} \propto T^7 \tag{2.133}$$

U granicama visokih temperatura Ramanov proces poprima sljedeću temperaturnu ovisnost [97]:

$$\frac{1}{T_1} \propto T^2 \tag{2.134}$$

Kao Ramanov proces i Orbachov proces je dvofononski proces, ali u ovom slučaju umjesto virtualnog stanja postoji stvarno pobuđeno stanje. Tada je moguća apsorpcija rezonantnog fonona direktnim procesom, nakon čega spinski sustav prelazi u pobuđeno stanje koje je na znatno višoj energiji Δ iznad osnovnog stanja (slika 2.6 c). Iz pobuđenog stanja se tada emitira drugi fonon druge energije. Na taj način dolazi do indirektnog prijelaza iz jednog spinskog stanja, npr. $|\beta\rangle$, u drugo, $|\alpha\rangle$. Da bi ovaj proces bio efikasan potrebna su pobuđena stanja na niskim energijama. Temperaturna ovisnost Orbachova procesa određena je s [97]:

$$\frac{1}{T_1} = \mathrm{c}\frac{1}{\mathrm{e}^{(\Delta/\mathrm{k_B}T)} - 1} \tag{2.135}$$

Ako je razlika u energiji između pobuđenog stanje i osnovnog stanja sistema Δ i ako je $k_B T_0 << \Delta$, temperaturna ovisnost spin-rešetka relaksacije dana je izrazom [97]:

$$\frac{1}{T_1} \propto \mathrm{e}^{-\Delta/\mathrm{k_B}\mathrm{T_0}} \tag{2.136}$$

Ova relacija može se upotrijebiti za određivanje razlike u energiji između osnovnog i pobuđenog stanja, Δ.

U impulsnim EPR eksperimentima se mjeri vrijeme povratak magnetizacije u termodinamičku ravnotežu. U okviru ovog doktorskog rada promatrala se spin-rešetka relaksacija spinskog sustava. U dosadašnjim razmatranjima, opisani su mehanizmi kojima spinski sustav uspostavlja termodinamičku ravnotežu interakcijom spinova paramagnetske probe sa svojom okolinom. Međutim, eksperimentalno izmjereno spin-rešetka relaksacijsko vrijeme dodatno je pod utjecajem procesa instrumentalnog provođenja samog eksperimenta. Tako na primjer, problem tzv. spektralne difuzije (engl. spectral diffusion) nastaje kao posljedica nemogućnosti induciranja prijelaza u cijelom spinskom sustavu. Obično se direktno pobuđuje samo jedan dio spinova, tzv. A spinovi, koji su u interakciji s ostatkom spinskog sustava, tzv. B spinovi. Utjecaj dinamike B spinova na A spinove koji se direktno opažaju, efektivno uzrokuje promjenu rezonantnog uvjeta A spinova. Ovaj efekt se naziva spektralna difuzija. Također u eksperimentalnim mjerenjima prevelika koncentracija paramagnetskih centara u promatranom materijalu može uzrokovati efekte tzv. trenutne difuzije (engl. instantaneous diffusion) koja se detektira utjecajem pobudnog zračenja na rezultate mjerenja relaksacije. U realnom EPR eksperimentu, ovi efekti se moraju uzeti u obzir.

2.2.3. Spin-rešetka relaksacija spina elektrona u staklastom stanju na niskim temperaturama

EPR spektroskopija je jedna od eksperimentalnih metoda koja se koristi u proučavanju materijala u staklastom stanju. Prijašnja istraživanja su pokazala da se mjerenjem spin-rešetka relaksacijskog vremena paramagnetskih proba ugrađenih u materijale u staklastom stanju mogu dobiti informacije o niskofrekventnim staklastim modovima [80]. Ovi modovi često utječu na izmjenu energije između spinskog sustava i rešetke, zbog čega se opaža razlika u eksperimentalno izmjerenom spin-rešetka relaksacijskom vremenu u staklastom stanju u odnosu na odgovarajući uzorak u kristalnom stanju. Međutim, utjecaj staklastih modova nije uvijek jednostavno izdvojiti iz eksperimentalnih mjerena $1/T_1$. Naime, akustični i optički fononi, ali i lokalni modovi same paramagnetske probe mogu prikriti utjecaj staklastih modova [35]. Iz tog razloga, da bi se njihov doprinos mogao izdvojiti iz eksperimentalnih rezultata i da bi se mogla odrediti vrsta staklastih modova koja doprinosi $1/T_1$, od izuzetne je važnosti provoditi eksperimente koristeći isti materijal koji gradi i staklasto i kristalno stanju. U literaturi ima vrlo malo takvih primjera [3, 32, 34-36, 98]. Za razliku od toga, postoji veliki broj istraživanja koja proučavaju $1/T_1$ u kristalnom i staklastom stanju zasebno [80, 99-109]. Rezultati ovih proučavanja su pokazali da je na jako niskim temperaturama, brzina spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona znatno veća u staklastom stanju u odnosu na kristalno stanje, ali njezina ovisnost o temperaturi je slabija. U mnogim slučajevima je opaženo da se temperaturna ovisnost relaksacijskog vremena može opisati pomoću $1/T_1 \propto T^2$ u velikom temperaturnom intervalu od 1 do 100 K, što se pripisalo utjecaju staklastih modova [35, 99, 100, 107, 108]. Također, postoji nekoliko materijala u staklastom stanju u kojima je ova ovisnost opažena u manjem temperaturnom intervalu [36, 100, 106].

Kao mogući mehanizam kojim staklasti modovi utječu na spin-rešetka relaksaciju u staklastom stanju na niskim temperaturama, obično se razmatralo fononski inducirano kvantnomehaničko tuneliranje u sistemima s dva energetska nivoa [35, 80, 100-102, 104, 105, 107, 108]. Brzina spin-rešetka relaksacijskog vremena elektrona induciranog ovim mehanizmom je izračunata pod pretpostavkom da je energija cijepanja sistema s dva energetska nivoa jednoliko raspodijeljena do neke maksimalne vrijednosti E_m prema funkciji raspodjele (2.48) i da je relaksacija sistema s dva energetska nivoa posljedica jednofononskog

direktnog procesa. Na taj način je određeno da brzina spin-rešetka relaksacijskog vremena ima sljedeću temperaturnu ovisnost na niskim temperaturama [35]:

$$\frac{1}{T_1} \propto T^2 \tag{2.137}$$

Ovaj izračun je mogao objasniti neke opažene eksperimentalne rezultate. Kao drugi mogući mehanizam kojim staklasti modovi utječu na spin-rešetka relaksacijsko vrijeme, također su razmatrani i klasični termalno aktivirani prijelazi preko barijere [35]. U ovom slučaju, temperaturna ovisnost spin-rešetka relaksacijskog vremena je izračunata uzimajući u obzir raspodjelu energija (2.48) i pretpostavljajući da su vrijednosti visina barijera raspodijeljene do neke maksimalne vrijednosti V_m prema funkciji raspodjele (2.49), koja slijedi iz standardnog modela s dva energetska nivoa. Pokazalo se da $1/T_1$ ima sljedeću temperaturnu ovisnost na niskim temperaturama ($T << E_m / k_B$) [35]:

$$\frac{1}{T_1} \propto T^{3/2} \tag{2.138}$$

dok na višim temperaturama ($T >> E_m / k_B$) vrijedi [35]:

$$\frac{1}{T_1} \propto T^{1/2} \tag{2.139}$$

Na osnovu ove teorijske analize je izveden zaključak da je temperaturna ovisnost $1/T_1 \propto T^2$, koja je opažena u različitim materijalima u staklastom stanju, posljedica mehanizma fononski induciranog tuneliranja u sistemima s dva energetska nivoa [35]. Međutim, autori su naglasili da ne mogu objasniti kako relaksacija tunelirajućih sistema može utjecati na $1/T_1$ u tako velikom temperaturnom intervalu, a pogotovo na viskom temperaturama [35]. Naime, na temperaturama iznad 10 K se očekuje da je proces termalno aktivirane relaksacije sistema s dva energetska nivoa dominantan u odnosu na fononski induciranu relaksaciju [84, 95, 110]. Također, izuzetno je neobično da je spin-rešetka relaksacija pod utjecajem jednofononskog procesa na tako visokim temperaturama.

Da bi se razjasnio efektivni utjecaj staklastih modova, primjenom modela mekog potencijala, teorijski su analizirani mogući mehanizmi kojima staklasti modovi utječu na $1/T_1$ [3, 111]. Ovaj model se uspješno iskoristio u različitim spektroskopskim metodama za opisivanje svojstava staklastog stanja na niskim temperaturama. Staklasti modovi se u slučaju EPR spektroskopije promatraju kao lokalni meki modovi, koji postoje u blizini

paramagnetske probe i koji induciraju spin-rešetka relaksaciju moduliranjem elektron-nuklearne dipolarne (END) interakcije između spina elektrona paramagnetske probe i protona u matrici. To su jedna od prvih istraživanja u kojima se model mekog potencijala koristio za opisivanje eksperimentalnih rezultata dobivenih mjerenjem $1/T_1$ metodom EPR spektroskopije. Kao što je prethodno opisano u poglavlju 2.1.3, model mekog potencijala je baziran na modelu asimetrične dvostruke potencijalne jame $V(x)$, koja je definirana s udaljenošću d i energijom asimetrije Δ između dva minimuma s visinom barijere $V \geq \Delta/2$ (slika 2.5). U materijalima karakteriziranima neuređenošću molekula mora se uzeti u obzir raspodjela visina barijera $g(V)$, energija asimetrije $f(\Delta)$ i ovisnost udaljenosti d o V i Δ. Odgovarajuće funkcije raspodjele u modelu mekog potencijala imaju oblik [58, 95]:

$$g(V) \propto (V/V_m)^{-3/4} e^{-V^2/2V_m^2},\ f(\Delta) \propto e^{-\Delta^2/2\Delta_m^2}; d^2(V) \propto V^{1/2} \tag{2.140}$$

gdje V_m i Δ_m označavaju redom maksimalne vrijednosti visina barijere i energije asimetrije. Primjenom ovog modela izračunato je spin-rešetka relaksacijsko vrijeme inducirano termalno aktiviranim procesima u sistemima od dva energetska nivoa. Na niskim temperaturama, gdje vrijedi $k_B T << V_m$ i $k_B T << \Delta_m$, ovaj pristup predviđa temperaturnu ovisnost [3]:

$$\frac{1}{T_1} \propto T^{7/4} \tag{2.141}$$

Dobivena temperaturna ovisnost se razlikuje od $T^{3/2}$ ovisnosti određene klasičnim modelom s dva energetska nivoa, gdje za razliku od modela mekog potencijala nije uzeta u obzir raspodjela udaljenosti između dvije potencijalne jame, *d*. Osim toga, u modelu mekog potencija uzete su u obzir specifične raspodjele visina barijera i energija asimetrije prema izrazima (2.140). Također, za temperaturnu ovisnost $1/T_1$ uzrokovanu fononski induciranim tuneliranjem u sistemu s dva energetska nivoa, model mekog potencijala na niskim temperaturama predviđa ovisnost $1/T_1 \propto T^4$, a ne T^2 ovisnost koja je izračunata u modelu s dva energetska nivoa. Iz tog razloga je zaključeno da se kvadratnu temperaturnu ovisnost brzine spin-rešetka relaksacijskog vremena, koja je opažena u različitim materijalima u staklastom stanju, može pripisati termalnoj aktivaciji, a ne fononski induciranom tuneliranju u sistemima s dva energetska nivoa [3].

Također, očekuje se da bi modovi bozonkog vrha trebali utjecati na spin-rešetka relaksacijsko vrijeme izmjereno u staklastom stanju na niskim temperaturama [3]. Ovi

modovi imaju najveći doprinos raspršenju fonona na karakterističnoj energiji $E_b = \hbar\omega_b$, koja je reda veličine nekoliko meV [94]. U staklastom stanju trehaloze, energija E_b ima vrijednost od otprilike 6 meV [55], što odgovara temperaturi od 70 K i frekvenciji od 9 THz. Model mekog potencijala modove bozonskog vrha pripisuje lokaliziranim mekim modovima opisanima sistemom od jedne potencijalne jame, dok ih drugi teorijski pristupi pripisuju kolektivnim modovima fononskog tipa. Međutim, neovisno o tome da li su modovi bozonskog vrha lokalizirani ili kolektivni, njihov kvaziharmonijski karakter sličan je onom akustičnih fonona. Iz tog razloga se pretpostavlja da modovi bozonskog vrha djeluju na spin-rešetka relaksaciju na analogan način kao i akustični fononi, tj. putem direktnih procesa na niskim temperaturama i Ramanovih procesa na višim temperaturama. Zbog toga, u nedavnim istraživanjima, model mekog potencijala se iskoristio po prvi put za izračunavanje temperaturne ovisnosti spin-rešetka relaksacijskog vremena induciranog direktnim i Ramanovim procesima koji uključuju modove bozonskog vrha [3]. Ova analiza je pokazala da temperaturna ovisnost $1/T_1$ u slučaju direktnih procesa s mekim modovima ima istu temperaturnu ovisnost kao i oni s akustičnim modovima (2.128). U razmatranim direktnim procesima, prijelazi u spinskom sustavu su popraćeni apsorpcijom ili emisijom jednog kvanta mekog moda, koji odgovara modu bozonskog vrha. Spin-rešetka relaksacijsko vrijeme izračunato u modelu mekog potencijala za Ramanove procese s mekim modovima, ima istu temperaturnu ovisnost kao i oni s akustičnim modovima (2.130), ali njezina karakteristična temperatura više nije Debyeova temperatura, Θ_D, već temperatura koja odgovara maksimalnoj frekvenciji modova bozonskog vrha, Θ_b. U promatranom Ramanovu procesu, prijelazi u spinskom sustavu uključuju apsorpciju jednog fonona i emisiju jednog kvanta mekog moda, i obrnuto. Očekuje se da je doprinos direktnih procesa s modovima bozonskog vrha mali na konvencionalnoj EPR frekvenciji od 9,5 GHz (X-band), budući da je ova frekvencija znatno ispod karakteristične frekvencije modova bozonskog vrha (otprilike 9 THz za trehalozu u staklastom stanju). Međutim, njihov doprinos bi se mogao detektirati EPR spektroskopijom u jakim magnetskim poljima [31], odnosno proučavanjem frekvencijske ovisnosti spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona na niskim temperaturama. Za razliku od direktnih procesa, Ramanovi procesi koji uključuju modove bozonskog vrha mogli bi se detektirati i konvencionalnom EPR spektroskopijom s radnom frekvencijom u području od 9,5 GHz, budući da ovi procesi ne ovise značajno o primijenjenoj EPR frekvenciji [31].

Rezultati dobiveni modelom mekog potencijala su uspješno iskorišteni za analizu eksperimentalno opažene razlike spin-rešetka relaksacijskog vremena u staklastom stanju u odnosu na kristalno stanje krutog etanola [3]. Ova istraživanja su pokazala da EPR spektroskopija, uz akustične, dielektrične, optičke i NMR tehnike, može doprinijeti proučavanju dinamike u staklastom stanju.

2.2.4. Metode mjerenja spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona

Uobičajene metode mjerenja spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona su: tehnika oporavka magnetizacije iz područja zasićenja i tehnika oporavka magnetizacije iz područja inverzije.

Metodom oporavka magnetizacije iz područja zasićenja, spinski sustav u termodinamičkoj ravnoteži opisan magnetizacijom M_0 može se zasititi specifičnom pobudom uzastopnih $\pi/2$ mikrovalnih pulseva (slika 2.7 a) ili jednim dugačkim pulsom (slika 2.7 b). Na taj način dolazi do izjednačavanja naseljenosti spinskih stanja, odnosno do iščezavanja magnetizacije u smjeru vanjskog magnetskog polja, $M_z = 0$. Povratak magnetizacije u termodinamičku ravnotežu, $M_z(t)$, može se pratiti odgovarajućim detekcijskim slijedom od dva $\pi/2-\pi$ pulsa, tzv. tehnikom spinske jeke, čiji je intenzitet signala direktna mjera $M_z(t)$:

$$M_z(t) = M_0\left[1 - e^{-t/T_1}\right] \tag{2.142}$$

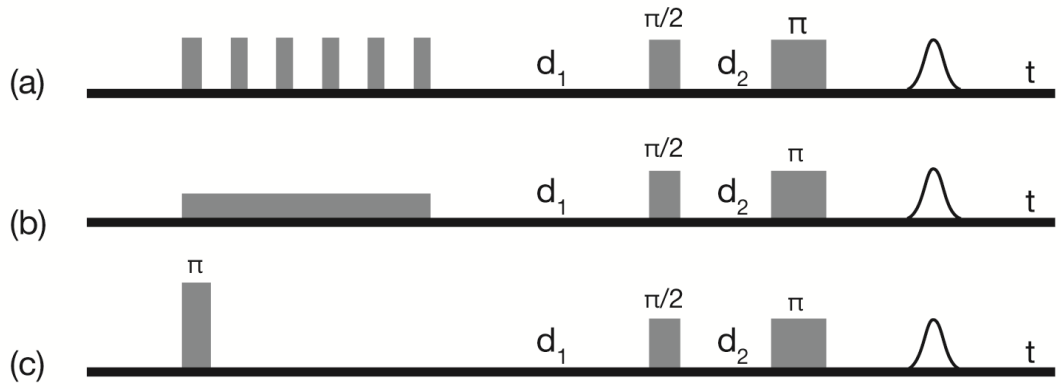
Jedna od velikih prednosti ove metode je da se doprinosi spektralne difuzije mogu gotovo potpuno ukloniti, ako se koristi dovoljno veliki broj pulseva koji zasićuju spinski sustav ili dovoljno dugački puls zasićenja magnetizacije.

Metodom oporavka magnetizacije iz područja inverzije, primjenom prvog mikrovalnog π pulsa ostvaruje se inverzija magnetizacije M_0 (slika 2.7 c). Povratak spinskog sustava u termodinamičku ravnotežu, $M_z(t)$, detektira se tehnikom spinske jeke. Spin-rešetka relaksacijsko vrijeme se određuje prema sljedećem izrazu:

$$M_z(t) = M_0\left[1 - 2ae^{-t/T_1}\right] \tag{2.143}$$

gdje je a faktor inverzije. U idealnom slučaju, kada π puls pobudi sve spinove, $a = 1$. Međutim, kada ti pulsevi ne mogu pobuditi cijeli EPR spektar tada je a obično znatno manji od jedan. Veliki je nedostatak ove metode da je opažena krivulja povratka magnetizacije u termodinamičku ravnotežu pod utjecajem spektralne difuzije. Da bi se umanjili doprinosi

spektralne difuzije obično se koristi što kraće π pulseve. Međutim, u realnim eksperimentalnim postavima utjecaj spektralne difuzije mora se uzeti u obzir.



Slika 2.7: Shema uobičajenih impulsnih sljedova za mjerenje spin-rešetka relaksacijskog vremena: (a) tehnikom oporavka magnetizacije iz područja zasićenja primjenom nekoliko uzastopnih $\pi/2$ mikrovalnih pulseva (b) tehnikom oporavka magnetizacije iz područja zasićenja primjenom dugačkog pripravnog pulsa, (c) tehnikom oporavka magnetizacije iz područja inverzije. Vrijeme između pripravnog pulsa i detekcijskog slijeda označeno je s d_1, a vrijeme između dva pulsa u detekcijskom slijedu s d_2.

Svaka od spomenutih metoda ima svoje prednosti i nedostatke, zbog čega se ovisno o vrsti promatranog sistema odabire najbolja metoda. U ovom doktorskom radu, za mjerenje spin-rešetka relaksacijskog vremena primijenjena je tehnika oporavka magnetizacije iz područja inverzije, a doprinos spektralne difuzije je iskorišten kao prednost. Naime, u prijašnjim istraživanjima na sličnom sistemu [98] pokazano je da se taj parametar može iskoristiti kao mjera neuređenosti sustava, npr. razlika staklo-kristal.

§ 3. LITERATURNI PREGLED

3.1. Anomalna dinamika staklastog stanja na niskim temperaturama

U kristalima, termalna svojstva na niskim temperaturama su pod utjecajem fonona niske frekvencije, koji se mogu opisati dugovalnim zvučnim valovima koji se šire kroz elastični kontinuum. Budući da dugovalni akustični fononi nisu osjetljivi na mikroskopsku strukturu, očekivalo se da strukturalna neuređenost u staklastom stanju također neće imati utjecaja na njih i da će stoga termalna svojstva u staklastom stanju biti slična onima u kristalu. Međutim, eksperimentalna istraživanja staklastog stanja su pokazala da ovi materijali imaju nekoliko različitih univerzalnih svojstava na niskim temperaturama koja su anomalna u odnosu na odgovarajuće materijale u kristalnom stanju. Ona uključuju niskotemperaturni toplinski kapacitet, toplinsku vodljivost, širenje ultrazvuka, toplinsko širenje, brzinu zvuka i druga svojstva koja su pod utjecajem niskofrekventnih modova.

Prethodno je već spomenuto da su jedna od najznačajnijih obilježja staklastog stanja, anomalna svojstva toplinskog kapaciteta i termalne vodljivosti na jako niskim temperaturama. Dobro je poznato da toplinski kapacitet u staklastom stanju ima linearnu temperaturnu ovisnost na $T \leq 1$ K [77], a ne T^3 ovisnost koju predviđa Debyeova teorija. Druga je značajka da se na višim temperaturama od otprilike 10 do 20 K, opaža maksimum u grafu temperaturne ovisnosti reduciranog toplinskom kapacitetu, C_p / T^3, kao što je opisano u poglavlju 2.1.2.2. i prikazano na slici 2.4. Male razlike intenziteta i položaja ovog maksimuma se opažaju za različite materijale u staklastom stanju.

