Ispitivanje niskotemperaturne molekulske dinamike u sustavu neuređene rešetke elektronskom spinskom rezonancijom

Jurec, Jurica

Doctoral thesis / Disertacija

2019

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:217:442368

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb







Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Jurica Jurec

Ispitivanje niskotemperaturne molekulske dinamike u sustavu neuređene rešetke elektronskom spinskom rezonancijom

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2019.



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Jurica Jurec

Ispitivanje niskotemperaturne molekulske dinamike u sustavu neuređene rešetke elektronskom spinskom rezonancijom

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Marina Ilakovac Kveder

Zagreb, 2019.



University of Zagreb

Faculty of science

Department of Physics

Jurica Jurec

Low-temperature molecular dynamics of systems exhibiting lattice disorder probed by electron spin resonance

DOCTORAL THESIS

Supervisor: dr. sc. Marina Ilakovac Kveder

Zagreb, 2019

Doktorski rad izrađen je u Laboratoriju za magnetske rezonancije Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu u razdoblju od svibnja 2015. do kolovoza 2019., pod mentorstvom dr.sc. Marine Ilakovac Kveder u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog studija Fizike kondenzirane materije pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.
Troškove izrade ovog doktorskog rada, eksperimentalnog rada i doktorske stipendije, financirala je Hrvatska zaklada za znanost putem projekta naslova *Low-temperature molecular dynamics of systems exhibiting lattice disorder probed by ESR* pod brojevima 1108 i 7387.

Rad sadrži 139 stranica, 52 slike, 7 tablica, 112 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski.
Ključne riječi: ESR spektroskopija, etanol, trehaloza, staklasto stanje, spin-spin relaksacija, spinska dinamika, dinamičko rasprezanje.

ZAHVALA

Prije svega, zahvaljujem mentorici dr.sc. Marini Ilakovac Kveder na podršci, strpljenju i pomoći tijekom izrade ovog doktorskog rada. Zahvalan sam djelatnicima laboratorija Instituta Ruđer Bošković koji su pomogli u izradi ovog rada: djelatnicima Laboratorija za supramolekularnu kemiju na pripremi uzoraka etanola i trehaloze, djelatnicima Laboratorija za radijacijsku kemiju i dozimetriju gdje su γ-zračenjem ozračeni uzorci trehaloze, djelatnicima Laboratorija za molekulsku fiziku na pomoći prilikom mjerenja uzoraka metodom Ramanove spektroskopije te djelatnicima Laboratorija za zelenu sintezu na analizi uzoraka trehaloze rendgenskom difrakcijom praha. Zahvalan sam i djelatnicima Max Planck Instituta u Mülheimu gdje su provedena mjerenja na uzorcima trehaloze koristeći 94 GHz i 244 GHz ESR spektrometre.

Zahvaljujem dr.sc. Jiangyang Youu i dr.sc. Daliboru Merunki na korisnim raspravama i savjetima iz teorijske perspektive te svim ostalim kolegama iz Laboratorija za magnetske rezonancije na pruženoj pomoći tijekom eksperimentalnog rada. Iskrenu zahvalnost dugujem dr.sc. Milanu Jokiću i dr.sc. Dejani Carić na pripremi uzoraka korištenih u ovom istraživanju. Iskreno zahvaljujem i voditelju ureda za poslijediplomske studije Fizičkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, dipl.pov. Marku Humu, koji je uvijek bio spreman izaći u susret i olakšati mnogobrojne procedure tijekom cijelog procesa mojeg poslijediplomskog obrazovanja. Zahvaljujem svima koji su mi pomogli na bilo koji način tijekom studija i istraživanja koje je rezultiralo ovom disertacijom.

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

BIOGRAFSKI PODACI O MENTORU

Dr. sc. Marina Ilakovac Kveder, znanstvena savjetnica u trajnom zvanju Zavoda za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković, rođena je 5. ožujka 1958. godine u Zagrebu. Završila je Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu 1981. Magistrirala je i doktorirala pri Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu 1985. odnosno 1988. U zvanje znanstvene suradnice izabrana je 1998., u zvanje više znanstvene suradnice 2003. godine, u zvanje znanstvene savjetnice 2008. godine, a u zvanje znanstvene savjetnice u trajnom zvanju 2013. godine. Od iste godine voditeljica je Laboratorija za magnetske rezonancije Zavoda za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković. Dobitnica je prestižne poslijedoktorske stipendije Alexander von Humboldt koja joj je omogućila ne samo usavršavanje u prestižnim znanstvenim centrima već i nabavu kapitalne opreme za matični institut. Od 1982. godine zaposlena je u Institutu Ruđer Bošković dok je od 1986. do 1988. boravila u Institutu Josef Stefan u Ljubljani te od 1992. do 1994. u Goethe Sveučilištu u Frankfurtu.