Temperaturna ovisnost termalne vodljivosti u kristalima se može objasniti relacijom koja slijedi iz kinetičke teorije plinova $\kappa = Cvl/3$, gdje je l srednji slobodni put fonona, a v brzina zvuk. Na niskim temperaturama, l i v postaju neovisni o temperaturi. Iz tog razloga, se za toplinsku vodljivost u kristalu očekuje ovisnost $\kappa \propto T^3$, koji je posljedica toplinskog kapaciteta C s konstantnim v i l [27]. Međutim, u staklastom stanju na jako niskim temperaturama ($T < 1$ K), termalna vodljivost ima ovisnost $\kappa \propto T^2$ [77]. Na višim temperaturama između 2 K i 10 K u grafu temperaturne ovisnosti termalne vodljivosti opaža se plato, koji ukazuje da se na visokim frekvencijama, ω, srednji slobodni put akustičnih

fonona mora značajno smanjivati, npr. $l \propto \omega^{-4}$, ili da pobuđenja moraju postati lokalizirana [86]. Plato u termalnoj vodljivosti se opaža na temperaturama na kojima se pojavljuje maksimum u temperaturnoj ovisnosti C/T^3. Zbog toga se termalna vodljivost iznad 2 K može direktno povezati s vibracijskim spektrima i stoga samo indirektno ovisi o strukturi. Iznad platoa se opaža linearna temperaturna ovisnost $\kappa \propto T$. Ovo ponašanje je univerzalno u staklastom stanju. Također, koeficijent termalnog širenja na temperaturama $T < 2$ K linearna je funkcija temperature, dok je za kristale proporcionalan s T^3.

Eksperimenti s akustičnim valovima pokazuju dodatne anomalije u staklastom stanju. Akustična apsorpcija kao funkcija temperature pokazuje da je koeficijent apsorpcije na niskim temperaturama proporcionalan s T^3 i neovisan o frekvenciji. Na jako niskim temperaturama ($T < 1$ K) je pokazano da apsorpcija postaje ovisna o intenzitetu ultrazvuka. Povećavanjem intenziteta, apsorpcija se smanjuje i u konačnici za neku graničnu vrijednost dolazi do zasićenja [112]. Vrijednosti srednjeg slobodnog puta izvedene iz apsorpcije, se slažu s onima iz termalne vodljivosti, što služi kao dodatni dokaz da akustični fononi postoje u staklastom stanju. Na temperaturama u intervalu od $10 < T < 100$ K apsorpcija ultrazvuka ima maksimum, čiji se intenzitet smanjuje s povećavanjem frekvencije [113].

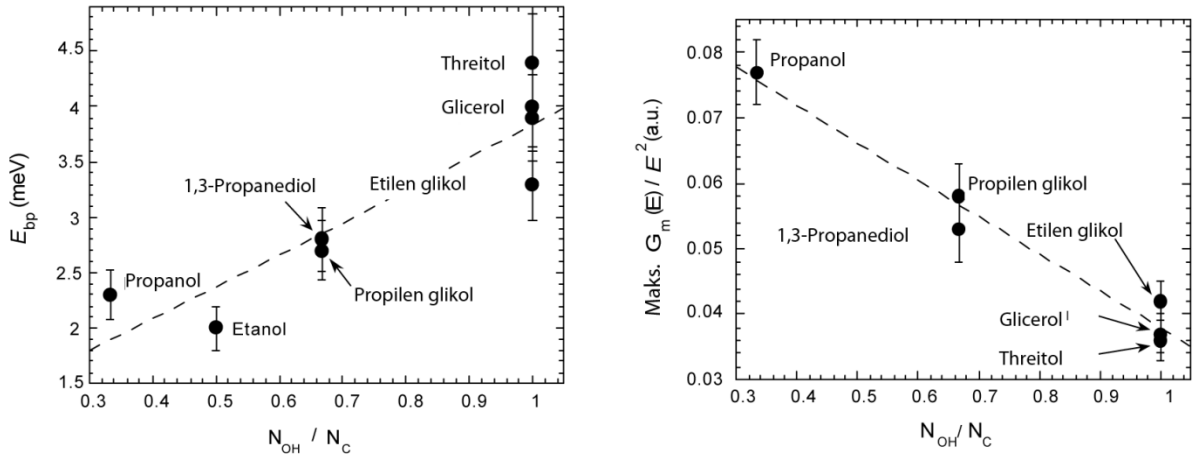
U nekoliko eksperimenata proučavana je i temperaturna ovisnost longitudinalne i transverzalne brzine zvuka [114]. Na $T \leq 1$ K u staklastom stanju se opaža logaritamska ovisnost brzine zvuka o temperaturi za obje polarizacije, koja je znatno izraženija u odnosu na onu opaženu u kristalima. Nadalje, na ovim temperaturama brzina zvuka ne ovisi o frekvenciji. Iznad nekoliko kelvina, brzina zvuka se smanjuje linearno s temperaturom.

Veliki broj istraživanja staklastog stanja na temperaturama znatno ispod T_g, metodama neelastičnog neutronskog i Ramanova raspršenja, pokazala su višak vibracijskih modova u staklastom stanju u odnosu na Debyeovu gustoću stanja na frekvencijama od nekoliko meV, koji su poznati kao bozonski vrh. Ovaj fenomen je opisan u poglavlju 2.1.2.2.. Univerzalnost ove pojave je iznenađujuća, budući da se struktura, koja obično određuje fononski spektar u kristalima, značajno razlikuje između različitih materijala u staklastom stanju. Opaženo povećanje toplinskog kapaciteta u odnosu na Debyeov model na temperaturama od otprilike 10 do 20 K povezuje se s ovim fenomenom.

Sva navedena anomalna svojstva ukazuju na postojanje dodatnih niskofrekventnih vibracijskih pobuđenja, koja ne postoje u kristalima. Ova pobuđenja se smatraju odgovornima za anomalna termodinamička i kinetička svojstva opažena u staklastom stanju na niskim

temperaturama. Anomalna svojstva koja su eksperimentalno opažena na temperaturama ispod 1 K se mogu dobro opisati modelom kvantnomehaničkog tuneliranja u sistemima s dva energetska nivoa. Međutim, još uvijek ne postoji suglasje u teorijskom opisu svojstava opaženih na višim temperaturama.

Također, eksperimentalna istraživanja su pokazala vezu između karakteristika bozonskog vrha i različitih svojstva materijala u staklastom stanju. Budući da trehaloza ima najizraženiju mrežu vodikovih veza od svih disaharida i pokazuje bozonski vrh na 6 meV, zanimljiva je u kontekstu istraživanja ovisnosti modova bozonskog vrha o gustoći vodikovih veza. Tako na primjer, u eksperimentima neelastičnog neutronskog raspršenja proučavani su različiti alkoholi u staklastom stanju s karakterističnim mrežama vodikovih veza [115]. Za svaki materijal određena je gustoća vodikovih veza, kao omjer broja hidroksilnih skupina i ugljikovih atoma, N_{OH} / N_C. U ovim istraživanjima opažena je direktna veza između intenziteta bozonskog vrha, energije bozonskog vrha po molekuli i gustoće vodikovih veza. Pokazano je da se smanjivanjem gustoće vodikovih veza, maksimalna energija modova bozonskog vrha smanjuje (slika 3.1), dok se intenzitet bozonskog vrha povećava (slika 3.1).



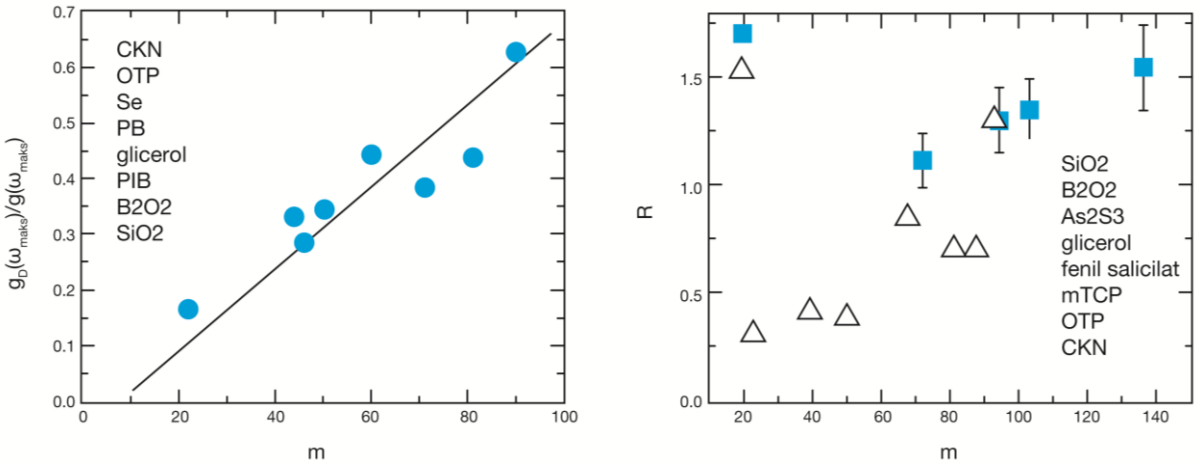
Slika 3.1: Lijeva slika prikazuje graf ovisnosti maksimalne energije modova bozonskog vrha, E_{bp}, o gustoći vodikovih veza, N_{OH} / N_C, za različite alkohole u staklastom stanju. Desna slika prikazuje graf ovisnosti maksimalne molarne gustoće vibracijskih stanja podijeljen s kvadratom energije, $G_m(E)/E^2$, o gustoći vodikovih veza za različite alkohole u staklastom stanju. Obje slike su preuzete i adaptirane iz [115].

Rezultati su analizirani u kontekstu modela libracija skupine atoma, u kojemu se bozonski vrh pripisuje vezanim libracijama molekula koje u staklastom stanju formiraju skupine od dvije do pet molekula. Pretpostavlja se da se povećavanjem gustoće vodikovih veza, također povećava i broj molekula u skupini, tako da se ukupni broj vezanih libracija smanjuje, što dovodi do smanjivanja intenzitet bozonskog vrha.

Također je pokazana veza između relativnog intenziteta bozonskog vrha i stupnja fragilnosti materijala u staklastom stanju [116-118]. Spektri dobiveni niskofrekventnim Ramanovim i neutronskim raspršenjem na materijalima u staklastom stanju obično imaju dva doprinosa koja odgovaraju: kvazielastičnom raspršenju, koje se pripisuje nekoj vrsti relaksacijske dinamike, i modovima bozonskog vrha koji odgovaraju vibracijskoj dinamici. Na niskim temperaturama ($T << T_g$) relaksacijski procesi su potisnuti i spektar je određen isključivo vibracijskim pobuđenjima. Da bi se kvalitativno procijenila relativna važnost relaksacijskih u odnosu na vibracijske procese, obično se u literaturi koristi procedura koju su uveli Sokolov i sur. [117, 118]. Kao mjeru relativnog intenziteta bozonskog vrha ovi autori su koristili dva različita parametra: (i) parametar R, koji su definirali kao omjer intenziteta kvazielastičnog raspršenja i intenziteta modova bozonskog vrha na temperaturi stakliša [118], (ii) omjer maksimalne gustoće modova bozonskog vrha i Debyeove gustoće stanja, $g(\omega_{maks})/\, g_D(\omega_{maks})$ [117]. Proučavanjem dinamičkih svojstava nekoliko različitih materijala u staklastom stanju ovim metodama, pokazana je direktna veza između relativnog intenziteta bozonskog vrha i stupnja fragilnosti sistema u staklastom stanju , m [116-118]. Opaža se da je veća fragilnost povezana s manjim relativnim intenzitetom bozonskog vrha [116-119]. Na slici 3.2, pokazana je ovisnost parametara R i $g_D(\omega_{maks})/\, g(\omega_{maks})$ o stupnju fragilnosti dobivena na osnovu analize nekoliko različitih materijala u staklastom stanju. Podaci koji su objavljeni u literaturi pokazuju da se parametar R na T_g povećava monotono s povećavanjem stupnja fragilnosti sistema (slika 3.2). Pretpostavlja se da ova veza znači da sistemi u staklastom stanju koji su klasificirani kao jaki u Angellovom grafu, imaju veći stupanj neuređenosti matrice u odnosu na fragilne sisteme [116].

Karakterizacija procesa i interakcija na mikroskopskoj skali u staklastom stanju smatra se nužnim za bolje razumijevanje molekulskih mehanizma odgovornih za neobična bioprotektivna svojstva trehaloze. Iz tog razloga proučavana je niskofrekventna dinamika u različitim disaharidima u staklastom stanju metodama neutronskog i Ramanovog raspršenja

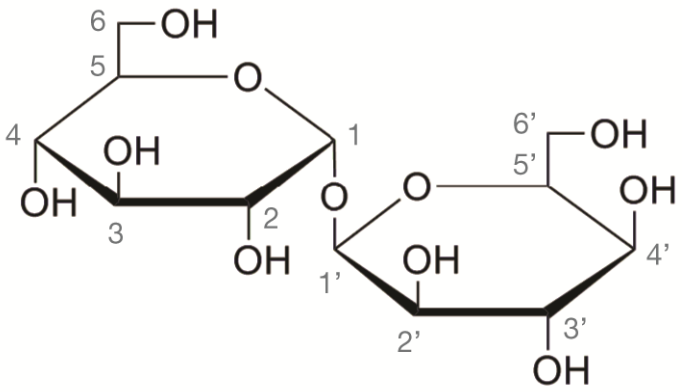
[55, 57, 120-122]. Cilj ovih istraživanja je bio pronaći razliku između dinamičkih svojstava trehaloze i drugih disaharida, koja bi mogla objasniti veću bioprotektivnu efikasnost trehaloze. Analiza dobivenih podataka fokusirala se na karakteristike bozonskog vrha i njihovu vezu sa stupnjem fragilnosti promatranih disaharida. Opisana eksperimentalna istraživanja su pokazala da trehaloza ima najizraženije modove bozonskog vrha i najmanji stupanj fragilnost u odnosu na druge disaharide. Ova svojstva se smatraju odgovornima za bolju bioprotektivnu efikasnost trehaloze u odnosu na druge disaharide.



Slika 3.2: Veza između stupnja fragilnosti m i relativnog intenziteta bozonskog vrha. Na lijevom grafu prikazana je veza između m i omjera Debyeove gustoće stanja i maksimalne gustoće modova bozonskog vrha, $g_D(\omega_{maks})/g(\omega_{maks})$, odnosno inverznog intenziteta bozonskog vrha. Desna slika prikazuje vezu između m i parametra R. Slike su preuzete iz [116].

3.2. Polimorfizam trehaloze u čvrstom stanju

Trehaloza koja ima kemijski naziv α,α-trehaloza ili 1-α-D-glukopiranozil-1-α-D-glukopiranozid je nereducirajući disaharid, dimer koji nastaje povezivanjem dviju molekule glukoze, gdje su monomeri glukoze povezani preko njihovih aldehidnih skupina s (*α-1 → α-1*) glikozidnom vezom. Na slici 3.3 prikazana je kemijska struktura α,α-trehaloze. S kemijskog stajališta moguća su tri izomera 1-D-glukopiranozil-1-D-glukopiranozida, α,α-, α,β- i β,β- , međutim samo α,α- izomer je izoliran i biosintetiziran iz živućih organizama.



Slika 3.3: Kemijska struktura α-α trehaloze (1-α-D-glukopiranozil-1-α-D-glukopiranozid) $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Dosadašnja istraživanja su pokazala postojanje četiri kristalna polimorfa α,α-trehaloze. Hidratizirani oblik poznat pod nazivom trehaloza dihidrat (TRE_h) je najčešći oblik α,α-trehaloze i stabilan je na sobnoj temperaturi. Kristalna struktura TRE_h određena je neovisno u nekoliko različitih laboratorija [123-125]. Sastoji se od četiri grupe $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2$ (H_2O) smještene u ortorompski kristalografski sustav prostorne grupe ($P2_12_12_1$) uz parametre jedinične ćelije <a>=1,223 nm, <b>=1,789 nm i <c>=0,759 nm. Molekule vode i trehaloze su u kristalu povezane složenim sistemom od dvanaest vodikovih veza, gdje je svaka hidroksilna skupina molekule trehaloze i donor i akceptor u mreži vodikovih veza. Od dvanaest vodikovih veza sedam ih se odnosi na vezanje hidroksilnih skupina molekule trehaloze s molekulama vode u kristalu, a pet ih se odnosi na vezanje hidroksilnih skupina jedne molekule trehaloze s hidroksilnim skupinama i atomom kisika u prstenu susjedne molekule trehaloze. Za razliku od npr. saharoze, u kristalu TRE_h nema intramolekularnih vodikovih veza. Također, dvije molekule vode nisu ekvivalentne, jer formiraju dva različita tipa vodikovog vezanja, stvarajući spiralnu (vijčanu ili helikoidnu) konformaciju [6]. Dehidracijom TRE_h oblika u različitim uvjetima temperature i brzine zagrijavanja nastaju djelomično hidratizirani oblik TRE_γ i dva kristalna oblika trehaloze koja u svojoj strukturi ne sadrže molekule vode, TRE_α i TRE_β i staklasto stanje TRE_g. Kristalna struktura TRE_γ oblika nije određena, jer nije bilo moguće pripremiti odgovarajući monokristal. Rezultati rendgenske difrakcije praha ukazuju da se TRE_γ sastoji od dvije odvojene domene koje se formiraju djelomičnim odstranjivanjem vode i stvaranjem vanjskog sloja TRE_β s jezgrom sačinjenom od TRE_h [126]. Kristalna struktura TRE_α oblika je određena i sastoji se od četiri grupe $C_{12}H_{22}O_{11}$ smještene u

ortorompski kristalografski sustav prostorne grupe ($P2_12_12_1$) uz parametre jedinične ćelije <a>=0,68 nm, <b>=1,1638 nm i <c>=1,8583 nm [124]. Usporedbom kristalne strukture TRE_α i TRE_h vidi se da su njihove prostorne grupe identične i da su konstante rešetke slične. Od pet intermolekularnih vodikovih veza između molekula trehaloze u TRE_h, u TRE_α očuvano ih je četiri. Kao i u TRE_h, niti u TRE_α nema intramolekularnih vodikovih veza. Kristalna struktura TRE_β oblika je također poznata i sastoji se od četiri grupe $C_{12}H_{22}O_{11}$ smještene u monoklinski kristalografski sustav prostorne grupe ($P2_1$) uz parametre jedinične ćelije <a>=1,2971 nm, <b>=0,8229 nm i <c>=0,6789 nm [127]. Sve hidroksilne grupe molekule trehaloze su uključene u mrežu vodikovih veza.

Proces dehidracije i transformacije TRE_h u različite polimorfne oblike trehaloze detaljno su proučavani metodama razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC), termogravimetrije, rendgenske kristalografije itd. [6, 8]. Ključni parametri za dobivanje određenog polimorfa trehaloze su brzina zagrijavanja i brzina isparavanja vode iz TRE_h [8]. Kao posljedica složenog procesa isparavanja vode iz TRE_h do sada je opaženo nekoliko prijelaza između polimorfnih kristalnih i amorfnih oblika kao što je opisano na slici 3.4. Neovisno o brzini zagrijavanja, uvijek se opaža proces isparavanja vode iz TRE_h na otprilike 373 K (100 °C). Na temperaturama većim od 373 K (100 °C) može doći do formiranja nekoliko oblika trehaloze koja u svojoj strukturi ne sadrže molekule vode ovisno o eksperimentalnim uvjetima (npr. brzini zagrijavanja, atmosferskom tlak, veličini čestica itd.), što je direktno povezano s brzinom gubitka vode iz matrice TRE_h [8]. Neovisno o različitom termodinamičkom ponašanju, svi uzorci pokazuju završno taljenje u tekuće stanje na temperaturama iznad 573 K (200 °C).

Transformacija u TRE_γ oblik može se dobiti zagrijavanjem TRE_h umjerenim brzinama zagrijavanja od 12 – 40 K min^{-1} [126]. Oblik TRE_γ prvi put je opažen zagrijavanjem uzoraka TRE_h u kalorimetru brzinama od 5 do 20 K min^{-1} [8]. Njegovo formiranje prepoznato je prisutnošću egzotermnog maksimuma neposredno nakon dehidracije TRE_h na otprilike 373 K (100 °C), što se moglo pripisati samo molekulskom preslagivanju i formiranju novog strukturalnog uređenja. TRE_γ se tali na temperaturama malo iznad svojeg formiranja 393 – 403 K (120 – 130 °C) što dokazuje da ovaj oblik nije stabilan. Eksperimentalna mjerenja na uzorcima TRE_γ provedena DSC tehnikom pokazuju da se prvi endotermni proces opaža na 398 K (125 °C), nakon čega nema naznaka kristalizacije već se na temperaturama većim od 473 K (200 °C) pojavljuje drugi endotermni maksimum povezan s taljenjem TRE_β oblika

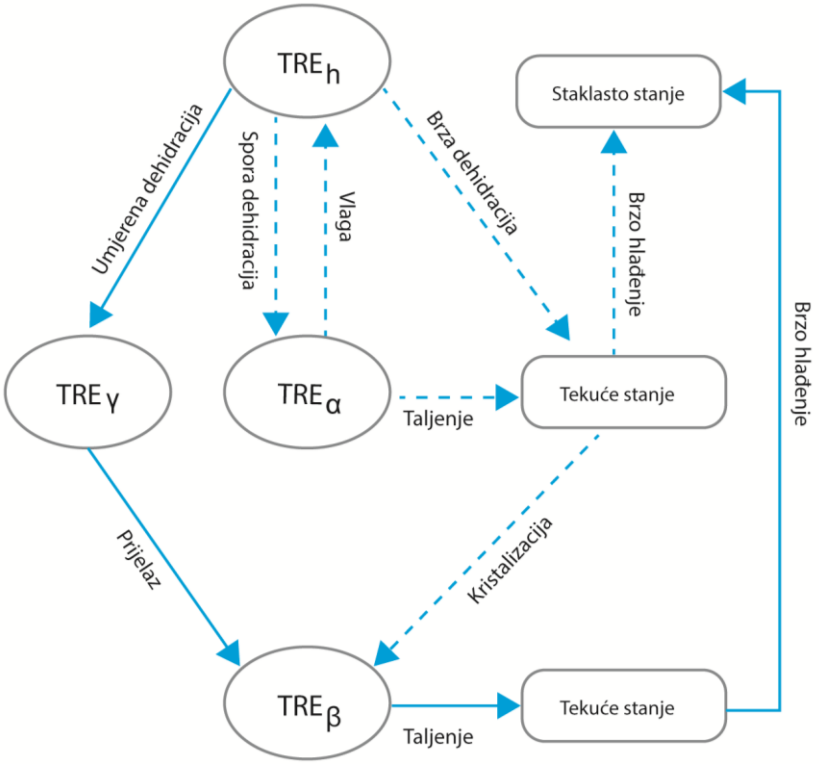
[128]. Nepostojanje kristalizacije između prvog i drugog endoterma uzima se kao dokaz da je prvi endotermni proces povezan s direktnom transformacijom dihidratnog dijela TRE_γ u TRE_β oblik (engl. Solid – solid transition). Iako se ovaj oblik smatra termodinamički nestabilnim, temperature prijelaza se ne mijenjaju znatno mijenjanjem brzine zagrijavanja [128].

TRE_α se može dobiti jedino sporom dehidracijom TRE_h (1 – 2 K min^{-1}) pri umjerenim temperaturama manjima od 373 K (100 °C) [8, 37]. Na taj način dobivena TRE_α se zatim tali na temperaturama od otprilike 403 K (130°C). Daljnjim zagrijavanjem na otprilike 453 K (180 °C) dolazi do kristalizacije TRE_β. TRE_α pokazuje higroskopska svojstva i svojstvo reverzibilnosti u svoj izvorni TRE_h oblik izlaganjem relativnoj vlažnosti od 50 % [7]. Formiranje TRE_α i njezino svojstvo reverzibilnosti se intenzivno proučava kao ključni mehanizam odgovoran za bioprotektivna svojstva trehaloze [129]. Brzim zagrijavanjem TRE_h (≈ 50 K min^{-1}) direktno nastaje tekuće stanje na temperaturama od otprilike 373 K (100 °C) [130].

TRE_β je najproučavaniji kristalni oblik trehaloze. Može se dobiti dehidracijom iz TRE_h različitim brzinama zagrijavanja, ali uvijek na temperaturama većim od 403 K (130 °C) [8, 37]. Termodinamičkom analizom uzoraka TRE_β jedini proces koji se opaža je taljenje na temperaturama većim od 473 K (200 °C) [8, 126, 128]. Rezultati mjerenja su također pokazali da postoji tek neznatan utjecaj brzine zagrijavanja (od 1 do 40 K min^{-1}) na termalno ponašanje TRE_β. Iz svih termodinamičkih rezultata objavljenih u literaturi, može se zaključiti da je TRE_β najstabilniji kristalni oblik trehaloze na svim temperaturama i tlakovima, za razliku od TRE_α koji je stabilan samo na niskim temperaturama.

Staklasto stanje trehaloze, TRE_g, se može dobiti brzim hlađenjem taline TRE_α i TRE_β oblika ili taline dobivene direktno iz TRE_h brzom dehidracijom. Proučavanjem svih poznatih procedura za dobivanje staklastog stanja trehaloze, pokazalo se da ovisno o načinu pripreme postoje dva različita staklasta stanja. Jedno staklasto stanje nastaje naglim hlađenjem taline TRE_β. Razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) utvrđeno je da na ovaj način pripremljeno staklasto stanje uvijek ima karakteristične DSC krivulje svojstvene staklastom stanju trehaloze i pokazuju reproducibilan skok u toplinskom kapacitetu koji se pripisuje staklastom prijelazu. Na ovaj način je određena temperatura staklastog prijelaza trehaloze i ona iznosi $T_g \approx 403$ K (130 °C) [8]. Trehaloza ima najveći T_g u odnosu na druge disaharide, čiji je T_g većinom u intervalu od 338 K do 373 K (65 °C do 100 °C). Zagrijavanjem TRE_g dobivenog iz taline TRE_β na temperature iznad T_g nastaje viskoelastično stanje. Eksperimenti

provedeni u različitim uvjetima temperature i brzine zagrijavanja su pokazali da TRE_g dobiven iz taline TRE_β ne može kristalizirati na temperaturama većim od T_g. Za razliku od toga, brzim hlađenjem taline TRE_α dobiva se metastabilno staklasto stanje, koje zagrijavanjem kristalizira u TRE_β oblik. Neovisno o različitim eksperimentalnim uvjetima (brzini zagrijavanja), kristalizacija iz staklastog stanja nikada nije opažena u uzorcima dobivenima iz taline dobivene brzom dehidracijom iz TRE_h ili iz taline TRE_β. Kristalizacija iz staklastog stanja dobivenog iz taline TRE_α pripisuje se većoj molekulskoj mobilnosti u odnosu na staklasto stanje dobiveno iz taline TRE_β. Temperature, entalpije i entropije prijelaza (tablica 3.1) u literaturi su dobro definirane i doprinose identifikaciji polimorfa trehaloze.



Slika 3.4: Transformacija polimorfa trehaloze. Ovisno o brzini zagrijavanja i isparavanja vode, TRE_h se može transformirati u kristalne polimorfe TRE_α i TRE_γ ili u staklasto stanje. Prijelaz TRE_h u TRE_α je reverzibilan. U konačnici se formira, TRE_β, kao temperaturno najviše polimorfno stanje. Brzim hlađenjem talina TRE_α i TRE_β ispod temperature stakliša dobiva se staklasto stanje. Temperature, entalpije i entropije prijelaza dane su u tablici 3.1. Sve transformacije su opisane u tekstu i u literaturi [6, 8, 128, 131].

Tablica 3.1: Temperature prijelaza i promjene entalpije i entropije za polimorfe trehaloze. Podaci su preuzeti iz literature: [6, 8, 128, 131].

Prijelaz	T/K (/°C)	ΔH/kJ mol^{-1}	ΔS/J K^{-1} mol^{-1}
TRE_h→ tekuće stanje (dehidracija)	373 (100)	113,5	304
TRE_h→ TRE_γ (dehidracija)	373 (100)	52	139
TRE_h→ TRE_α (dehidracija)	<373 (<100)	113	300
TRE_α→ tekuće stanje (taljenje)	399 (126)	10	14
tekuće stanje→TRE_β (kristalizacija)	453,5 (180,4)	-45	
TRE_γ→ TRE_β (prijelaz)	395 (120)	51	130
TRE_β→ tekuće stanje (taljenje)	488 (215)	51	107
TRE_g→ viskoelastično stanje	406 (133)	$\Delta C_p = 0{,}48\,J\,K^{-1}g^{-1}$	

Bitno je napomenuti da osim transformacijskih putova polimorfa trehaloze prikazanih na slici 3.4, postoje i dodatni putovi kojima nastaju oblici trehaloze koji u svojoj strukturi ne sadrže molekule vode ovisno o relativnoj vlažnosti zraka [132], atmosferskom tlaku [8, 37], veličini čestica [133, 134], prisutnosti kisika itd.. Posebno je zanimljivo da nehigroskopni oblik TRE_β nastaje direktno iz TRE_h u uvjetima visoke relativne vlažnosti zraka i to bez prethodnih transformacija u druge oblike trehaloze koji u svojoj strukturi ne sadrže molekule vode [132]. Istraživanja pokazuju da se u odgovarajućim uvjetima vlage i tlaka vodene pare svi kristalni oblici trehaloze koji u svojoj strukturi ne sadrže molekule vode mogu u potpunosti rehidratizirati u svoj izvorni TRE_h oblik [132]. Za razliku od TRE_α oblika, koji se jednostavno rehidratizira u TRE_h oblik, TRE_β oblik je manje higroskopan i potrebna je visoka relativna vlažnost i visoki tlak vodene pare da bi se rehidratizirao u TRE_h oblik [132].

3.3. Rezultati dosadašnjih istraživanja trehaloze metodama EPR spektroskopije

U literaturi do danas metodama elektronske paramagnetske spektroskopije istraživana je isključivo trehaloza dihidrat. Međutim, do sada nema nikakvih istraživanja EPR metodama trehaloze u drugim polimorfnim oblicima. Ovdje će se dati kratki pregled svih dosadašnjih rezultata istraživanja trehaloze različitim tehnikama elektronske paramagnetske rezonancije.

Trehaloza dihidrat u stanju monokristala bila je predmet različitih istraživanja metodama elektronske magnetske rezonancije u posljednjih nekoliko desetljeća. Radikali inducirani ionizirajućim gama zračenjem na sobnoj temperaturi u monokristalu hidratizirane trehaloze su prvotno proučavani primjenom EPR (*X*-band) spektroskopije [135]. Neposredno nakon zračenja uzoraka, glavna je značajka EPR spektra 1:2:1 tripletna struktura s cijepanjem od 3 mT. Pod pretpostavkom da do stvaranja radikala dolazi s jednakom vjerojatnošću na obje monosaharidne jedinice trehaloze, ovaj radikal je pripisan C3 i C3' centriranom radikalu (radikal A). Neposredno nakon zračenja uzoraka trehaloze na 77 K opaženi su slični EPR spektri, za koje su autori pretpostavili da su uzrokovani istim vrstama radikala [135]. Pohranjivanjem monokristala trehaloze tri mjeseca na sobnoj temperaturi ili nakon tri dana termalnog napuštanja na 313 K, opazila se potpuna promjena EPR spektra, koja je ukazala na složeni tijek transformacije spomenutih C3 i C3' centriranih radikali u druge vrste radikala. Sekundarni radikali nastali na ovaj način stabilni su na sobnoj temperaturi barem jednu godinu i provizorno su pripisani dvjema vrstama alkilnih radikala, centriranima na C2 i C2', uz dodatnu formaciju karbonilne grupe na C3 i C3' (radikal B). Analizom EPR spektra prije i nakon transformacije, dane su pretpostavke mehanizama stvaranja i naknadne rekombinacije radikala [135]. Formiranje primarnih radikala autori su pripisali uklanjanju atoma vodika na određenim mjestima u prstenu monosaharidne jedinice, a mehanizam konverzije u sekundarne radikale pripisan je eliminaciji vode iz primarnih radikala.

Naknadna EPR istraživanja monokristala trehaloze ozračene rendgenskim zrakama na 77 K su pokazala prisutnost četiri različita alkoksi radikala s nesparenim elektronom na kisiku koje su autori označili s I, II, III i IV [136]. Kao moguća mjesta nesparenih elektrona ovih radikala predložena su redom: O2', O2, O3' i atom kisika O5 u prstenu monosaharidne jedinice. Dodatno, na 77 K su opažena i dva alkilna radikala označena kao VI i VII. Na osnovu analize prikupljenih EPR podataka, autori su radikal VI pripisali C2 centriranom

radikalu, a radikal VII C3 ili C3' centriranom radikalu. Radikal VII posjeduje iste karakteristike kao i radikal A opažen u prethodno opisanim istraživanjima [135] na 77 K, s 1:2:1 tripletnom strukturom i hiperfinim cijepanjem od 3 mT. Pohranom monokristala trehaloze dva tjedana na 77 K opažen je raspad radikala I i II, prilikom čega se radikal II transformirao u drugu vrstu radikala centriranog na C6 ugljikovom atomu, koji je označen kao radikal V [136].

Tablica 3.2: Sažetak literaturnih podataka istraživanja radikala induciranih ionizirajućim zračenjem u monokristalu hidratizirane trehaloze na različitim temperaturama.

Radikal	3 K [137]	10 K [42]	77 K [136]	77 K [41]	ST/77 K [135]	ST [138]
uhvaćeni elektron	radikal I					
alkilni radikal	radikal II (C3 ili C3')	R1 (C5')	radikal VII (C3 ili C3')	T1/T1* (C4)	radikal A (C3 ili C3')	I1 (C3')
		R2 (C5)	radikal VI (C2)	R2 (C5)		I2 (C2)
				T2 (C1')		I3 (?)
					radikal B (C2 ili C2')	S1(C2)
						S2 (?)
alkoksi radikal		R3 (O2)	radikal II (O2)	R3 (O2)		
	radikal III (O4')	R4 (O4')				
		T3 (O2')		T3 (O2')		
			radikal I (O2')	T4 (O4)		
			radikal III (O3')	T5 (?)		
		T6 (?)	radikal IV (O5)	T6 (?)		

Također je bilo pokušaja identifikacije primarnih radikala induciranih u monokristalu hidratizirane trehaloze ozračene rendgenskim zrakama na 3K [137]. Analiza EPR eksperimentalnih mjerenja pokazala je prisutnost tri različita radikala: uhvaćeni elektron

(Radikal I), alkilni radikal (Radikal II) i alkoksi radikal (radikal na kisiku) (Radikal III). Radikal II je također opažen u prethodno opisanim istraživanjima na 77 K (radikal VII i radikal A) [135, 136], a ovdje se pokazuje da je on prisutan već na 3 K i pripisan je C3 ili C3' centriranom radikalu. Također, pokazalo se da je O4' najvjerojatniji položaj nesparenog elektrona radikala III na 3 K, dok na 77 K ovaj radikal nije opažen [136]. Nadalje, istraživanja su ukazala na prisutnost dva dodatna alkoksi radikala, za koje nije određeno hiperfino cijepanje niti g-tenzori, a koji su prethodno proučavani na 77 K [137].

U najnovijim istraživanjima [41, 42, 138] za preciznije proučavanje radikala induciranih ionizirajućim zračenjem u monokristalu hidratizirane trehaloze, uz EPR mjerenja, korištene su i naprednije eksperimentalne tehnike elektronske magnetske rezonancije, kao što su elektronska-nuklearna dvostruka rezonancija (ENDOR) i tehnika ENDOR induciranog EPR-a (EIE). Osim toga, kvantno-mehanički teorijski pristup zasnovan na periodičnim DFT (engl. Density functional theory) izračunima parametara spinskog Hamiltonijana, korišten je za pouzdaniju identifikaciju glavnih radikala i analizu njihove geometrijske i elektronske strukture. Primjenom ove metodologije provela se karakterizacija i identifikacija dominantnih radikala induciranih rendgenskim zračenjem na 10 K u monokristalu hidratizirane trehaloze [42]. Zbog zračenja i EPR mjerenja provedenih na niskim temperaturama, smatra se da su opaženi radikali primarni radikali ili neka vrsta radikala bliska njima. Očekuje se da će poznavanje mehanizama njihovog stvaranja olakšati proučavanje stabilnih radikala induciranih na sobnoj temperaturi i rasvjetljavanje složenih transformacijskih mehanizama njihovog stvaranja. Rezultati ENDOR mjerenja omogućili su nedvojbeno određivanje šest tenzora hiperfinog cijepanja protona, a EIE tehnikom ove interakcije su povezane s tri različita radikala označena s R1, R2 i R3. Analizom EPR i EIE spektara pokazalo se da su R1 i R2 alkilni radikali, a R3 je alkoksi radikal. Također je identificirana prisutnost dodatnih alkoksi radikala, koji su označeni s R4. Teorijska analiza uključivala je molekulsko modeliranje primjenom DFT metode, koja je pokazala da su R1 i R2 redom alkilni radikali centrirani na C5' i C5, dok su R3 i R4 redom identificirani kao alkoksi radikali s nesparenim elektronima na O2 i O4'. Svi primarni radikali su identificirani kao radikali koji nastaju uklanjanjem atoma vodika. Radikal R1 pokazuje iste karakteristike kao i radikal II prethodno opažen u istraživanjima na 3K [137], gdje je krivo pripisan alkilnom radikalu centriranom na C3 ili C3'. Nadalje, radikal R4 najvjerojatnije odgovara radikalu III, koji je također opažen u istraživanjima na 3K [137], gdje je kao i u ovom slučaju pripisan radikalu s nesparenim

elektronom na kisiku O4'. Naročito značajnim se smatra nedostatak opažanja radikala I (uhvaćeni elektron) u EPR i ENDOR spektrima na 10 K, budući da su prethodna istraživanja na 3K pokazala njihovu prisutnost i stabilnost do 50 K [137].

Kao nastavak ovog istraživanja, radikali dobiveni rendgenskim zračenjem na 77 K dodatno su proučavani tehnikama elektronske magnetske rezonancije na istoj temperaturi. Prilikom toga opaženo je induciranje velikog broj različitih vrsta radikala, koji uključuju radikale R2 i R3 koji su prisutni već na 10 K [42], ali i sedam novih vrsta označenih s T1/T1* i T2 do T6. Analizom eksperimentalnih podataka dobivenih ENDOR tehnikom, s velikom točnošću određeno je pet tenzora hiperfinog vezanja, koji su na osnovu EIE mjerenja pripisani trima vrstama radikala centriranih na ugljiku (R2, T1/T1* i T2). Detaljnijom analizom EPR mjerenja opažena je prisutnost četiri dodatna alkoksi radikala (T3 – T6). Periodičnim DFT izračunima R2, T1/T1*, T2 su redom identificirani kao alkilni radikali centrirani na C5, C4 i C1' koji nastaju uklanjanjem atoma vodika, a T3 i R3 su redom pripisani radikalima centriranima na kisiku O2' i O2. T4 nije bilo moguće identificirati, iako postoje naznake da se radi o alkoksi radikalu s nesparenim elektronom na atomu kisika O4. Za T5 i T6 još uvijek nisu ponuđeni odgovarajući modeli radikala. Svi radikali centrirani na kisiku opaženi u prijašnjem istraživanju na 77 K [136], radikali I, II, III i IV, opaženi su i u istraživanju Tarpan i sur., te odgovaraju redom radikalima T4, R3, T5 i T6. Alkilni radikali T1/T1* najvjerojatnije odgovara radikalu VII, a R2 radikalu VI [136]. T2 i T3 po prvi put su opaženi u ovom istraživanju. Ovako veliki broj različitih radikala centriranih na kisiku opaženih na 77 K smatra se iznimno neuobičajenim i povezuje se s prisutnošću vode u kristalnoj rešetki trehaloze dihidrata.

Nedavna istraživanja De Cooman i sur. proučavala su također radikale inducirane neposredno nakon rendgenskog zračenje na sobnoj temperaturi [138]. Za razliku od prijašnjih istraživanja na sobnoj temperaturi [135], gdje je opažen jedan dominantan radikal (radikal A), u ovom istraživanju u prvih nekoliko dana nakon zračenja opažene su barem tri različite vrste radikala u monokristalu trehaloze (I1, I2 i I3). ENDOR i DFT analiza pokazala je da su I1 i I2 dominantni radikali, te da su najvjerojatnije povezani s ugljik centriranim radikalima C3' (I1) i C2 (I2) koji nastaju uklanjanjem vodika, gdje u slučaju radikala I2 dolazi do dodatnog stvaranja karbonilne grupe na C3. Radikal A opažen u prijašnjim istraživanjima, povezuje se s radikalom I1. Također su istraživana svojstva stabilnog EPR spektra, koji nastaje nakon tri dana termalnog napuštanja na 313 K ili pohranjivanjem monokristala trehaloze tri mjeseca na

sobnoj temperaturi. Ovakva istraživanja omogućuju proučavanje mehanizama koji povezuju stabilne radikale s primarnim radikalima. Analiza stabilnog EPR spektra pokazala je da prilikom termalnog napuštanja dolazi do raspada I1 i I2 radikala, te da je EPR spektar dominantno pod utjecajem drugih vrsta radikala, S1 i S2. Do sada nije bila moguća njihova identifikacija, međutim postoje indicije da je S1 alkilni radikal centriran na ugljiku C2.

U tablici 3.2 je dan pregled svih dosadašnjih rezultata EPR istraživanja radikala induciranih ionizirajućim zračenjem u monokristalu hidratizirane trehaloze na različitim temperaturama (3K [137], 10 K [42], 77K [41, 135, 136] i sobna temperatura [135, 138].

Sva dosadašnja istraživanja radikala nastalih pod utjecajem ionizirajućeg zračenja u α,α-trehalozi su provedena na monokristalu hidratizirane trehaloze. Kao što se vidi iz ovog literaturnog pregleda, još uvijek nisu identificirane sve paramagnetske vrste. Za razliku od trehaloze u hidratiziranom obliku, u literaturi nema dostupnih podataka o osnovnim molekulskim procesima i identifikaciji nastalih paramagnetskih centara u trehalozi koja u svojoj strukturi ne sadrži molekule vodu. Iz tog razloga u ovom istraživanju je započeto proučavanje paramagnetskih centara u krutoj trehalozi koja ne sadrži vodu metodom CW-EPR spektroskopije. Istraživana je njihova stabilnost metodom ubrzanog starenja i kinetika rekombinacije u ovisnosti o uređenosti molekula trehaloze. Identifikacija radikala u oblicima trehaloze koji u svojoj strukturi ne sadrže molekule vode u ovom trenutku ostaje kao otvoreni problem za daljnja istraživanja.

Također, u ovom doktorskom radu tehnikom elektronske paramagnetske rezonancije istraživana su i dozimetrijska svojstva trehaloze na sobnoj temperaturi. Prilikom toga proučavana je stabilnost paramagnetskih centara induciranih ionizirajućim gama zračenjem u ovisnosti o vremenu nakon zračenja. Za usporedbu, EPR spektri polikristalnih uzoraka hidratizirane trehaloze ozračene ionizirajućim gama zračenjem, proučavani su na vremenskoj skali od pet minuta do pet mjeseci nakon zračenja [139]. Opaženo je da se oblik i intenzitet EPR spektra mijenja u prvom mjesecu nakon zračenja, nakon čega je signal stabilan barem sljedećih pet mjeseci. Uzimajući u obzir stabilnost EPR signala ozračene trehaloze, autori su zaključili da je trehaloza pogodna za dozimetrijske potrebe i da može poslužiti kao materijal za nadziranje zračenja. Istraživan je također i utjecaj apsorbirane doze na koncentraciju induciranih paramagnetskih centara. Dosadašnja istraživanja na praškastim uzorcima polikristalne hidratizirane trehaloze su pokazala linearnu ovisnost između koncentracije induciranih paramagnetskih centara i doze zračenja do 4 kGy [140] i do 11 kGy [139]. Budući

da dosadašnji rezultati objavljeni u literaturi nisu konzistentni s obzirom na raspon u kojem je koncentracija zračenjem induciranih paramagnetskih radikala linearna s dozom, u ovom radu proučavan je utjecaj doze za trehalozu u hidratiziranom stanju. Također, dozimetrijska svojstva trehaloze koja u svojoj strukturi ne sadrži molekule vode još uvijek nisu istražena, tako da su dodatno proučavana dozimetrijska svojstva trehaloze u polikristalnom beta stanju i staklastom stanju.