Dr. sc. Marina Ilakovac Kveder primjenjuje metodu elektronsku spinske rezonancije u različitim interdisciplinarnim pristupima pri čemu kao fizičar pristupa rješavanju otvorenih pitanja u biologiji, kemije te medicini. Kao voditeljica Laboratorija za magnetske rezonancije sudjeluje u otvaranju novih pristupa istraživanja sustava koji sadrže paramagnetske centre jedinom instrumentacijom za impulsnu elektronsku spinsku rezonanciju dostupnu u RH. Trenutno istražuje razlike amorfnih/staklastih fizičkih stanja materijala u odnosu na kristalaste, a za koje ne postoji jedinstveni teorijski opis pri čemu se takva stanja smatraju bitnima za preživljavanje organizama u ekstremnim uvjetima.

SADRŽAJ

SAŽETAK XIII

ABSTRACT XV

UVOD 1

1. TEORIJSKA OSNOVA ESR SPEKTROSKOPIJE 5

1.1 KLASIČNA SLIKA 6
1.1.1 Gibanje vektora magnetizacije u rotirajućem sustavu 6
1.1.2 Blochove jednadžbe 11
1.2 KVANTNA SLIKA 13
1.2.1 Hamiltonijan međudjelovanja spina elektrona 13
1.2.2 Elektronsko Zeemanovo međudjelovanje 14
1.2.3 Nuklearno Zeemanovo međudjelovanje 15
1.2.4 Hiperfino međudjelovanje 16
1.2.5 Spinsko međudjelovanje elektronskih spinova 16
1.2.6 Spinsko međudjelovanje nuklearnih spinova 17
1.3 VREMENSKA EVOLUCIJA SUSTAVA ELEKTRONSKIH SPINOVA 18
1.3.1 Operator matrice gustoće 18
1.3.2 Stanje termodinamičke ravnoteže 22

2. MOLEKULSKA DINAMIKA NA NISKIM TEMPERATURAMA 23

2.1 MOLEKULSKA DINAMIKA U KRISTALU 23
2.2 STAKLASTO STANJE 25
2.3 MOLEKULSKA DINAMIKA U STAKLASTOM STANJU 27

3. RELAKSACIJSKI PROCESI NA NISKIM TEMPERATURAMA 30

4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA PROMATRANIH MODELNIH SUSTAVA 34

4.1 ETANOL 34
4.1.1 Fazni dijagram etanola 34
4.1.2 Rezultati dosadašnjih ESR istraživanja 35
4.2 TREHALOZA 37
4.2.1 Polimorfizam trehaloze 37
4.2.2 Rezultati dosadašnjih ESR istraživanja 37

5. EKSPERIMENTALNI DIO 39

5.1 PRIPREMA UZORAKA 39
5.1.1 Uzorci etanola 40
5.1.2 Uzorci trehaloze 42
5.2 ESR EKSPERIMENTI: POSTAV I MJERENJA 45
5.2.1 Impulsne tehnike ESR 46
5.2.1.1 Hahnova spinska jeka 46
5.2.1.2 Impulsni slijed CPMG 48
5.2.1.3 ESEEM mjerenja 51