§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Priprema uzoraka

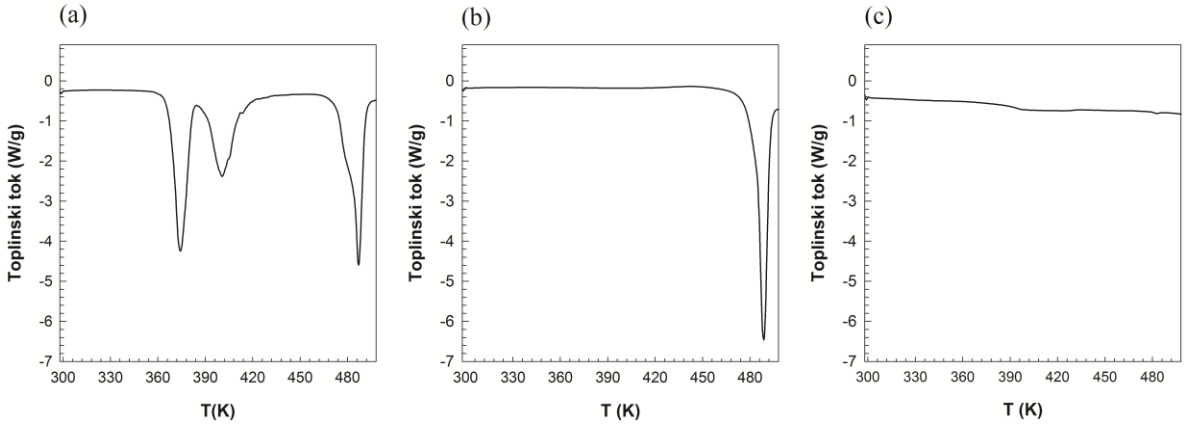
4.1.1. Priprema uzoraka u polikristalnom i staklastom stanju

U provedenim istraživanjima se koristila α,α-trehaloza u stanjima različite uređenosti molekula: α,α-trehaloza u staklastom stanju (TRE_g) i u polikristalnom beta stanju (TRE_β). Oba uzorka odgovaraju molekularnoj strukturi u kojoj nema molekula vode. Budući da postoji jako puno EPR podataka za monokristal hidratizirane trehaloze, kao što je opisano u poglavlju 3.3, za usporedbu su neka mjerenja provedena na hidratiziranoj trehalozi (TRE_h).

α,α-trehaloza (99 %) kupljena je od Sigma-Aldrich proizvođača u hidratiziranom polikristalnom stanju TRE_h. Uzorci TRE_h korišteni su za dobivanje trehaloze u polikristalnom beta stanju i staklastom stanju. Trehaloza TRE_β pripremljena je napuštanjem TRE_h u trajanju od četiri sata na temperaturi od 403 K i pri vakuumu od 500 mbar, slijedeći objavljenu proceduru kalorimetrijskih mjerenja [37]. Nije opažena bitna razlika između TRE_β pripremljene na ovaj način i one nabavljene od Acros Organics proizvođača. Staklasto stanje trehaloze pripremilo se brzim hlađenjem taline (488 K) TRE_β ispod temperature stakliša. Uzorci su čuvani u eksikatoru s bezvodnim fosfor (V) oksidom (P_2O_5) na 0 % relativne vlažnosti [141].

Budući da je fazni dijagram trehaloze poznat kao i karakteristično termodinamičko ponašanje kristalnog i amorfnog stanja [8, 38, 128], razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) koristila se kao potvrda fizikalnih stanja pripremljenih uzoraka. Kalorimetrijska mjerenja provedena su koristeći Mettler-Toledo DSC822e razlikovni pretražni kalorimetar, opremljen Apollo 100 sistemom za hlađenje s tekućim dušikom. Kalorimetar je prethodno kalibriran pomoću indija. Korištene su aluminijske posudice volumena 40 μL, a prazna aluminijska posudica korištena je kao referentni uzorak. DSC eksperimenti provedeni su na uzorcima trehaloze, TRE_h, TRE_β i TRE_g, mase između 5 i 15 mg. Uzorci su mjereni u aluminijskim posudicama, s rupicom na poklopcu. Sva kalorimetrijska mjerenja su izvedena u temperaturnom području od 298 K do 498 K, brzinom zagrijavanja od 20 K min^{-1} pri struji

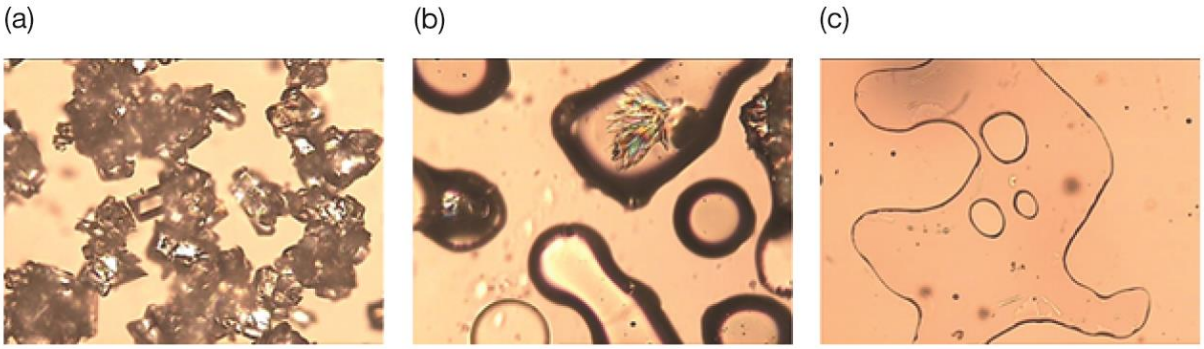
dušika od 25 mL min^{-1}. Dobivene DSC krivulje uspoređene su s podacima u literaturi (slika 4.1).



Slika 4.1: DSC krivulje uzoraka trehaloze u stanjima različite uređenosti molekula: dihidrat, TRE_h, (a), polikristal, TRE_β, (b) i staklasto stanje, TRE_g, (c), tijekom zagrijavanja brzinom 20 K min^{-1}.

Detaljnim proučavanjem DSC krivulje dobivene zagrijavanjem uzorka TRE_h (slika 4.1 a) prvo se uočava endotermni maksimum na otprilike 373 K, koji se pripisuje gubitku vode iz TRE_h [8, 37]. Nakon gubitka vode trehaloza prolazi kroz složene transformacije stanja uređenosti i u konačnici se formira beta kristalno stanje, TRE_β, kao temperaturno najviše polimorfno stanje [8]. TRE_β se tali na temperaturi većoj od 473 K što je popraćeno endotermnim maksimumom na otprilike 488 K. Da je tim postupkom zaista i postignut TRE_β polimorf, dokazuje se njegovom DSC analizom pri čemu DSC krivulja zagrijavanja uzorka smije sadržavati samo prethodno spomenuti endotermni maksimum na otprilike 488 K (slika 4.1 b) koji je prema faznom dijagramu trehaloze karakterističan za taljenje beta kristalnog fizikalnog stanja. DSC krivulja grijanja uzorka TRE_g (slika 4.1 c) pokazuje prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje pri temperaturi od otprilike 390 K što je karakteristično za staklasto stanje trehaloze [8, 38]. Pojedine faze vizualiziraju se svjetlosnim mikroskopom kao što je prikazano na slici 4.2.

Difrakcija rendgenskog zračenja na uzorcima TRE_β i TRE_g pokazala je difrakcijsku sliku koja potvrđuje polikristaliničnost uzorka TRE_β, dok je u slučaju TRE_g nije bilo, što potvrđuje neuređenost sustava (podaci nisu prikazani).



Slika 4.2: Svjetlosnim mikroskopom su proučene promjene polimorfa trehaloze zagrijavanjem od sobne temperature do temperature taljenja iznad 473 K: dihidrat, TRE_h, (a), polikristal, TRE_β, (b) i staklasto stanje, TRE_g, (c).

4.1.2. Induciranje paramagnetskih centara u polimorfima trehaloze

Paramagnetski centri u polimorfima trehaloze inducirani su gama zračenjem *ex situ* na sobnoj temperaturi. Pri tome se koristio panoramskim uređajem za ozračivanje gama zrakama ^{60}Co (Laboratorij za radijacijsku kemiju i dozimetriju Instituta Ruđer Bošković). Brzina apsorbirane doze bila je 3,2 Gy s^{-1}. Uzorci su ozračeni dozama u rasponu od 0,5 do 50 kGy. Masa uzoraka pritom je bila otprilike 10 mg. Uzorci su ozračivani u plastičnim kivetama s poklopcem, nakon čega su za EPR mjerenja premješteni u kvarcne EPR cjevčice.

4.1.3. EPR mjerenja polimorfa trehaloze

4.1.3.1. Mjerenje spin-rešetka relaksacijskog vremena

U istraživanjima spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona stabilnog paramagnetskog centra u trehalozi ozračenoj gama zračenjem, apsorbirana doza zračenje bila je 10 kGy , što je u rasponu odgovarajućeg EPR odziva u smislu intenziteta signala [140]. Da bi se osigurala stabilnost paramagnetskog signala kroz duže vrijeme (1 godina), prije samog EPR mjerenja uzorci su izotermno napuštani na temperaturi od 313 K, tri dana [135]. EPR mjerenja su izvršena na uzorcima u atmosferi argona u zataljenim kvarcnim cjevčicama (unutarnji promjer: 3 mm).

4.1.3.2. Dozimetrija

Istraživanjima svojstava trehaloze interesantnim za dozimetriju htjelo se je utvrditi na koji način stupanj uređenosti molekula u materijalu utječe na paramagnetske centre inducirane ionizirajućim zračenjem. Pri tome su provedena dva tipa eksperimenata: a) utjecaj doze na koncentraciju induciranih paramagnetskih centara i b) termička stabilnost induciranih paramagnetskih centara neposredno nakon ozračivanja.

U istraživanjima utjecaja doze zračenja na koncentraciju induciranih paramagnetskih centara u polimorfima α,α-trehaloze, uzorci TRE_h, TRE_β i TRE_g su ozračeni dozama u rasponu od 0,5 do 50 kGy . Izotermno napuštanje izvedeno je držanjem ozračenih uzoraka u vakuumu (500 mbar) na temperaturi od 313 K, tri dana, da bi se osigurao EPR signal stabilan kroz duže vremensko razdoblje [135, 138].

U istraživanjima toplinske stabilnosti i kinetike raspada paramagnetskih centara induciranih gama zračenjem, uzorci TRE_β i TRE_g su ozračeni dozom od 10 kGy. Snimanje EPR signala započeto je unutar 10 minuta nakon završetka zračenja i taj signal je uzet kao referentni signal u trenutku $t = 0$ min. Snimanje uzoraka vršeno je u kvarcnim EPR cjevčicama (unutarnji promjer:3 mm).

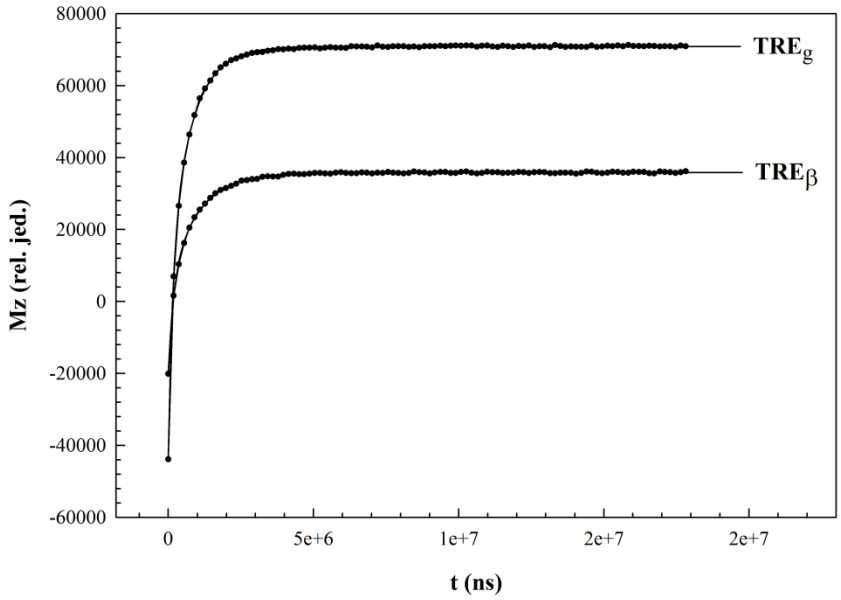
4.2. Laboratorijski postav

4.2.1. Mjerenje spin-rešetka relaksacijskog vremena

Dinamička svojstva krute trehaloze istražena su metodom impulsne EPR (X-band) spektroskopije uređajem Bruker ELEXSYS 580 (Laboratorij za magnetske rezonancije Instituta Ruđer Bošković). Budući da su se provodila mjerenja na temperaturama do 5 K, koristila se krio-linija za tekući helij i temperaturna jedinica proizvođača Oxford Instruments (± 0,1 K). Spin-rešetka relaksacijska vremena paramagnetskih centara u polikristalnom i staklastom stanju trehaloze određena su metodom oporavka magnetizacije iz područja inverzije (engl. inversion recovery) prema shemi impulsnih sljedova prikazanih na slici 2.7 ($d_1 = 400$ ns, $d_2 = 200$ ns). Vrijeme trajanja primijenjenog pripravnog impulsa π bilo je 48 ns.

Kao što je prethodno pokazano [34], efektivno spin-rešetka relaksacijsko vrijeme T_1^* je izvedeno prilagodbom eksperimentalnih podataka na dvoeksponencijalnu funkciju pri čemu

se duljoj i dominantnoj komponenti pripisuje značenje efektivnog spin-rešetka relaksacijskog vremena T_1^* (slika 4.3).



Slika 4.3: Magnetizacijske krivulje na 80 K za uzorke trehaloze u polikristalnom (TRE_β) i staklastom (TRE_g) stanju. Pune linije predstavljaju prilagodbu eksperimentalnih podataka (•) na dvoeksponencijalnu funkciju.

4.2.2. Dozimetrija

CW-EPR spektri su snimani Varian E-109 spektrometrom opremljenim mikrovalnim mostom Bruker ER 041 XG s radnom frekvencijom u području 9,5 GHz (*X*-band). Eksperimentalni podaci su dobiveni i analizirani koristeći komercijalni EW program [142].

U istraživanjima utjecaja doze zračenja na koncentraciju induciranih paramagnetskih centara, CW-EPR spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi koristeći pravokutnu TE104 dvostruku šupljinu. U jednoj šupljini nalazio se Varianov EPR standard „strong pitch“ (g = 2,0028, $3 \cdot 10^{15}$ spin cm^{-1}) čiji je položaj ostao nepromijenjen tokom cijelog eksperimenta, a u drugoj uzorak. Odabrana mikrovalna snaga (0,1 mW) i amplituda modulacije (0,1 mT) su bile znatno ispod vrijednosti koje uzrokuju zasićenje signala i promjene oblika spektra [143]. Mjerenja su ponavljana nekoliko puta za različite položaje uzorka, na način da se uzorak u šupljini rotirao. Na taj način uklonjen je mogući utjecaj nehomogenosti ili anizotroponosti

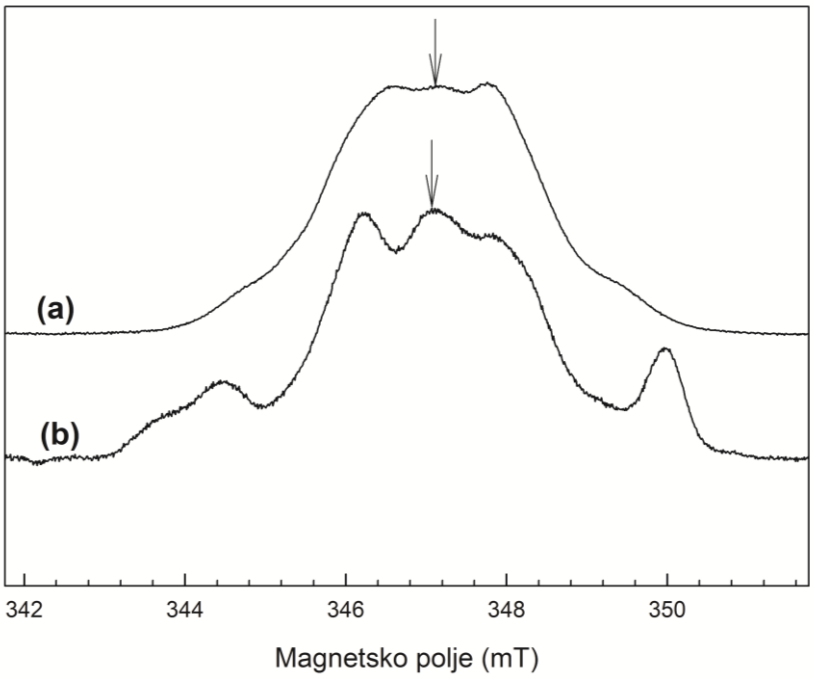
uzorka na izmjereni EPR signal [144]. Za vrijeme eksperimenta, vertikalni položaj uzorka u šupljini je bio nepromijenjen da bi se izbjegle greške u g-faktoru i intenzitetu signala.

Za vrijeme istraživanja termičke stabilnosti induciranih paramagnetskih centara, EPR mjerenja su izvedena u dielektričnoj EPR šupljini. Temperatura uzorka unutar EPR šupljine je kontrolirana strujom dušika, uređajem Bruker ER 4111 VT (± 1 K). Senzor temperature bio je termopar izrađen od legura Chromela i Alumela pozicioniran u EPR šupljini ispod uzorka. EPR mjerenja ozračenih TRE_{β} i TRE_{g} provedena su na pet različitih temperatura 333 K, 343 K, 353 K, 358 K i 363 K. Vremenski period od 6 sati bio je dovoljan da se odredi termička stabilnost EPR signala uzoraka neposredno nakon zračenja. Intenzitet EPR signala određen je dvostrukom integracijom eksperimentalnog EPR spektra.

§ 5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Spin-rešetka relaksacijsko vrijeme stabilnog paramagnetskog centra u trehalozi ozračenoj gama zračenjem

Na slici 5.1 su prikazani karakteristični spektri ozračene trehaloze TRE_g i TRE_β dobiveni impulsnom EPR tehnikom, snimanjem intenziteta signala elektronske spinske jeke kao funkcije magnetskog polja (engl. field sweep echo).



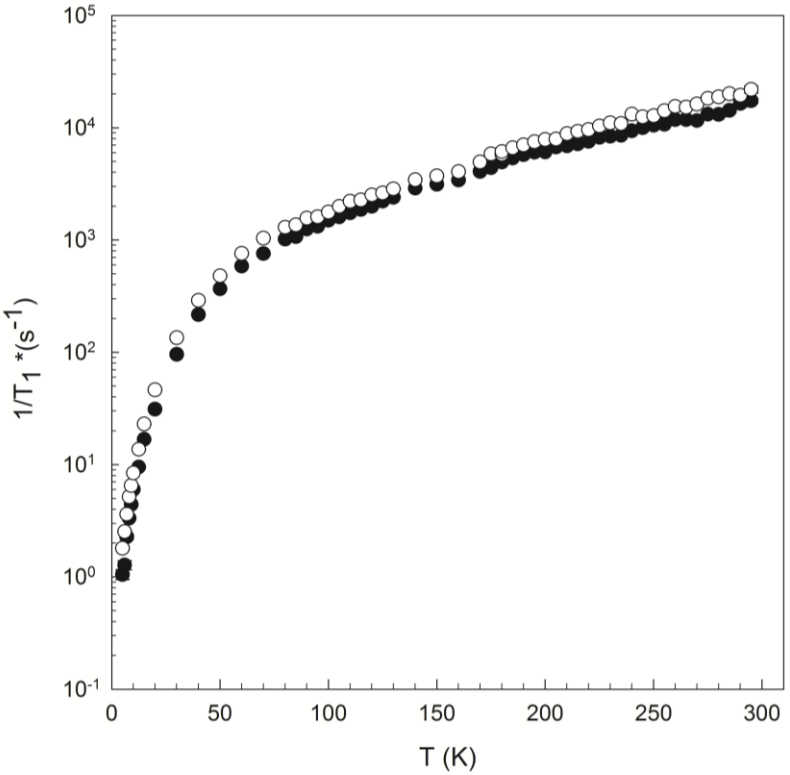
Slika 5.1: Intenzitet signala elektronske spinske jeke snimljen na 80 K kao funkcija magnetskog polja za trehalozu u kristalnom stanju, TRE_β, (a) i staklastom stanju , TRE_g, (b). Vrijeme između dva pulsa bilo je 200 ns, a vrijeme trajanja π pulsa bilo je 48 ns. Mjerenje spin-rešetka relaksacijskih vremena paramagnetskih centara u polikristalnom i staklastom stanju trehaloze provedeno je na magnetskom polju koje odgovara g-tenzoru 2,00458, kao što je označeno strelicama.

Eksperimentalni podaci prikazani na slici 5.1 ukazuju na prisutnost nekoliko različitih vrsta radikala, koji još uvijek nisu identificirani za trehalozu koja u svojoj strukturi ne sadrži

molekule vode. Spin-rešetka relaksacijska vremena paramagnetskih centara u polikristalnom i staklastom stanju izmjerena su na centralnom magnetskom polju oko g-tenzora, gdje je opažena najveća razlika između spin-rešetka relaksacijskih vremena izmjerenih u polikristalnom i staklastom stanju, u odnosu na druge spektralne pozicije [145]. Na osnovu istraživanja identifikacije radikala induciranih zračenjem u hidratiziranoj trehalozi TRE_h [41], može se pretpostaviti da se tu radi o alkilnim radikalima centriranim na atomu ugljika.