6. REZULTATI 54

6.1 ESR SPEKTROSKOPIJA STAKLASTOG I KRISTALASTOG ETANOLA 55

6.1.1 ESEEM mjerenja 56

6.1.2 Ovisnost vremena relaksacije fazne memorije o koncentraciji nitroksilnog radikala 61

6.1.3 Ovisnost vremena relaksacije fazne memorije o duljini $\boldsymbol{\pi/2}$ impulsa 62

6.1.4 CPMG mjerenja 64

6.2 ESR SPEKTROSKOPIJA STAKLASTE I KRISTALASTE TREHALOZE 68

6.2.1 Asignacija radikala induciranih u bezvodnoj trehalozi 68

6.2.2 CPMG mjerenja 72

6.2.3 Ovisnost vremena relaksacije fazne memorije o dozi $\boldsymbol{\gamma}$-zračenja 77

6.2.4 Ovisnost vremena relaksacije fazne memorije o duljini $\boldsymbol{\pi/2}$ impulsa 78

6.2.5 Izračun koncentracije pobuđenih elektronskih spinova 79

7. RASPRAVA 83

8. ZAKLJUČAK 94

DODATAK A 97

FORMALIZAM PRODUKTA OPERATORA 97

DJELOVANJE MIKROVALNIH IMPULSNIH SLJEDOVA NA SUSTAV SPINOVA ELEKTRONA 98

DODATAK B 114

MONOEKSPONENCIJALNA FUNKCIJA U OPISU CPMG-CT EKSPERIMENTA STAKLASTIH UZORAKA ETANOLA 114

DODATAK C 115

MJERENJE VREMENA RELAKSACIJE NITROKSILNOG RADIKALA TEMPO U UZORCIMA ETANOLA 115

DODATAK D 119

TABLICE PARAMETARA ASIGNIRANIH RADIKALA $\boldsymbol{R1, R2, R3}$ **i** $\boldsymbol{R4}$ U TREHALOZI DOBIVENIH IZ SIMULIRANIH SPEKTARA 119

DODATAK E 122

MJERENJE VREMENA RELAKSACIJE PARAMAGNETSKIH CENTARA INDUCIRANIH U UZORCIMA TREHALOZE 122

DODATAK F 125

MONOEKSPONENCIJALNA FUNKCIJA U OPISU CPMG-CT EKSPERIMENTA STAKLASTIH UZORKA TREHALOZE 125

DODATAK G 126

ŽIVOTOPIS 126

DODATAK H 127

POPIS RADOVA 127

DODATAK I 129

POPIS STRANIH POJMOVA I KRATICA 129
LITERATURA 131

SAŽETAK

Staklasto stanje tvari je amorfno stanje materijala koje najčešće nastaje brzim hlađenjem kapljevine ispod temperature stakliša T_g. Takav neuređeni sustav nije u stanju termodinamičke ravnoteže i s obzirom na minimum energije svi stupnjevi slobode nisu optimizirani. Izostanak dugodosežne translacijske i rotacijske simetrije dovodi do pojave mnogih interesantnih fizičkih fenomena poput bozonskog vrška. Ako su takovi sustavi paramagnetski ili ih dopiramo paramagnetskim centrima, moguće ih je proučavati metodom elektronske spinske rezonancije (ESR) pri čemu utjecaj dinamike spinova jezgara promatranog materijala na spin elektrona možemo detektirati kao gubitak fazne koherencije elektronskih spinova. Koristeći specifične impulsne sljedove u ESR eksperimentima proučavali smo razlike spinske dinamike između staklastih i kristalastih realizacija istog materijala. Cilj našeg rada je doprinijeti razumijevanju utjecaja neuređenosti na dinamičke efekte opažene u staklima na niskim temperaturama u odnosu na kristalasto stanje, a za koje još ne postoji usuglašeni teorijski opis.

Koristeći različite impulsne tehnike, a posebice inačicu konstantnog vremena Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) impulsnih sljedova proučavali smo dva modelna sustava: etanol dopiran paramagnetskim nitroksilnim radikalom TEMPO i trehalozu podvrgnutu γ-zračenju. Oba materijala proučavali smo u staklastom i polikristalastom stanju na temperaturama $T \leq 20$ K što odgovara temperaturama $T \leq 0.2\, T_g$. U tom temperaturnom intervalu molekulska dinamika odgovorna za relaksaciju spinskog sustava u termodinamičku ravnotežu je libracija molekulskih segmenata i kvantno-mehaničko tuneliranje. Dinamičkim rasprezanjem hiperfinog međudjelovanja spina elektrona sa spinovima protona matrice proučavali smo utjecaj neuređenosti molekulskog pakiranja na spinsku dinamiku. U slučaju etanola nuklearna spektralna difuzija (NSD) pokazala se dominantnim mehanizmom gubitka fazne koherencije spinova elektrona. Međutim, u slučaju trehaloze uz NSD uočili smo i dodatni relaksacijski mehanizam, trenutnu difuziju, koji onemogućuje direktan zaključak o utjecaju neuređenosti na spinsku dinamiku jer interferira s utjecajem NSD u gubitku fazne koherencije elektronskih spinova. Dobiveni eksperimentalni podaci predstavljaju osnovu za daljnja teorijska razmatranja modela molekulske dinamike u neuređenom materijalu jer poznavanje dinamičkih svojstava nuklearnih spinova (NSD), koja detektiramo putem hiperfinog međudjelovanja, direktno odražavaju dinamička svojstva promatranog materijala.