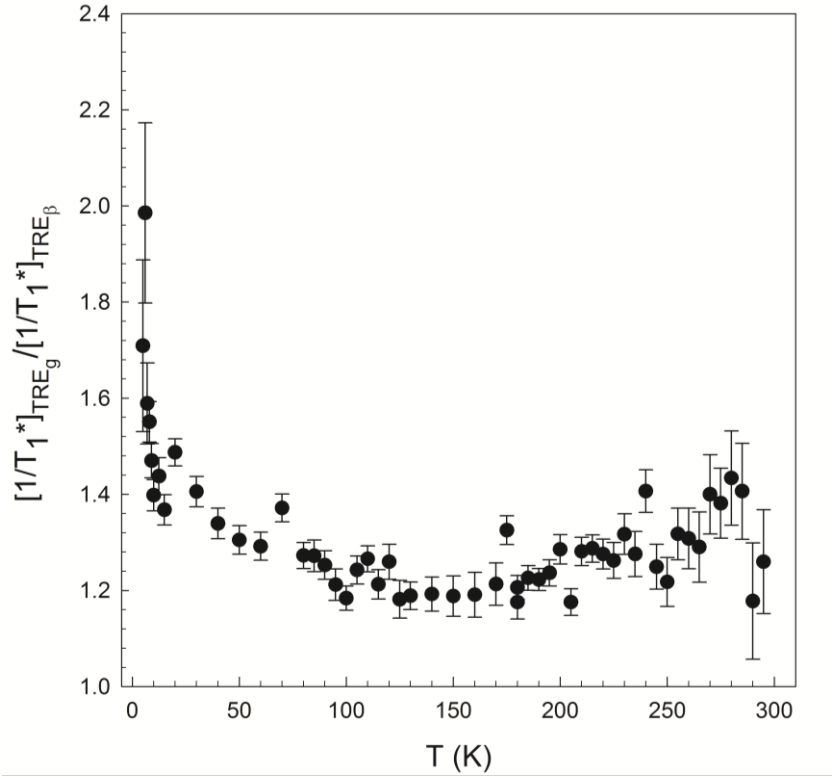
5.1.1. Temperaturna ovisnost spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona

Eksperimentalni rezultati mjerenja spin-rešetka relaksacijskih vremena u TRE_β i TRE_g u temperaturnom intervalu od 5 do 295 K prikazani su na slici 5.2. Može se opaziti da je u cijelom proučavanom temperaturnom intervalu izmjerena brzina spin-rešetka relaksacijskog vremena, $1/T_1^*$, u staklastom stanju, veća od one izmjerene u kristalnom stanju. Ovo ukazuje na bolju izmjenu energije između spinskog sustava i rešetke u staklastom stanju u odnosu na kristalno stanje.



Slika 5.2: Temperaturna ovisnost brzine spin-rešetka relaksacijskog vremena elektrona, $1/T_1^*$, ozračene trehaloze u kristalnom stanju, TRE_β, (•) i staklastom stanju, TRE_g, (o).

Da bi se bolje proučila opažena razlika u izmjerenim spin-rešetka relaksacijskim vremenima, koristi se prikaz na slici 5.3, koji daje temperaturnu ovisnost omjera brzina spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona u staklastom stanju $\left[1/T_1^*\right]_{\mathrm{TREg}}$ i polikristalnom stanju $\left[1/T_1^*\right]_{TRE\beta}$. Rezultati ukazuju da se razlike u izmjerenim T_1^* u TRE_β i TRE_g povećavaju snižavanjem temperature. Tako na primjer na temperaturama iznad otprilike 100 K se ne opaža velika razlika, međutim na nižim temperaturama ova razlika postaje sve veća i na najnižoj temperaturi koja je proučavana u ovom eksperimentu (5 K) spin-rešetaka relaksacijska vremena se razlikuju za otprilike faktor 2.

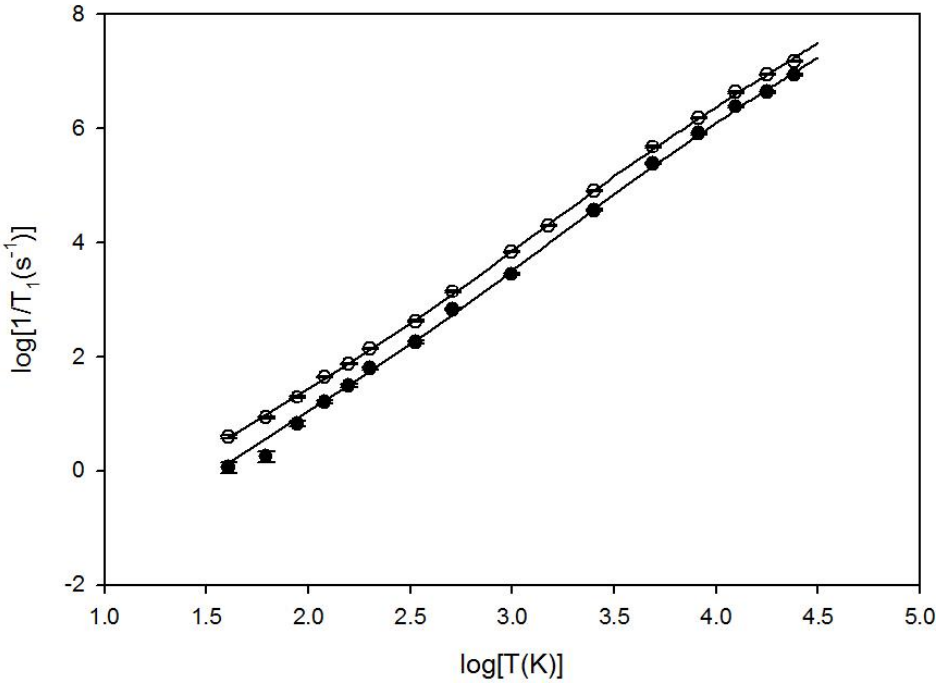


Slika 5.3: Omjer brzina spin-rešetka relaksacije elektrona ozračene trehaloze u staklastom stanju $\left[1/T_1^*\right]_{\mathrm{TREg}}$ i kristalnom stanju $\left[1/T_1^*\right]_{TRE\beta}$ u ovisnosti o temperaturi.

Teorijska analiza eksperimentalnih podataka se stoga fokusirala upravo na temperaturni interval ispod 80 K, gdje se opaža najveća razlika u brzinama spin-rešetka relaksacije između trehaloze u TRE_β i TRE_g stanju. Na ovim temperaturama vezanje spina elektrona s rešetkom se može modelirati pretpostavljajući dva doprinosa [109, 146]:

$$\frac{1}{T_1} = aT^m + b\frac{T^9}{\Theta_D^7} J_8\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \tag{5.1}$$

gdje je Θ_D Debyeova temperatura. Pretpostavlja se da je prvi član u jednadžbi (5.1) dominantan na jako niskim temperaturama, a drugi predstavlja dvofononski Ramanov proces koji uključuje cijeli akustični fononski spektar. Na slici 5.4 prikazani su rezultati prilagodbe eksperimentalnih podataka za $1/T_1^*$ na jednadžbu (5.1) u temperaturnom intervalu od 5 do 80 K.



Slika 5.4: Eksperimentalni podaci dobiveni mjerenjem brzine spin-rešetka relaksacijskog vremena elektrona, $1/T_1^*$, u ozračenoj trehalozi u kristalnom stanju, TRE_β, (•), i u staklastom stanju, TRE_g, (o), u temperaturnom intervalu od 5 do 80 K. Pune linije predstavljaju prilagodbu eksperimentalnih podataka (•) i (o) na jednadžbu (5.1). Dobiveni parametri dani su u tablici 5.1.

Parametri dobiveni prilagodbom eksperimentalnih podataka na jednadžbu (5.1) dani su u tablici 5.1. Treba istaknuti da Debyeova temperatura za trehalozu u literaturi nije poznata, a temperatura Θ_D izvedena ovom analizom se može smatrati EPR efektivnom Debyeovom temperaturom izvedenom iz EPR mjerenja. Najveća razlika između parametara dobivenih ovom analizom za uzorke trehaloze u TRE_β i TRE_g stanju može se vidjeti u prvom članu u

jednadžbi (5.1), koji je dominantan na niskim temperaturama, gdje se opaža otprilike 70% veći doprinos u staklastom stanju trehaloze u odnosu na kristalno stanje (parametar a u tablici 5.1). Ovo opažanje ukazuje na dodatne mehanizme, kao npr. staklaste modove, koji su odgovorni za efikasnije vezanje spina elektrona s rešetkom u staklastom stanju u odnosu na polikristalno stanje na niskim temperaturama.

Tablica 5.1: Parametri izračunati prilagodbom eksperimentalnih podataka dobivenih mjerenjem brzine spin-rešetka relaksacije elektrona ($1/T_1^*$) u temperaturnom intervalu od 5 – 80 K u ozračenoj trehalozi u staklastom stanju, TRE_g, i kristalnom stanju, TRE_β, prema jednadžbi (5.1).

$$\frac{1}{T_1} = aT^m + b\frac{T^9}{\Theta_D^7} J_8\left(\Theta_D / T\right)$$

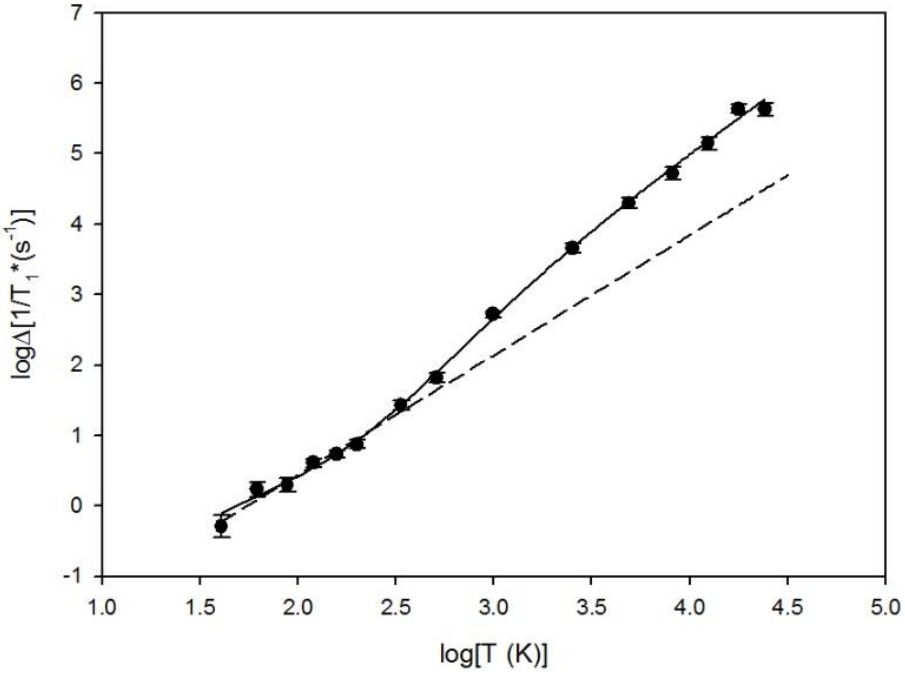
parametri	TRE_g	TRE_β
a ($s^{-1}K^{-m}$)	0,05 ± 0,006	0,03 ± 0,009
m	2,21 ± 0,06	2,3 ± 0,1
b ($s^{-1}K^{-2}$)	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,2
Θ_D (K)	108 ±7	115 ± 17

Da bi se iz ovih eksperimentalnih podataka izdvojio doprinos dodatnih modova u staklastoj trehalozi, razmatra se razlika između spin-rešetka relaksacijskih vremena, $1/T_1^*$, u staklastom i polikristalnom stanju:

$$\Delta\left[1/T_1^*\right] = \left[1/T_1^*\right]_{TRE_g} - \left[1/T_1^*\right]_{TRE_\beta} \tag{5.2}$$

kao što je prikazao na slici 5.5 ova razlika bi trebala odgovarati višku vibracijskih stanja u staklastom stanju u odnosu na kristal. Budući da je najveća razlika između izmjerenih $1/T_1^*$ u staklastom i polikristalnom stanju krute trehaloze opažena na najnižim temperaturama, prvotno se promatraju samo eksperimentalni podaci dobiveni ispod 15 K. Teorijskom analizom se želi utvrditi, da li ova razlika ima istu temperaturnu ovisnost kao spin-rešetaka

relaksacijsko vrijeme u staklastom i/ili polikristalnom stanju. U području jako niskih temperatura (prvih 7 točaka), očekuje se doprinos direktnih procesa za koje vrijedit linearna temperaturna ovisnost. Ako se podaci simuliraju pretpostavljajući doprinos samo prvog člana u jednadžbi (5.1) tada slijedi eksponent $m \sim 1{,}7$ (tablica 5.2). Usporedbom parametara u tablici 5.1 i 5.2 može se vidjeti da je eksponent m koji se opaža za $\Delta\left[1/T_1^*\right]$, manji u odnosu na onaj dobiven u staklastom stanju $\left[1/T_1^*\right]_{TRE_g}$ i kristalnom stanju $\left[1/T_1^*\right]_{TRE_\beta}$. Ovi rezultati podržavaju ideju da u staklastom stanju uz akustične fonone postoje dodatni mehanizmi koji potiču efikasnije vezanje spinskog sustava s rešetkom u odnosu na kristalno stanje.



Slika 5.5: Razlika, $\Delta\left[1/T_1^*\right]$, izmjerenih brzina spin-rešetka relaksacijskih vremena spina elektrona u ozračenoj trehalozi u staklastom stanju $\left[1/T_1^*\right]_{TRE_g}$ i kristalnom stanju $\left[1/T_1^*\right]_{TRE_\beta}$ (•) kao funkcija temperature. Crtkana linija predstavlja prilagodbu eksperimentalnih podataka (prvih 7 niskotemperaturnih točaka) na jednadžbu aT^m, dok puna linija predstavlja prilagodbu eksperimentalnih podataka na jednadžbu (5.9). Parametri dobiveni simulacijom predstavljenih eksperimentalnih podataka dani su u tablici 5.2.

Tablica 5.2: Parametri dobiveni analizom razlike izmjerenih brzina spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona u ozračenoj trehalozi, $\Delta\left[1/T_1^*\right]=\left[1/T_1^*\right]_{TRE_g}-\left[1/T_1^*\right]_{TRE_\beta}$, prikazanih na slici 5.5, izračunati prema jednadžbi aT^m (samo prvih 7 niskotemperaturnih točaka) i prema jednadžbi (5.3).

parametri	$\Delta\left[\frac{1}{T_1^*}\right]=aT^m$	$\Delta\left[\frac{1}{T_1^*}\right]=aT^m+b\frac{T^9}{\Theta_b^7}J_8\left(\Theta_b/T\right)$
a ($s^{-1}K^{-m}$)	0,05 ± 0,02	0,13 ± 0,08
m	1,7 ± 0,1	1,2 ± 0,3
b ($s^{-1}K^{-2}$)		0,34 ± 0,03
Θ_b (K)		71 ± 11

Kao što je opisano u teorijskoj osnovici, u literaturi postoje različiti modeli koji opisuju svojstva materijala u staklastom stanju na niskim temperaturama. Pri analizi ovih eksperimentalnih mjerenja težište je na teorijskim pristupima koji povezuju stanje neuređenosti krute matrice s niskotemperaturnim vibracijskim modovima, koji su karakteristični za staklasto stanje, a nisu prisutni u kristalima. Pri tome se promatra na koji način postojeće teorije ili teorije u razvoju mogu opisati ove rezultate. Spin-rešetka relaksacija spina elektrona u staklastom stanju na jako niskim temperaturama se može promatrati u kontekstu svojstava krutina u staklastom stanju, koja se često opisuju sistemima s dvostrukom asimetričnom potencijalnom jamom, gdje je dinamika na niskim temperaturama određena fononski induciranim kvantnomehaničkim tuneliranjem između sistema s dva energetska nivoa ili klasičnim termalno aktiviranim prelascima preko barijere [85]. Model mekog potencijala je jedan od modela koji se uspješno primijenio u različitim spektroskopskim metodama za opisivanje svojstava staklastog stanja na niskim temperaturama. Ideja je bila vidjeti da li se eksperimentalno opažena razlika spin-rešetka relaksacijskog vremena u staklastom i kristalnom stanju trehaloze može opisati ovim formalizmom. Pritom su se koristili rezultati nedavnih EPR istraživanjima provedenih na krutom etanolu [111], u kojima se po prvi put ovaj model koristio za izračunavanje doprinosa staklastih modova vezanju spina elektrona s rešetkom. Da bi se rasvijetlio efektivni mehanizam staklastih modova u

ovom istraživanju, spin-rešetka relaksacijsko vrijeme spina elektrona je izračunata unutar modela mekog potencijala, pod pretpostavkom da staklasti modovi moduliraju elektron-nuklearnu dipolarnu interakciju između spina elektrona paramagnetske probe i protona u matrici. Pretpostavka ovih istraživanja je da opažena brža spin-rešetka relaksacija u staklastom stanju nastaje zbog dodatnih staklastih modova koji postoje u staklastom stanju uz akustične fonone i koji su vezani sa spinom elektrona paramagnetske probe putem elektron-nuklearne dipolarne interakcije. Budući da su u ovom istraživanju EPR eksperimentalni podaci dobiveni mjerenjima na temperaturama iznad 5 K, očekuje se da dinamika u staklastom stanju neće biti određena kvantnomehaničkim tuneliranjem, već termalno aktiviranim relaksacijama sistema s dvostrukom potencijalnom jamom. Na niskim temperaturama model mekog potencijala predviđa temperaturnu ovisnost brzine spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona induciranog termalno aktiviranim relaksacijama sistema s dvije potencijalne jame kao $1/T_1 \propto T^{7/4}$ [3, 111]. Ako se ovaj rezultat usporedi s predviđanjima standardnog modela s dva energetska nivoa, $1/T_1 \propto T^{3/2}$, opaža se teorijski drugačija temperaturna ovisnost [35], koju je eksperimentalno teško jednoznačno razlučiti. Kao što je prethodno opisano, model mekog potencija je baziran na asimetričnoj dvostrukoj potencijalnoj jami $V(x)$, koja je definirana s udaljenošću d i energijom asimetrije Δ između dva minimuma s visinom barijere $V \geq \Delta/2$. Specifičnost ovog pristupa je u tome da je funkcija raspodjela visina barijera $g(V)$ i energija između dva minimuma $f(\Delta)$ uzeta prema relacijama (2.140). Također, posebnost ovog pristupa je što je dodatno uzeta u obzir i funkcija raspodjele udaljenosti d između dva minimuma dvostruke potencijalne jame. Upravo ove pretpostavke dovode do specifične temperaturne ovisnosti $1/T_1 \propto T^{7/4}$. Usporedbom eksperimentalnih podataka prikazanih na slici 5.5 i u tablici 5.2 na najnižim temperaturama ($T \leq 15$ K) s predviđanjima modela mekog potencijala, vidi se da se oni dobro slažu s predviđenom $1/T_1 \propto T^{7/4}$ ovisnošću. Iz tog razloga se u ovom istraživanju predlaže da je efikasnije vezanje spina elektrona s rešetkom u staklastom stanju krute trehaloze na najnižim temperaturama (5 – 15 K) uzrokovano termalno aktiviranom dinamikom staklastih modova ($m \sim 1{,}7$). Zanimljivo je da se do sličnih zaključaka došlo i u prijašnjim istraživanjima ovog tipa [111], gdje se promatrao drugi sistem (kruti etanol) s drugim tipom paramagnetskih proba (nitroksilni radikali) na niskim temperaturama, što ukazuje na univerzalnost utjecaja staklastih

modova na spin-rešetka relaksaciju elektrona u sustavima karakteriziranima neuređenošću matrice.

Također, što se tiče utjecaja modova bozonskog vrha na izmjenu energije između spinskog sustava i rešetke, pretpostavlja se da bi oni kao lokalizirani meki modovi u staklastom stanju, trebali utjecati na elektron-nuklearnu dipolarnu interakciju između spina elektrona i protona koji sudjeluje u mekom modu. Očekuje se da ovi modovi djeluju na spin-rešetka relaksaciju na analogan način kao i akustični fononi, odnosno putem direktnih procesa na ekstremno niskim temperaturama i Ramanovim procesima na višim temperaturama. Budući da se u ovom istraživanju proučavaju samo temperature iznad 5 K, pretpostavlja se da efekt direktnih procesa, koji uključuju rezonantne modove bozonskog vrha neće imati značajan doprinos. Međutim, na temperaturama iznad nekoliko kelvina se očekuje da bi se utjecaj Ramanovih procesa koji uključuju modove bozonskog vrha mogao detektirati. U nedavnim teorijskim istraživanjima [3] se pokazalo da unutar modela mekog potencijala Ramanovi procesi s modovima bozonskog vrha i oni s akustičnim modovima pokazuju istu temperaturnu ovisnost $1/T_1$. U dvofononskom Ramanovom procesu dolazi do prijelaza u spinskom sustavu na način da se npr. stvori jedan fonon i zatim anihilira jedan kvanta mekog moda i obrnuto. Iz tog razloga, na sličan način kao i u jednadžbi (5.1), spin-rešetka relaksacija inducirana termalno aktiviranom dinamikom staklastih modova i Ramanovim procesom s modovima bozonskog vrha ima sljedeću temperaturnu ovisnost:

$$\frac{1}{T_1} = aT^m + b\frac{T^9}{\Theta_b^7} J_8\left(\Theta_b / T\right),\ \Theta_b = \frac{\hbar\omega_b}{k_B} \tag{5.3}$$

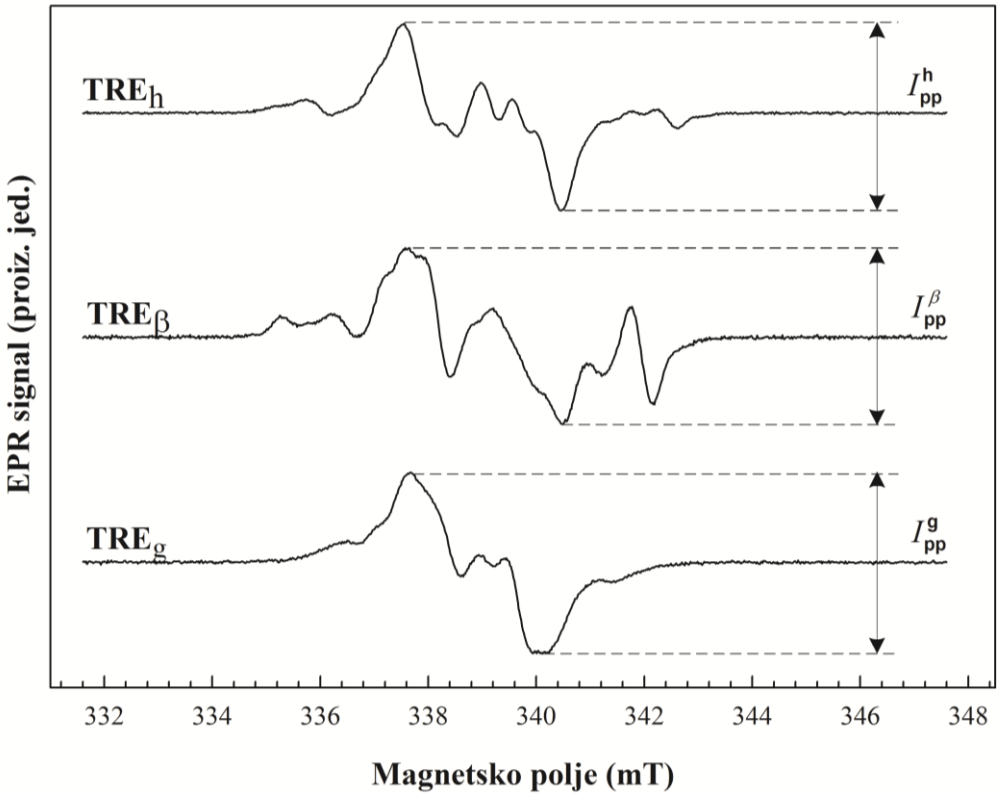
gdje je Θ_b temperatura koja odgovara frekvenciji maksimalnog doprinosa modova bozonskog vrha. Kada se eksperimentalni podaci $\Delta\left[1/T_1^*\right]$ u temperaturnom intervalu od 5 do 80 K prikazani na slici 5.5 analiziraju jednadžbom (5.3), dobije se $\Theta_b = (71 \pm 11)$ K, što odgovara energiji od 5 – 6 meV (tablica 5.2). Ovi rezultati su u skladu s eksperimentima neelastičnog neutronskog raspršenja na uzorcima krute trehaloze, gdje je upravo u tom rasponu energija opažen višak vibracijske gustoće stanja u odnosu na gustoću stanja predviđenu Debyeovim modelom, što se pripisalo pojavi bozonskog vrha [55, 147]. Relativno visoka energija pobuđenja modova bozonskog vrha dobivena ovom analizom, može se povezati sa svojstvom molekula trehaloze koje mogu formirati guste mreže vodikovih veza. Naime, kao što je prethodno opisano u poglavlju 3.1, istraživanja neutronskog raspršenja na

različitim materijalima u staklastom stanju koja mogu formirati mreže vodikovih veza pokazala su sistematsku vezu između energije pobuđenja modova bozonskog vrha i gustoće vodikovih veza [115]. Rezultati tog istraživanja su pokazali da se povećavanjem gustoće vodikovih veza također povećava i energija bozonskog vrha, dok se njegov intenzitet smanjuje. U tom istraživanju, autori su pojavu bozonskog vrha povezali s libracijom molekula koje u staklastom stanju formiraju klastere/grupe prosječnog broja molekula od otprilike 2 do 5. Povećanje gustoće vodikovih veza može dovesti do povećanja veličina ovih klastera, zbog čega se intenzitet bozonskog vrha, odnosno ukupan broj vezanih libracija, smanjuje. Ovakav je opis u skladu s modelom mekog potencijala, u kojem kvazilokalizirani niskofrekventni vibracijski modovi, dodatno doprinose vezanju spina elektrona i rešetke uz akustične fonone. Dakle, može se zaključiti da je uz termalno aktiviranu dinamiku staklastih modova, spin-rešetka relaksacija u staklastom stanju trehaloze dodatno pod utjecajem Ramanovog procesa s modovima bozonskog vrha.

5.2. Dozimetrija

5.2.1. Utjecaj doze na koncentraciju induciranih paramagnetskih centara

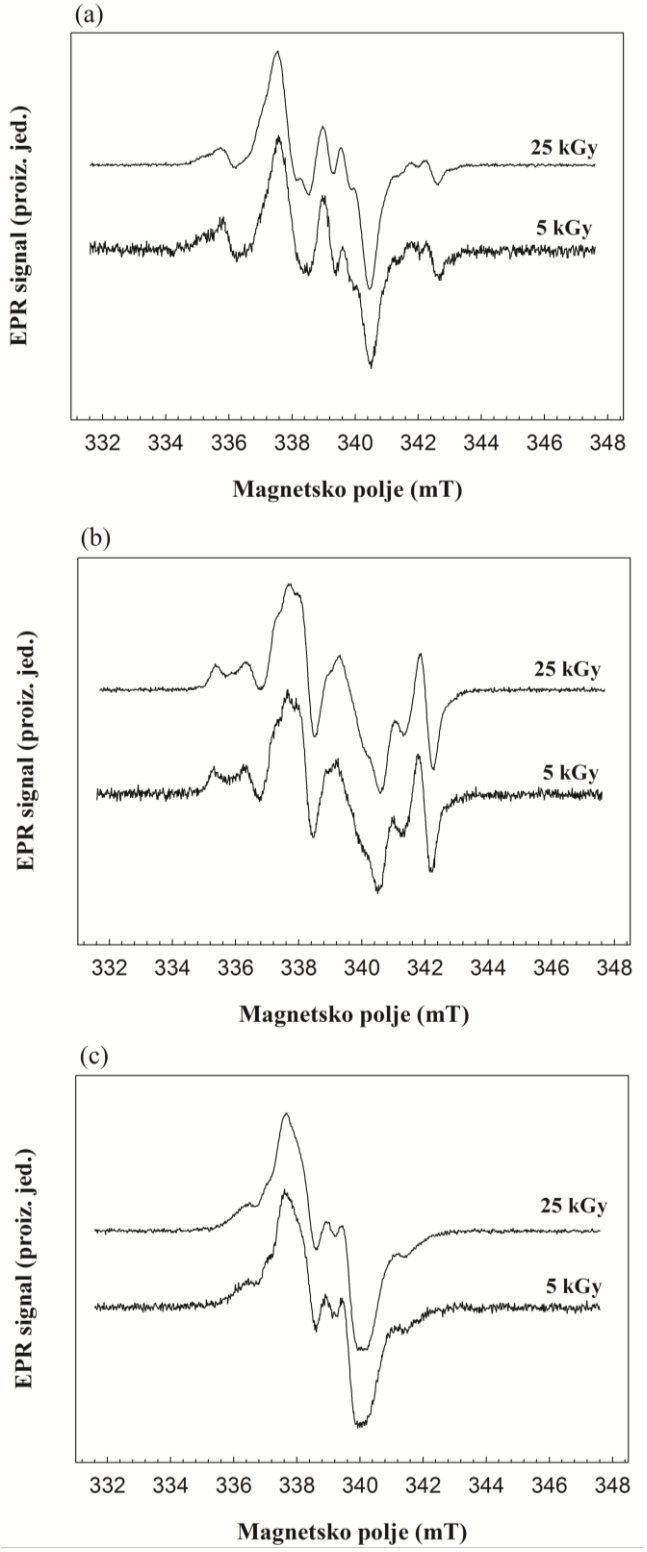
Na slici 5.6 prikazani su EPR spektri uzoraka trehaloze (TRE_h, TRE_β i TRE_g) ozračenih gama zračenjem dozom od 25 kGy. Sva tri proučavana polimorfa trehaloze imaju različite EPR spektre složenih karaktera. Razlike između spektralnih karakteristika ukazuju na prisutnost drugačijih paramagnetskih centara induciranih u TRE_β u odnosu na TRE_g i drugačijih s obzirom na paramagnetske centre određene za TRE_h oblik [138]. Kao što je opisano u literaturnom pregledu, monokristal hidratizirane trehaloze je opširno obrađen metodama EPR spektroskopije i poznata su spektroskopska svojstva nekoliko radikala [138]. Također, ta istraživanja su ukazala na postojanje dodatnih paramagnetskih vrsta koje još uvijek nisu identificirane, a koje mogu značajno doprinijeti EPR signalu. Potpuna asignacija njihovih EPR komponenti još uvijek je u tijeku.



Slika 5.6: CW-EPR spektri na sobnoj temperaturi uzoraka trehaloze (TRE_h, TRE_β i TRE_g) ozračenih ionizirajućim gama zračenjem dozom od 25 kGy i mjereni nakon tri dana izotermnog napuštanja na 313 K. Intenzitet centralne linije, I_{pp}, označen je za sve polimorfe trehaloze.

Za razliku od trehaloze u hidratiziranom obliku, u literaturi nema dostupnih podataka o osnovnim molekulskim procesima i identifikaciji nastalih paramagnetskih centara u trehalozi koja u svojoj strukturi ne sadrži molekule vode. Zbog složenosti EPR spektara paramagnetskih centara induciranih gama zračenjem u uzorcima TRE_β i TRE_g, njihova daljnja analiza je dugotrajna te je u okviru ovog doktorskog rada tek započeta.

Kako bi se utvrdilo da li se induciraju nove vrste radikala zračenjem na višim dozama, proučavani su EPR spektri uzoraka trehaloze TRE_h, TRE_β i TRE_g ozračeni različitim dozama (slika 5.7). Rezultati pokazuju da je vrsta induciranih paramagnetskih centara i broj različitih vrsta neovisan o dozi, obzirom na to da se spektralne karakteristike ne mijenjaju povećavanjem doze ionizirajućeg zračenja, već samo intenzitet. Iz tih svojstva se zaključuje da je trehaloze, kao i drugi šećeri, pogodna za uporabu u dozimetriji.

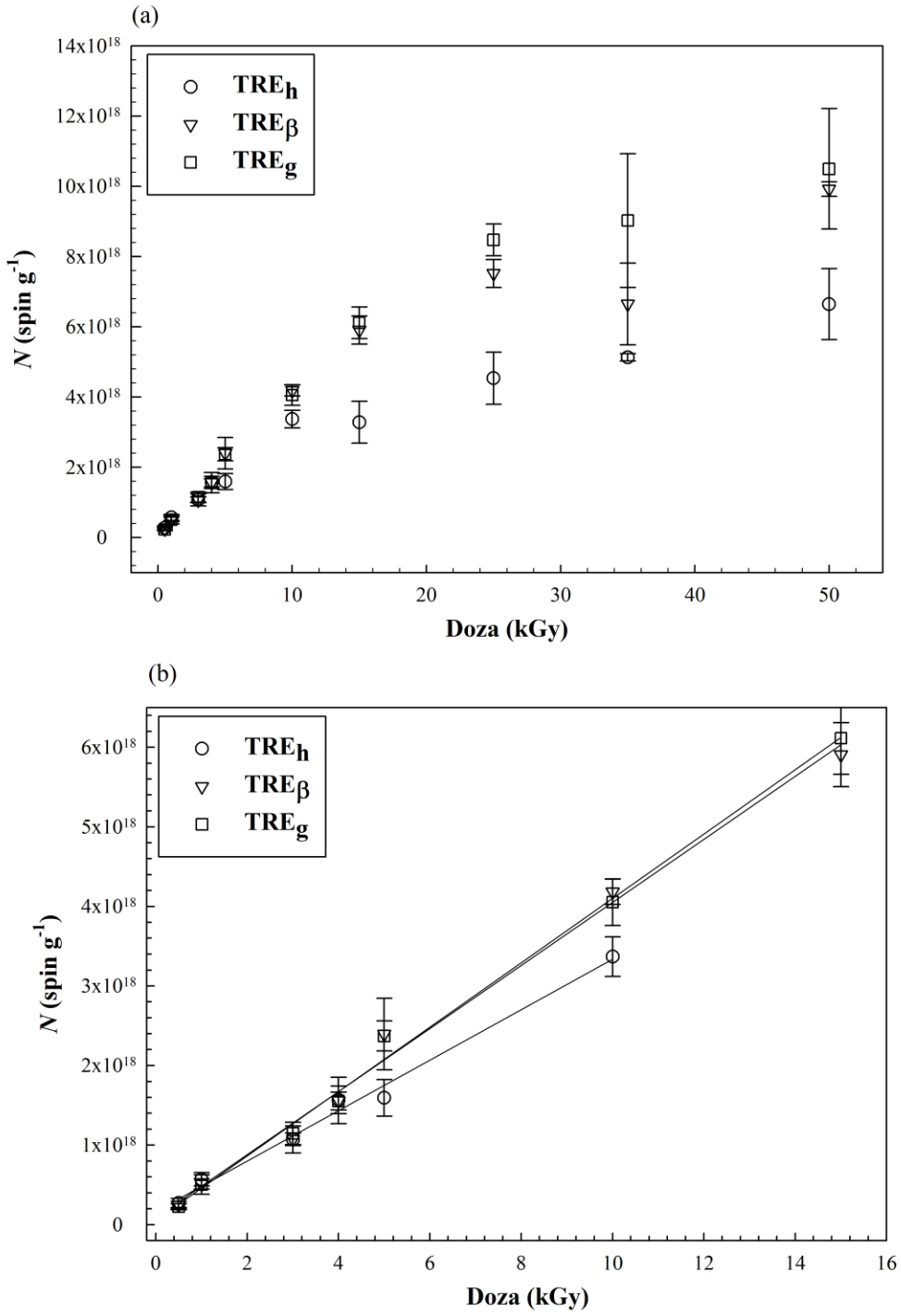


Slika 5.7: CW-EPR spektri na sobnoj temperaturi uzoraka trehaloze TRE_h (a), TRE_β (b) i TRE_g (c) ozračenih gama zračenjem, dozom od 5 kGy i 25 kGy nakon čega je uslijedilo izotermno napuštanje na temperaturi od 313 K. Spektri su normirani s obzirom na maksimalni EPR signal.

Utjecaj doze na koncentraciju induciranih paramagnetskih centara (spin/g), N, proučavan je uzimajući u obzir da je N razmjeran površini ispod EPR apsorpcijske krivulje. Površina ispod apsorpcijske krivulje određena je dvostrukom integracijom eksperimentalnog EPR spektra. Koncentracija induciranih paramagnetskih centara je izračunata sljedećim izrazom [148]:

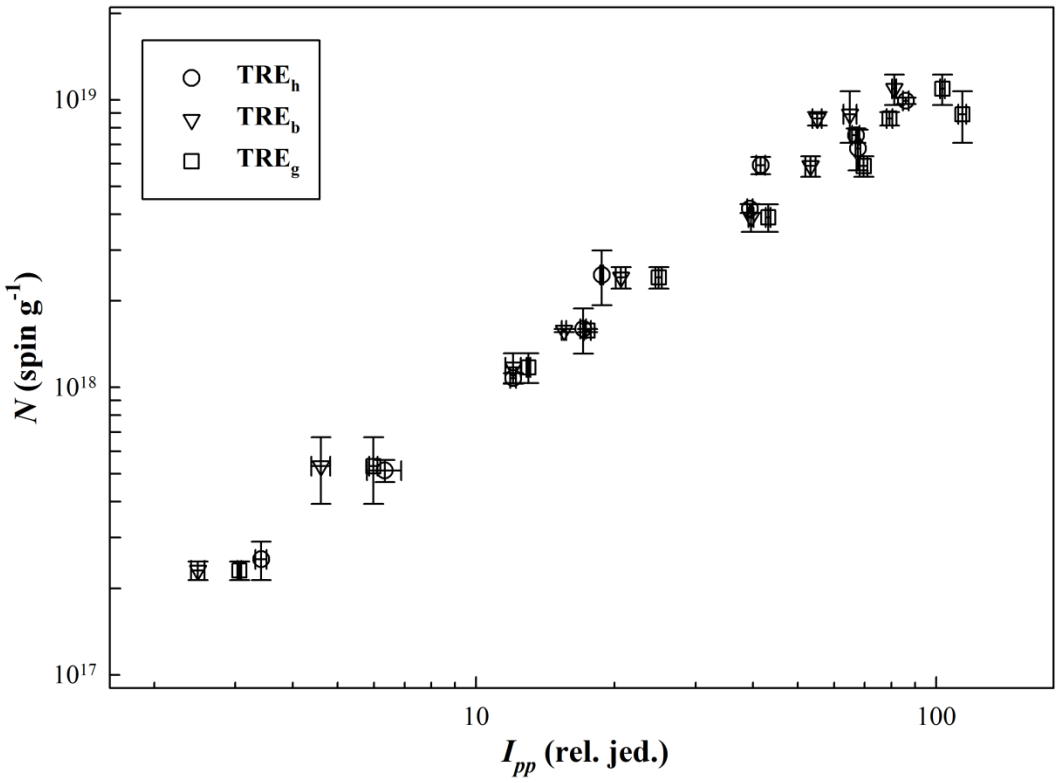
$$N = n_{SP} \frac{G_{SP}}{G_U} \frac{A_U}{A_{SP} \cdot m_U} \tag{5.4}$$

gdje je n_{SP} broj paramagnetskih centara Varian EPR standarda tzv. „strong pitch“ u rezonantnoj šupljini (spin), A_U dvostruki integral EPR spektra uzorka, A_{SP} dvostruki integral EPR spektra Varian EPR standarda „strong pitch“, G_U pojačanje signala pri detekciji EPR spektra uzorka, G_{SP} pojačanje signala pri detekciji EPR spektra za Varian EPR standard „strong pitch“, a m_U masa uzorka (g). Slika 5.8 prikazuje koncentraciju induciranih paramagnetskih centara kao funkciju apsorbirane doze zračenja za sva tri uzorka TRE_h, TRE_β i TRE_g. Uzorci TRE_β i TRE_g pokazuju linearnu ovisnost N i doze zračenja do 15 kGy, dok se za TRE_h linearnost opaža do otprilike 10 kGy. Prijašnja istraživanja TRE_h su pokazala linearnu ovisnost N i doze zračenja do 4 kGy [140] i do 11 kGy [139]. Međutim, budući da uzorci u tim istraživanjima nisu pripremljeni i pohranjivani na isti način kao i u ovom istraživanju, usporedba s literaturnim podacima nije moguća. U ovom istraživanju, korišteni su izotermno napuštani uzorci, kao što je opisano u eksperimentalnom dijelu, čiji je EPR spektar pokazivao samo promjene intenziteta s vremenom, dok je oblik spektra ostao nepromijenjen. Za razliku od tog, u radu Karakirove i sur. [140] uzorci su prije mjerenja držani tri mjeseca na sobnoj temperaturi, dok u radu Ramana i sur. [139] nije navedena procedura kojom su uzorci pripremljeni i pohranjivani. Na temelju ovdje prikazanih eksperimentalnih rezultata može se utvrditi slijed smanjivanja broja paramagnetskih centara, a time i radijacijske osjetljivosti prema ovom poretku: $TRE_g > TRE_\beta > TRE_h$. Uzorci TRE_g pokazuju neznatno bolje rezultate s obzirom na osjetljivost u odnosu na TRE_β i znatno bolje rezultate u odnosu na TRE_h. Općenito, iz ovisnosti koncentracije paramagnetskih centara induciranih ionizirajućim gama zračenjem o apsorbiranoj dozi zračenja prikazane na slici 5.8, vidljiva je pojava zasićenja na višim dozama (>15 kGy) za sva tri uzorka TRE_h, TRE_β i TRE_g.



Slika 5.8: (a) Koncentracija induciranih paramagnetskih centara, N , kao funkcija apsorbirane doze zračenja za uzorke trehaloze TRE_h, TRE_β i TRE_g. (b) Koncentracija paramagnetskih centara kao funkcija doze zračenja za uzorke TRE_h, TRE_β i TRE_g u području linearnosti doze. Pune linije predstavljaju modeliranje koncentracija induciranih paramagnetskih centara linearnom regresijom s obzirom na primijenjenu dozu.

Unatoč tome što je EPR spektar ozračenih šećera općenito izuzetno složen i ukazuje na doprinos velikog broja radikala, u EPR dozimetriji šećera intenzitet centralne linije (označen kao I_{pp} na slici 5.6) je opće prihvaćen kao mjera doze, odnosno mjera zračenjem induciranih paramagnetskih centara [149, 150]. Da bi se provjerilo koliko je to opravdano u praktičnoj primjeni u kontekstu ozračenih polimorfa trehaloze, izučavana je veza između parametra I_{pp} i ukupnog broja induciranih radikala (slika 5.9) za sva tri uzorka TRE_h, TRE_β i TRE_g. Opaža se jako dobra linearnost između I_{pp} i N u cijelom proučavanom rasponu doza za sve uzorke. Ovi rezultati potvrđuju da su sva tri polimorfna oblika trehaloze pogodna za dozimetrijske potrebe i da mogu poslužiti kao pogodan materijal za nadziranje zračenja, uglavnom u retrospektivnoj dozimetriji. Budući da se trehaloze često koristi u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, ovi rezultati ukazuju na mogućnost primjene CEN protokola za EPR detekciju ozračene hrane koja sadrži šećere [151].



Slika 5.9: Linearna ovisnost parametra I_{pp}, (definiranog na slici 5.6) i koncentracije paramagnetskih centara, N, za uzorke trehaloze TRE_h, TRE_β i TRE_g.

5.2.2. Termička stabilnost radikala trehaloze ozračene gama zračenjem

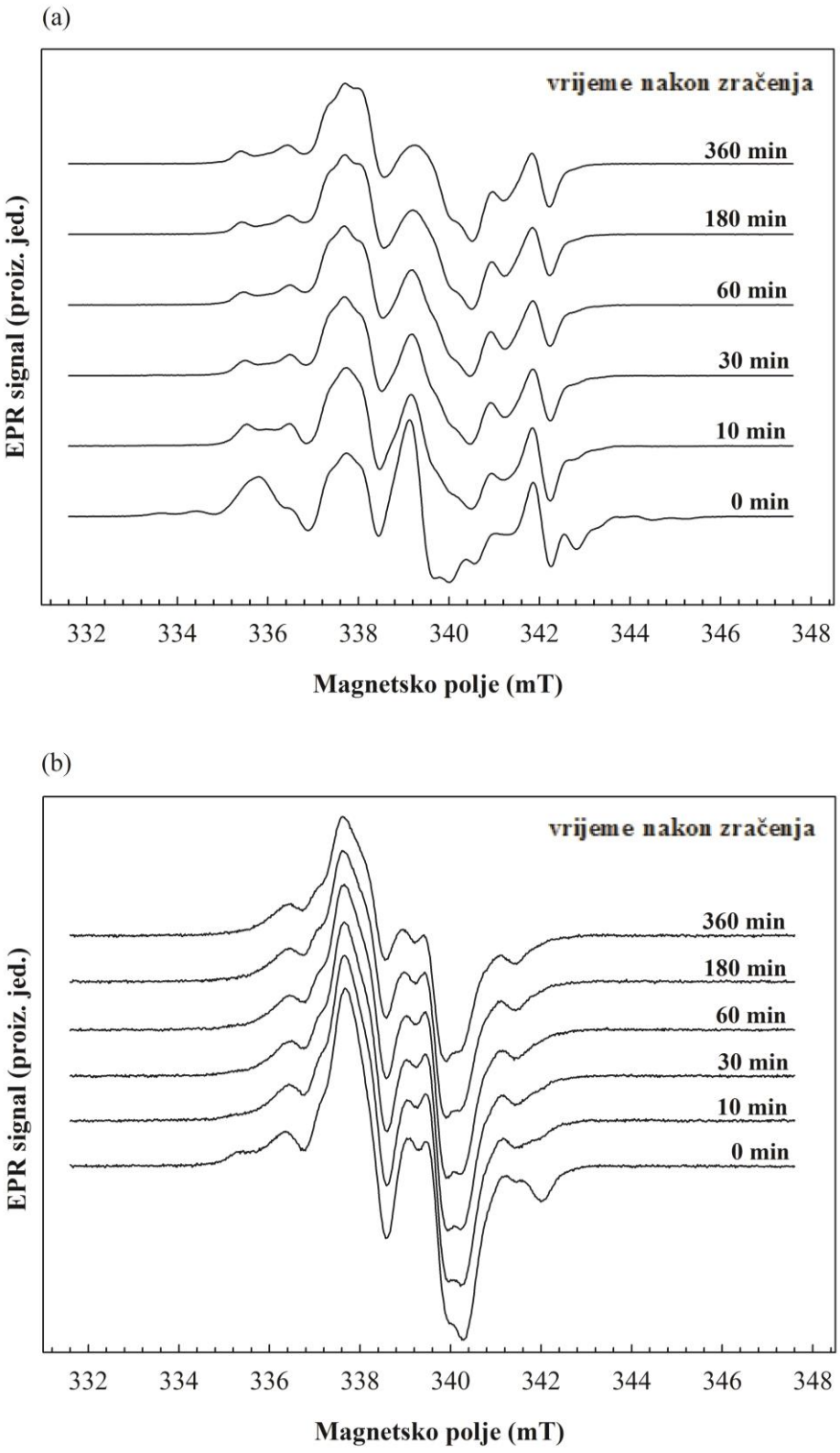
Termička stabilnost i kinetika raspada EPR signala uzoraka TRE_β i TRE_g ozračenih ionizirajućim gama zračenjem proučavane su izotermnim napuštanjem na različitim temperaturama. Na slici 5.10 prikazane su promjene EPR signala inducirane termičkim napuštanjem, odnosno, EPR spektri uzoraka TRE_β i TRE_g u ovisnosti o vremenu izotermnog napuštanja na primjeru temperature od 333 K. Nakon zračenja, opažaju se promjene u obliku i intenzitetu EPR spektra za oba proučavana uzorka, TRE_β i TRE_g.. Najveće promjene su vidljive u prvih 30 minuta. One ukazuju na složeni tijek transformacije zračenjem induciranih slobodnih radikala u druge vrste radikale, odnosno rekombinaciju u molekule koje nemaju paramagnetske centre. Ovi procesi se razlikuju u različitim polimorfnim oblicima trehaloze. Slika 5.11 prikazuje opadanje EPR signala u ovisnosti o vremenu izotermnog napuštanja za uzorke TRE_β i TRE_g na pet različitih temperature. Smanjivanje intenziteta EPR signala je brže na višim temperaturama. Eksperimentalni podaci prikazani na slici 5.11 su analizirani pretpostavljajući kinetiku prvog reda i doprinos najmanje tri dominantna procesa:

$$A(t) = \sum_i A_i\left(t=0\right)\cdot e^{-k_i(T)\cdot t}\ ;\ i = 1,2,3 \tag{5.5}$$

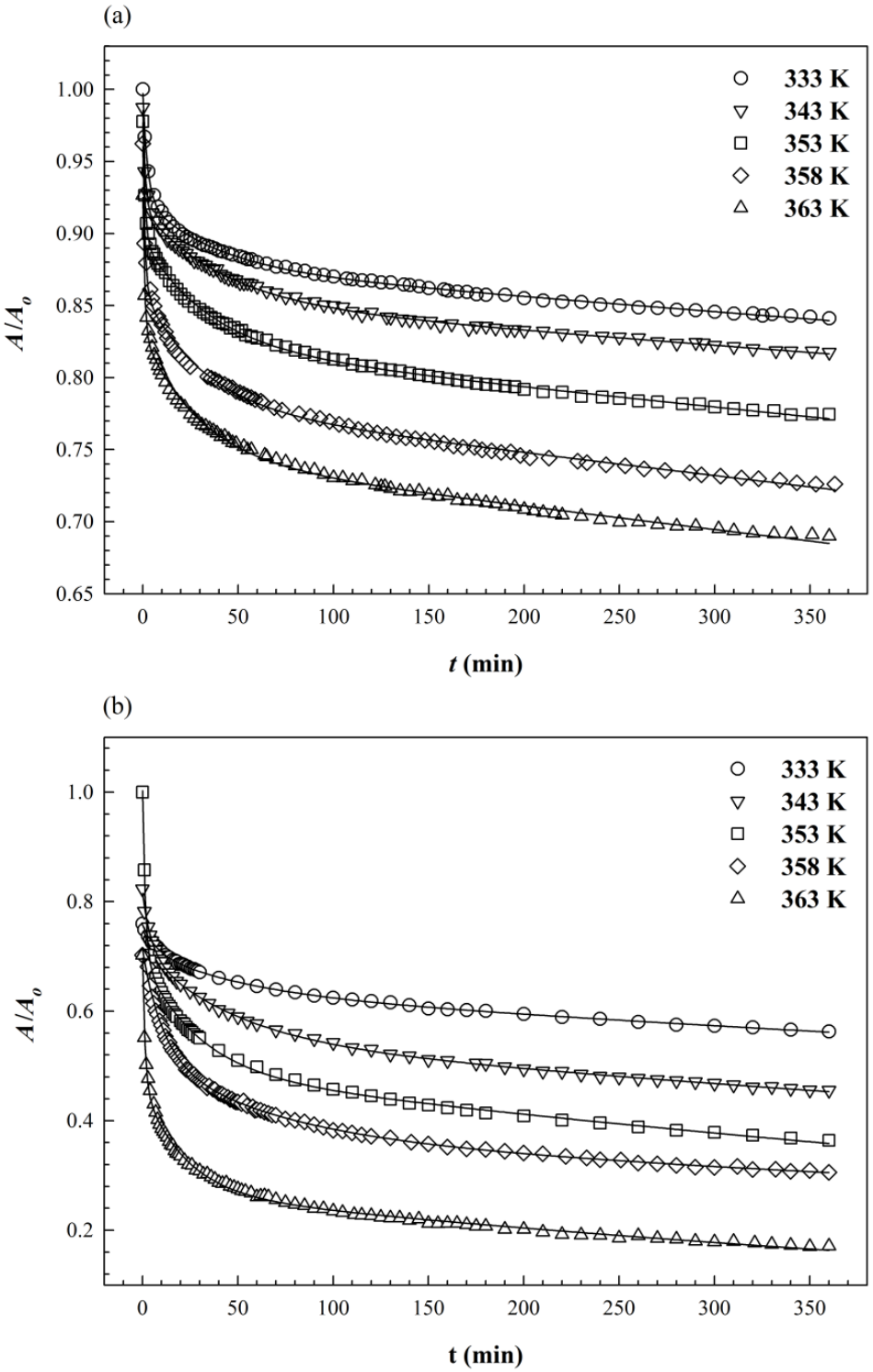
gdje su $A(t)$ i $A(t=0)$ dvostruki integrali eksperimentalnog EPR spektra u proizvoljnom trenutku t odnosno u trenutku $t=0$, t je vrijeme izotermnog napuštanja i k je konstanta brzine raspada koja je funkcija apsolutne temperature, T. Za svaki uzorak izmjeren na određenoj temperaturi, određene su konstante brzine raspada izvedene iz relacije (5.5), i dalje su analizirane prema Arrheniusovoj jednadžbi:

$$k_i(T) = k_{oi}\cdot e^{-\frac{\Delta E_i}{RT}}\ ;\ i = 1,2,3 \tag{5.6}$$

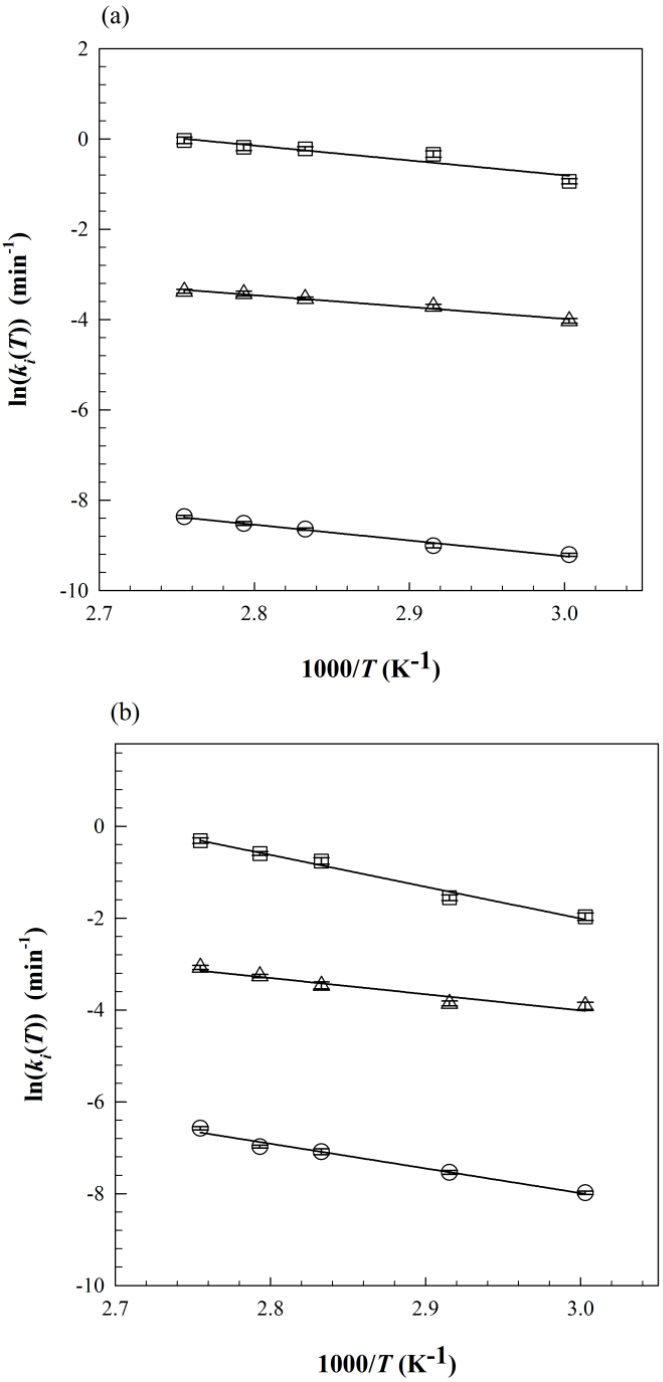
gdje je k_o frekvencijski faktor, ΔE aktivacijska energija raspada radikala, a R univerzalna plinska konstanta ($R = 8{,}314$ J mol^{-1} K^{-1}). Logaritmiranjem jednadžbe (5.6) slijedi Arrheniusov prikaz (slika 5.12), pri čemu je $\ln\left(k_0\right)$ odsječak na osi ordinata, a $\Delta E/R$ je koeficijent nagiba pravca, koji se u literaturi nazivaju kinetičkim parametrima. Podaci prikazani na slici 5.12 su simulirani pretpostavljajući linearnu ovisnost konstanti brzina raspada radikala o temperaturi. Rezultati ove simulacije eksperimentalnih podataka prikazani su u tablici 5.3.



Slika 5.10: EPR spektri u ovisnosti o vremenu izotermnog napuštanja na temperaturi od 333 K za uzoraka TRE_{β} (a) i TRE_{g} (b) ozračene gama zračenjem, uz dozu od 10 kGy.



Slika 5.11: Termičko opadanje EPR signala u ovisnosti o vremenu izotermnog napuštanja za uzorke trehaloze TRE_β (a) i TRE_g (b) ozračene gama zračenjem uz dozu od 10 kGy. Pune linije prikazuju teorijsku simulaciju ovisnosti izračunate prema izrazu (5.5). A_0 je dvostruki integral eksperimentalnog EPR spektra u vremenu $t = 0$, odnosno $A(t = 0)$.



Slika 5.12. Arrheniusov prikaz ovisnosti konstanti brzine raspada, k , o inverznoj temperaturi za sva tri procesa prvog reda izvedenih iz relacije (5.5) za uzorke trehaloze TRE_{β} (a) i TRE_g (b) ozračene ionizirajućim gama zračenjem uz dozu od 10 kGy. Komponente raspada su označene simbolima: β_1 (□), β_2 (Δ), β_3 (○) za TRE_{β}, i g_1 (□), g_2 (Δ), g_3 (○) za TRE_g. Pune linije prikazuju teorijsku simulaciju ovisnosti izračunate prema izrazu (5.6), a kinetički parametri su dani u tablici 5.3.

Tablica 5.3: Kinetički parametri izvedeni iz eksperimentalnih podataka prikazanih na slici 5.11 za ozračene uzorke TRE_β i TRE_g prema relaciji (5.6). Kinetički parametri uključuju tri komponente raspada (β_1, β_2, β_3 za TRE_β, i g_1, g_2, g_3 za TRE_g), za koje su izračunati frekvencijski faktor k_o i aktivacijske energija raspada radikala ΔE.

Uzorak	*Komponenta raspada prvog reda*	*ln (k_o) (min^{-1})*	*ΔE ($kJ \cdot mol^{-1}$)*
TRE_β	β_1	9,1±2,0	27,5±5,7
	β_2	3,9±0,6	21,8±1,8
	β_3	1,2±0,7	29,0±1,9
TRE_g	g_1	18,8±1,5	57,7±4,2
	g_2	6,6±1,7	29,4±4,9
	g_3	8,2±1,1	44,7±3,3

Dobiveni rezultati potvrđuju pretpostavku doprinosa barem tri različite komponente raspada u proučavanim oblicima trehaloze, β_1, β_2, β_3 za TRE_β, i g_1, g_2, g_3 za TRE_g. Kinetički parametri ovih komponenti se razlikuju za različite polimorfne oblike trehaloze, što potvrđuje važnost uređenosti okoline na kemijske procese u kojima slobodni radikali sudjeluju. Zbog složenosti EPR spektara prikazanih na slici 5.10, nije moguće predvidjeti stabilnost paramagnetskih centara znatno izvan temperaturnog raspona proučavanog u ovom istraživanju (od 333 K do 363 K). Tako na primjer, za vrijeme od 6 sati na temperaturi od 363 K intenzitet EPR signala uzorka TRE_β se smanjio za 26%, a TRE_g za 76%. Ovi rezultati podržavaju pretpostavku o razlikama i složenosti mehanizama termičkog raspada radikala u različitim polimorfnim oblicima. Zračenjem inducirani paramagnetski centri u polikristalnom beta obliku trehaloze prolaze kroz različite transformacijske procese, kao što su rekombinacija, dekompozicija ili interakcije sa susjednim molekulama zbog čega pokazuju bolju termičku stabilnost od paramagnetskih centara induciranih gama zračenjem u staklastom stanju trehaloze. Zbog složenog mehanizma termičkog raspada radikala u ozračenim uzorcima TRE_β i TRE_g, potrebna je detaljna analiza termičke stabilnosti i kinetike raspada EPR signala u ovisnosti o dozi i uvjetima pohrane kao što su temperatura pri procesu zračenja, vlaga, utjecaj svjetlosti, duljina pohrane i temperatura pohrane.

§ 6. ZAKLJUČAK

U ovom istraživanju predstavljeni su rezultati proučavanja krute trehaloze u staklastom i polikristalnom stanju, u kojima su paramagnetski centri inducirani ionizirajućim gama zračenjem, tehnikom EPR spektroskopije. Na temelju provedenih eksperimentalnih mjerenja spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona u temperaturnom intervalu od 0,012 T_g do 0,73 T_g krute trehaloze i njihove teorijske analize mogu se sumirati sljedeći zaključci:

1. Uspoređivanjem izmjerenog spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona u okruženjima različite neuređenosti pokazalo se da paramagnetski centri ugrađeni u trehalozu koja u svojoj strukturi ne sadrži molekule vode imaju efikasniju izmjenu energije između spinskog sustava i rešetke u staklastom stanju u odnosu na polikristalno beta stanje, u velikom temperaturnom intervalu. Najveća razlika eksperimentalnih podataka izmjerenih u staklastom i polikristalnom stanju krute trehaloze opažena je na temperaturama ispod otprilike 80 K.
2. Dobivena razlika u spin-rešetka relaksacijskom vremenu upućuje na postojanje staklastih modova koji doprinose izmjeni energije između spinskog sustava i rešetke u staklastom stanju, a ne u kristalu.
3. Pokazalo se da je teorijski pristup u analizi niskotemperaturnih EPR mjerenja, zasnovan na modelu mekog potencijala, pogodan za opis dinamike u stanju neuređenosti krute matrice.
4. Prezentiranom teorijskom analizom identificirana su dva dominantna mehanizma staklastih modova na temperaturama ispod 80 K, koja mogu objasniti kraće spin-rešetka relaksacijsko vrijeme opaženo u staklastom u odnosu na polikristalno stanje. Ovi mehanizmi su termalno aktivirana relaksacija sistema s dvije potencijalne jame i Ramanov proces s modovima bozonskog vrha. U sustavima koji imaju veliki broj vodikovih veza, modovi bozonskog vrha se eksperimentalno opažaju na višim energijama, kao što je pokazano u ovom radu u slučaju EPR spektroskopije trehaloze.
5. Eksperimentalni i teorijski zaključci upućuju na preferiranu sliku objašnjenja doprinosa modova bozonskog vrha u staklastom stanju kroz modele koji preferiraju teoriju lokaliziranih a ne kolektivnih modova.

U ovom radu je dan doprinos univerzalnosti utjecaja modova bozonskog vrha u krutinama u staklastom stanju budući da su dobiveni rezultati slični prijašnjim rezultatima EPR spektroskopije drugog sustava obilježenog drugim paramagnetskim centrima (nitroksilni radikali). U svrhu daljnje analize fizikalnih procesa spin-rešetka relaksacijskog vremena spina elektrona bilo bi poželjno provesti EPR mjerenja na različitim (višim) EPR frekvencijama.

U ovom doktorskom radu, također je analizirana stabilnost paramagnetskih centara induciranih gama zračenjem u polimorfima trehaloze, metodom elektronske paramagnetske rezonancije kontinuiranog vala, a što je interesantno za primjenu trehaloze u dozimetriji. Dobiveni su sljedeći zaključci:

1. Vrsta i broj različitih induciranih paramagnetskih centara u trehalozi neovisni su o dozi ozračivanja u rasponu od 0,5 – 50 kGy. Rezultati dobiveni ovim istraživanjima pokazuju da se EPR spektroskopijom mogu razlikovati polimorfi trehaloze. Razlike između spektralnih karakteristika ukazuju na prisutnost drugačijih paramagnetskih centara induciranih u TRE_{β} u odnosu na TRE_g i TRE_h oblik, što pripisujemo neuređenosti matrice.
2. Utvrđeno je da neposredno nakon zračenja slijedi složeni tijek transformacije zračenjem induciranih slobodnih radikala u druge vrste radikala, odnosno rekombinacija u molekule koje nemaju paramagnetske centre. Ovi procesi se razlikuju u različitim polimorfnim oblicima trehaloze.
3. Rezultati ukazuju da se sva tri polimorfna oblika trehaloze TRE_g, TRE_{β} i TRE_h mogu primijeniti u dozimetriji i da mogu poslužiti kao pogodni materijal za nadziranje zračenja, uglavnom u retrospektivnoj dozimetriji. Budući da se trehaloza često koristi u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, ovi rezultati ukazuju na mogućnost primjene CEN protokola za EPR detekciju ozračene hrane koja sadrži šećere i za određivanje doze sterilizacije u hrani i farmaceutskim proizvodima.
4. Uzorci TRE_{β} i TRE_g pokazuju linearnu ovisnost broja induciranih paramagnetskih centara i doze zračenja do 15 kGy, dok se za TRE_h linearnost opaža do otprilike 10 kGy, čime je određen interval primjene trehaloze kao pogodnog dozimetra.
5. Utvrđena je razlika u radijacijskoj osjetljivosti različitih polimorfa trehaloze s obzirom na primijenjeno zračenje. Slijed smanjivanja induciranog broja paramagnetskih

centara je dana ovim poretkom: TRE_g > TRE_β > TRE_h. Uzorci TRE_g i TRE_β, slično radijacijski osjetljivi, pokazuju daleko veću osjetljivost u odnosu na TRE_h.

6. Istraživanja termičke stabilnosti i kinetike raspada EPR signala uzoraka TRE_β i TRE_g ozračenih ionizirajućim gama zračenjem, proučavane izotermnim napuštanjem na različitim temperaturama, su pokazala da se kinetički parametri koji opisuju raspad EPR signala razlikuju za različite polimorfne oblike trehaloze što potvrđuje važnost uređenosti okoline na procese slobodnih radikala.

§ 7. LITERATURNI IZVORI

[1] W. Doster, Biochim. Biophys. Acta **1804**, 3, (2010).
[2] M. M. Teeter, A. Yamano, B. Stec, and U. Mohanty, Proc. Natl. Acad. Sci. U S A **98**, 11242, (2001).
[3] D. Merunka, M. Kveder, M. Jokic, and B. Rakvin, J. Magn. Reson. **228** 50, (2013).
[4] A. Cesaro, Nat. Mater. **5**, 593, (2006).
[5] L. M. Crowe, D. S. Reid, and J. H. Crowe, Biophys. J. **71**, 2087, (1996).
[6] A. Cesaro, O. De Giacomo, and F. Sussich, Food Chem. **106**, 1318, (2008).
[7] F. Sussich, C. Skopec, J. Brady, and A. Cesaro, Carbohyd. Res. **334**, 165, (2001).
[8] F. Sussich, R. Urbani, F. Princivalle, and A. Cesaro, J. Am. Chem. Soc. **120**, 7893, (1998).
[9] J. C. Phillips, Phys. Rev. B **73**, 024210, (2006).
[10] A. B. Richards, S. Krakowka, L. B. Dexter, H. Schmid, A. P. M. Wolterbeek, D. H. Waalkens-Berendsen, A. Shigoyuki, and M. Kurimoto, Food Chem. Toxicol. **40**, 871, (2002).
[11] P. Carninci, Y. Nishiyama, A. Westover, M. Itoh, S. Nagaoka, N. Sasaki, Y. Okazaki, M. Muramatsu, and Y. Hayashizaki, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **95**, 520, (1998).
[12] R. D. Lins, C. S. Pereira, and P. H. Hunenberger, Proteins **55**, 177, (2004).
[13] K. Yoshinaga, H. Yoshioka, H. Kurosaki, M. Hirasawa, M. Uritani, and K. Hasegawa, Biosci. Biotech. Bioch. **61**, 160, (1997).
[14] T. Chen, J. P. Acker, A. Eroglu, S. Cheley, H. Bayley, A. Fowler, and M. L. Toner, Cryobiology **43**, 168, (2001).
[15] J. H. Crowe, L. M. Crowe, A. E. Oliver, N. Tsvetkova, W. Wolkers, and F. Tablin, Cryobiology **43**, 89, (2001).
[16] H. J. C. Eriksson, W. L. J. Hinrichs, B. van Veen, G. W. Somsen, G. J. de Jong, and H. W. Frijlink, Int. J. Pharm. **249**, 59, (2002).
[17] R. H. M. Hatley and J. A. Blair, J. Mol. Catal. B-Enzym. **7**, 11, (1999).
[18] P. Sundaramurthi and R. Suryanarayanan, J. Phys. Chem. Lett. **1**, 510, (2010).
[19] G. M. Beattie, J. H. Crowe, A. D. Lopez, V. Cirulli, C. Ricordi, and A. Hayek, Diabetes **46**, 519, (1997).
[20] F. S. Chen, T. Nakamura, and H. Wada, Yonsei Med. J. **45**, 1107, (2004).
[21] E. Katenz, F. W. R. Vondran, R. Schwartlander, G. Pless, X. B. Gong, X. D. Cheng, P. Neuhaus, and I. M. Sauer, Liver Transplant. **13**, 38, (2007).
[22] Z. M. Da Costa, W. M. Pontuschka, and L. L. Campos, Appl. Radiat. Isotopes **62**, 331, (2005).
[23] P. Fattibene, T. L. Duckworth, and M. F. Desrosiers, Appl. Radiat. Isotopes **47**, 1375, (1996).
[24] K. Aleksieva and N. D. Yordanov, Radiat. Eff. Defect. S. **167**, 685, (2012).
[25] M. K. Bowman, B. David, D. S. Michael, and J. D. Zimbrick, Radiat. Res. **163**, 447, (2005).
[26] M. Hassaine, R. J. Jiménez-Riobóo, O. A. Korolyuk, A. I. Krivchikov, M. A. Ramos, and I. V. Sharapova, J. Non-Cryst. Solids **529**, 524, (2011).
[27] C. Kittel, *Introduction to Solid State Phyiscs*, John Wiley and Sons, New York, 1996.
[28] P. M. Derlet, R. Maass, and J. F. Loffler, Eur. Phys. J. B **85**, 148, (2012).

[29] M. Hassaine, M. A. Ramos, A. I. Krivchikov, I. V. Sharapova, O. A. Korolyuk, and R. J. Jimenez-Rioboo, Phys. Rev. B **85**, 104206, (2012).
[30] O. Yamamuro, K. Harabe, T. Matsuo, K. Takeda, I. Tsukushi, and T. Kanaya, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 5143, (2000).
[31] M. Kveder, D. Merunka, A. Ilakovac, and B. Rakvin, J. Magn. Reson. **213**, 26, (2011).
[32] M. Kveder, D. Merunka, M. Jokic, J. Makarevic, and B. Rakvin, Phys. Rev. B **80**, (2009).
[33] H. R. Schober, J. Phys.: Condens. Matter **16**, S2659, (2004).
[34] M. Kveder, D. Merunka, M. Jokic, and B. Rakvin, Phys. Rev. B **77**, 094202, (2008).
[35] G. Kaiser and J. Friedrich, J. Phys. Chem.-Us **95**, 1053, (1991).
[36] G. Floridi, D. Brandis, O. Kanert, K. P. Dinse, and S. Cannistraro, Phys. Rev. B **48**, 13474, (1993).
[37] H. J. Reisener, A. S. Perlin, G. A. Ledingham, and H. R. Goldschmid, Can. J. Biochem. Phys. **40**, 1248, (1962).
[38] F. Sussich and A. Cesaro, Carbohyd. Res. **343**, 2667, (2008).
[39] S. Caponi, S. Corezzi, D. Fioretto, A. Fontana, G. Monaco, and F. Rossi, Phys. Rev. Lett. **102**, 027402, (2009).
[40] I. M. Shmyt'ko, R. J. Jimenez-Rioboo, M. Hassaine, and M. A. Ramos, J. Phys. Condens. Matter **22**, 195102, (2010).
[41] M. A. Tarpan, H. De Cooman, E. O. Hole, M. Waroquier, and F. Callens, J. Phys. Chem. A **116**, 3377, (2012).
[42] M. A. Tarpan, H. De Cooman, E. Sagstuen, M. Waroquier, and F. Callens, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 11294, (2011).
[43] F. Han, *A Modern Course in the Quantum Theory of Solids*, World Scientific, Singapore, 2012.
[44] M. D. Ediger, C. A. Angell, and S. R. Nagel, J. Phys. Chem.-Us **100**, 13200, (1996).
[45] W. Kauzmann, Chem. Rev. **43**, 219, (1948).
[46] C. A. Angell, Mrs Bull. **33**, 544, (2008).
[47] A. Cavagna, Phys. Rep. **476**, 51, (2009).
[48] L. M. Martinez and C. A. Angell, Nature **410**, 663, (2001).
[49] C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids **131**, 13, (1991).
[50] I. V. Blazhnov, S. Magazu, G. Maisano, N. P. Malomuzh, and F. Migliardo, Phys. Rev. E **73**, (2006).
[51] C. Branca, S. Magazu, G. Maisano, F. Migliardo, P. Migliardo, and G. Romeo, J. Phys. Chem. B **105**, 10140, (2001).
[52] M. G. Abiad, M. T. Carvajal, and O. H. Campanella, Food Eng. Rev. **1**, 105, (2009).
[53] J. C. Dyre, Rev. Mod. Phys. **78**, 953, (2006).
[54] N. P. Giorgadze and L. Z. Zakharov, Low. Temp. Phys. **24**, 198, (1998).
[55] C. Branca, S. Magazu, G. Maisano, and F. Migliardo, Phys. Rev. B **64**, 224204, (2001).
[56] E. Duval, A. Boukenter, and T. Achibat, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 10227, (1990).
[57] F. Migliardo, S. Magazu, M. A. Gonzalez, and C. Mondelli, Adv. Mater. Sci. Eng., (2013).
[58] D. A. Parshin and S. Sahling, Phys. Rev. B **47**, 5677, (1993).
[59] R. C. Zeller and R. O. Pohl, Phys. Rev. B **4**, 2029, (1971).
[60] T. S. Grigera, V. Martin-Mayor, G. Parisi, and P. Verrocchio, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2167, (2002).

[61] C. Talon, M. A. Ramos, S. Vieira, G. J. Cuello, F. J. Bermejo, A. Criado, M. L. Senent, S. M. Bennington, H. E. Fischer, and H. Schober, Phys. Rev. B **58**, 745, (1998).
[62] H. Leyser, W. Doster, and M. Diehl, Phys. Rev. Lett. **82**, 2987, (1999).
[63] M. A. Ramos, S. Vieira, F. J. Bermejo, J. Dawidowski, H. E. Fischer, H. Schober, M. A. Gonzalez, C. K. Loong, and D. L. Price, Phys. Rev. Lett. **78**, 82, (1997).
[64] B. Ruta, G. Baldi, V. M. Giordano, L. Orsingher, S. Rols, F. Scarponi, and G. Monaco, J. Chem. Phys. **133**, (2010).
[65] Y. G. Vainer, A. V. Naumov, and L. Kador, Phys. Rev. B **77**, (2008).
[66] H. M. Flores-Ruiz and G. G. Naumis, Phys. Rev. B **83**, (2011).
[67] T. S. Grigera, V. Martin-Mayor, G. Parisi, and P. Verrocchio, Nature **422**, 289, (2003).
[68] W. Schirmacher, Europhys. Lett. **73**, 892, (2006).
[69] H. Shintani and H. Tanaka, Nat. Mater. **7**, 870, (2008).
[70] B. Rakvin, N. Maltar-Strmecki, C. M. Ramsey, and N. S. Dalal, J. Chem. Phys. **120**, 6665, (2004).
[71] A. I. Chumakov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, (2011).
[72] S. N. Taraskin, Y. L. Loh, G. Natarajan, and S. R. Elliott, Phys. Rev. Lett. **86**, 1255, (2001).
[73] B. Ruffle, D. A. Parshin, E. Courtens, and R. Vacher, Phys. Rev. Lett. **100**, (2008).
[74] V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, and A. P. Sokolov, Phys. Lett. A **153**, 63, (1991).
[75] T. Pang, Phys. Rev. B **45**, 2490, (1992).
[76] V. N. Sigaev, E. N. Smelyanskaya, V. G. Plotnichenko, V. V. Koltashev, A. A. Volkov, and P. Pernice, J. Non-Cryst. Solids **248**, 141, (1999).
[77] R. B. Stephens, R. C. Zeller, and R. O. Pohl, B Am Phys Soc **16**, 377, (1971).
[78] W. A. Phillips, J. Low. Temp. Phys. **7**, 351, (1972).
[79] P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, Philos. Mag. **25**, 1, (1972).
[80] M. K. Bowman and L. Kevan, J. Phys. Chem. **81**, 456, (1977).
[81] J. P. Bonnet, J. Non-Cryst. Solids **127**, 227, (1991).
[82] K. S. Gilroy and W. A. Phillips, Philos. Mag. B **43**, 735, (1981).
[83] R. Keil, G. Kasper, and S. Hunklinger, J. Non-Cryst. Solids **164–166, Part 2**, 1183, (1993).
[84] R. Vacher, E. Courtens, and M. Foret, Phys. Rev. B **72**, (2005).
[85] D. Tielburger, R. Merz, R. Ehrenfels, and S. Hunklinger, Phys. Rev. B **45**, 2750, (1992).
[86] W. A. Phillips, Rep. Prog. Phys. **50**, 1657, (1987).
[87] W. Köhler and J. Friedrich, Phys. Rev. Lett. **59**, 2199, (1987).
[88] S. Estalji, O. Kanert, J. Steinert, H. Jain, and K. L. Ngai, Phys. Rev. B **43**, 7481, (1991).
[89] U. Buchenau, Y. M. Galperin, V. L. Gurevich, D. A. Parshin, M. A. Ramos, and H. R. Schober, Phys. Rev. B **46**, 2798, (1992).
[90] U. Buchenau, Y. M. Galperin, V. L. Gurevich, and H. R. Schober, Phys. Rev. B **43**, 5039, (1991).
[91] C. Gainaru, A. Rivera, S. Putselyk, G. Eska, and E. A. Rossler, Phys Rev B **72**, (2005).
[92] A. J. Garcia and J. Fernandez, Phys. Rev. B **56**, 579, (1997).
[93] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, J. Pelous, and H. R. Schober, Phys. Rev. B **48**, 16318, (1993).

[94] M. A. Kol'chenko, Y. G. Vainer, and R. I. Personov, J. Lumin. **98**, 375, (2002).
[95] D. A. Parshin, Phys. Scripta **T49a**, 180, (1993).
[96] D. A. Parshin, Phys. Rev. B **49**, 9400, (1994).
[97] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, Oxford, 1970.
[98] M. Kveder, D. Merunka, M. Jokic, and B. Rakvin, J. Non-Cryst. Solids **354**, 5201, (2008).
[99] G. Kaiser, H. Pierron, and J. Friedrich, J. Chem. Phys. **99**, 605, (1993).
[100] A. Deville, B. Gaillard, C. Blanchard, and J. Livage, J. Phys-Paris **44**, 77, (1983).
[101] G. Gradl and J. Friedrich, Phys. Rev. B **35**, 4915, (1987).
[102] S. K. Hoffmann, W. Hilczer, T. Radczyk, and I. Polus, Acta Phys. Pol. A **103**, 373, (2003).
[103] V. Kathirvelu, H. Sato, S. S. Eaton, and G. R. Eaton, J. Magn. Reson. **198**, 111, (2009).
[104] S. R. Kurtz and H. J. Stapleton, Phys. Rev. B **22**, 2195, (1980).
[105] S. K. Misra, Spectrochim. Acta A **54**, 2257, (1998).
[106] S. Morup and J. E. Knudsen, J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 2943, (1985).
[107] O. R. Nascimento, L. M. Neto, and E. Wajnberg, J. Chem. Phys. **95**, 2265, (1991).
[108] M. Stutzmann and D. K. Biegelsen, Phys. Rev. B **28**, 6256, (1983).
[109] Y. Zhou, B. E. Bowler, G. R. Eaton, and S. S. Eaton, J. Magn. Reson. **139**, 165, (1999).
[110] C. Gainaru, A. Rivera, S. Putselyk, G. Eska, and E. A. Rossler, Phys. Rev. B **72**, (2005).
[111] D. Merunka, M. Kveder, and B. Rakvin, Chem. Phys. Lett. **515**, 19, (2011).
[112] W. Arnold, C. Laermans, and S. Hunklinger, Ieee T. Son. Ultrason. **24**, 143, (1977).
[113] Y. M. Galperin, V. L. Gurevich, and V. I. Kozub, Europhys. Lett. **10**, 753, (1989).
[114] L. Piche, R. Maynard, Hunkling.S, and J. Jackle, Phys. Rev. Lett. **32**, 1426, (1974).
[115] O. Yamamuro, K. Takeda, I. Tsukushi, and T. Matsuo, Physica B **311**, 84, (2002).
[116] V. N. Novikov, Y. Ding, and A. P. Sokolov, Phys. Rev. E **71**, (2005).
[117] A. P. Sokolov, R. Calemczuk, B. Salce, A. Kisliuk, D. Quitmann, and E. Duval, Phys. Rev. Lett. **78**, 2405, (1997).
[118] A. P. Sokolov, E. Rossler, A. Kisliuk, and D. Quitmann, Phys. Rev. Lett. **71**, 2062, (1993).
[119] E. Rossler and A. P. Sokolov, Chem. Geol. **128**, 143, (1996).
[120] C. Branca, S. Magazu, G. Maisano, P. Migliardo, and E. Tettamanti, J. Mol. Struct. **481**, 133, (1999).
[121] S. Magazu, F. Migliardo, F. Affouard, M. Descamps, and M. T. F. Telling, J. Chem. Phys. **132**, (2010).
[122] S. Magazu, F. Migliardo, and M. T. F. Telling, J. Non-Cryst. Solids **357**, 691, (2011).
[123] G. M. Brown, D. C. Rohrer, B. Berking, C. A. Beevers, R. O. Gould, and R. Simpson, Acta Crystallogr. B **B 28**, 3145, (1972).
[124] H. Nagase, N. Ogawa, T. Endo, M. Shiro, H. Ueda, and M. Sakurai, J. Phys. Chem. B **112**, 9105, (2008).
[125] T. Taga, M. Senma, and K. Osaki, Acta. Crystallogr. B **B 28**, 3258, (1972).
[126] F. Sussich, F. Princivalle, and A. Cesaro, Carbohyd. Res. **322**, 113, (1999).
[127] G. A. Jeffrey and R. Nanni, Carbohyd. Res. **137**, 21, (1985).
[128] F. Sussich and A. Cesaro, J. Therm. Anal. Calorim. **62**, 757, (2000).

[129] D. Kilburn, S. Townrow, V. Meunier, R. Richardson, A. Alam, and J. Ubbink, Nat. Mater. **5**, 632, (2006).
[130] J. F. Willart, A. De Gusseme, S. Hemon, M. Descamps, F. Leveiller, and A. Rameau, J. Phys. Chem. B **106**, 3365, (2002).
[131] F. Sussich, S. Bortoluzzi, and A. Cesaro, Thermochim. Acta **391**, 137, (2002).
[132] T. Furuki, A. Kishi, and M. Sakurai, Carbohydr. Res. **340**, 429, (2005).
[133] L. S. Taylor, A. C. Williams, and P. York, Pharm. Res. **15**, 1207, (1998).
[134] L. S. Taylor and P. York, J. Pharm. Sci. **87**, 347, (1998).
[135] A. Graslund and G. Lofroth, Acta Chem. Scand. B **29**, 475, (1975).
[136] P. O. Samskog, L. D. Kispert, and A. Lund, J. Chem. Phys. **77**, 2330, (1982).
[137] P. O. Samskog, L. D. Kispert, and A. Lund, J. Chem. Phys. **78**, 5790, (1983).
[138] H. De Cooman, M. A. Tarpan, H. Vrielinck, M. Waroquier, and F. Callens, Radiat. Res. **179**, 313, (2013).
[139] A. Raman, I. K. Oommen, T. K. G. Rao, and D. N. Sharma, Appl. Radiat. Isotopes **57**, 93, (2002).
[140] Y. Karakirova, N. D. Yordanov, H. De Cooman, H. Vrielinck, and F. Callens, Radiat. Phys. Chem. **79**, 654, (2010).
[141] O. F. Sleptchonok, V. Nagy, and M. F. Desrosiers, Radiat. Phys. Chem. **57**, 115, (2000).
[142] P. D. Morse, Biophys. J. **51**, A440, (1987).
[143] H. Neubache, Biophysik **6**, 161, (1969).
[144] M. Anton, Appl. Radiat. Isotopes **62**, 779, (2005).
[145] M. Kikuchi, H. Kameya, Y. Shimoyama, M. Ukai, and Y. Kobayashi, Radiat. Phys. Chem. **81**, 1639, (2012).
[146] S. K. Hoffmann, J. Goslar, and S. Lijewski, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 345403, (2011).
[147] M. T. Cicerone and C. L. Soles, Biophys. J. **86**, 3836, (2004).
[148] J. A. Weil and J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
[149] K. Marzougui, Y. S. Soliman, K. Farah, A. Mansor, A. H. Hamzaoui, N. Ben Nessib, and F. Abde-Rehim, Radiat. Meas. **47**, 988, (2012).
[150] N. D. Yordanov and Y. Karakirova, Radiat. Meas. **42**, 347, (2007).
[151] E. C. f. S. CEN, http://ec.europa.eu/food/food/biosafety/irradiation, (2001).

§ 8. DODATAK

A. Životopis

OSOBNI PODACI	
Ime i prezime	Iva Šarić
Datum rođenja	10.08.1983
Mjesto rođenja	Rijeka
OBRAZOVANJE	
1998-2002	Prva riječka hrvatska gimnazija
2002 - 2007	Filozofski fakultet u Rijeci, Sveučilište u Rijeci, smjer prof. fizike i politehnike
2008 -	Poslijediplomski studij Fizike, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, polje Fizika, smjer Biofizika
ZAPOSLENJE	
2008 -	Građevinski fakultet, Sveučilište u Rijeci, Zavod za Fiziku, znanstveni novak
2008 - 2010	Tehnički fakultet u Rijeci, Sveučilište u Rijeci, Zavod za Fiziku, asistent
ČLANSTVO	Hrvatsko biofizičko društvo

SUDJELOVANJE NA ZNANSTVENIM SKUPOVIMA I ŠKOLAMA

1. The 17th International Conference BIOMAG2010, 28.03. – 01.04., 2010., Dubrovnik, Hrvatska.
2. COST BM0601 Neuromath Workshop, 27.03. – 28.03., 2010., Dubrovnik, Hrvatska.
3. The Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Workshop: Concepts of pulsed nuclear magnetic resonance spectroscopy, 23.01. – 27.01., 2012., Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, Hrvatska.
4. The 11th Greta Pifat Mrzljak International School of Biophysics Biomolecular complexes and assemblies, 30.09. – 9.10. 2012., Primošten, Hrvatska.

5. The 6th EFEPR School on Advanced Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Spectroscopy, 12-18 siječnja, 2013, Weizman Institute of Science, Rehovot, Izrael
6. 8. znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva, 6.10. – 8.10., 2013, Primošten, Hrvatska.

B. Popis radova

Kveder, M., Šarić, I., Merunka, D., Jokić, M., Valić, S., Rakvin, B., 2013. The anhydrous solid trehalose: Low-temperature EPR study of glassy and boson peak modes. J Non-Cryst Solids 375, 19-24.

Šarić, I., Jokić, M., Rakvin, B., Kveder, M., Maltar-Strmečki, N., 2014. The effect of thermal treatment of radiation-induced EPR signals of different polymorphic forms of trehalose. Appl Radiat Isotopes 83, Part A, 41-46.