ABSTRACT

The glassy state of matter is the amorphous state of the material most commonly formed by rapid cooling of the liquid below the glass transition temperature T_g. Such disordered system is not in a state of thermodynamic equilibrium, and with respect to the minimum energy, all degrees of freedom are not optimized. The absence of long-range translational and rotational symmetry leads to the appearance of many interesting physical phenomena such as the boson peak. If these systems are paramagnetic or if they are doped with paramagnetic centres, it is possible to study them using the electron spin resonance (ESR) method in which the influence of the spin dynamics of the nuclei of the observed material on the electron spin can be detected as a phase decoherence of electron spins. Using specific pulse sequences in ESR experiments, we have studied the differences between spin dynamics of glassy and crystalline realization of the same material. The aim of our work is to contribute to the understanding of the influence of the disorder on the dynamic effects observed in glass at low temperatures but not in the crystalline state, for which a theoretical description has not been agreed upon yet.

Using various pulse techniques and focusing on a constant-time version of the Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) pulse sequences, we have studied two model systems: ethanol doped with nitroxyl radical TEMPO and γ-irradiated trehalose. Both materials were studied in glassy and polycrystalline state at temperatures $T \leq 20$ K which corespond to temperatures $T \leq 0.2\, T_g$. In this temperature interval, molecular dynamics responsible for the relaxation of the spin system into thermodynamic equilibrium is the libration of molecular segments and quantum-mechanical tunneling. Using dynamic decoupling of hyperfine interaction of electron spin with matrix proton spins, we studied the influence of disorder of molecular packing on spin dynamics. In the case of ethanol, nuclear spectral diffusion (NSD) proved to be a dominant mechanism of the phase decoherence of electron spins. However, in the case of trehalose, along with NSD, we have detected additional relaxation mechanisms, instantaneous diffusion, which prevents a direct conclusion about the influence of disorder on spin dynamics because it interferes with NSD in the phase decoherence of electron spins. The obtained experimental data are the basis for further theoretical studies of the molecular dynamics models in a disordered material since dynamic properties of nuclear spins (NSD), which are detected through the hyperfine interaction, directly reflect dynamic properties of the observed material.

UVOD

U ovom doktorskom radu istražujemo molekulsku dinamiku metodom elektronske spinske rezonancije (ESR) na način da u promatranom sustavu pratimo dinamiku elektronskih spinova ugrađenih paramagnetskih reporterskih grupa. Na taj način posredno iz dinamike spinskih međudjelovanja zaključujemo o dinamičkim svojstvima promatranog sustava. ESR kao spektroskopska metoda daje nam uvid u lokalna svojstva materijala na mjestima gdje su ugrađeni paramagnetski centri. Ovaj pristup je komplementaran drugim eksperimentalnim pristupima, kao što su npr. kalorimetrijska mjerenja, koji nam daju informacije o dinamici sustava usrednjene po cijelom uzorku. ESR metoda koristi spin elektrona paramagnetskog centra kao lokalnu probu koja daje mikroskopsku sliku okoline u kojoj se nalazi. Prednost primjene metode elektronske spinske rezonancije kao spektroskopske tehnike je u osjetljivosti međudjelovanja spina elektrona i ostalih spinova, npr. jezgara u okolini, a zasniva se na svojstvu magnetskog momenta elektrona koji je uslijed male mase jače spregnut sa spinovima okoline u usporedbi s npr. magnetskim momentom protona.

Istraživanje molekulske dinamike neuređenih sustava na niskim temperaturama ispod temperature stakliša predstavlja interesantnu temu fizike kondenzirane materije. Pojam neuređenih materijala obuhvaća širok spektar materijala uključujući materijale neuređene s obzirom na sastav i strukturu. Kako se ti materijali često koriste u tehnološke svrhe, intenzivno se ispituje utjecaj neuređenosti na njihova fizička svojstva [1]. Takve sustave karakterizira izostanak dugodosežnih translacijskih i rotacijskih simetrija te se u njima može pojaviti geometrijska frustracija kao posljedica specifične strukture koja ne dozvoljava istovremenu optimizaciju svih međudjelovanja unutar sustava [2]. To svojstvo je karakteristično za razne neuređene materijale, od kojih ističemo staklaste materijale koji su predmet istraživanja ovog doktorskog rada [3, 4]. Naime, pretpostavljena geometrijska frustracija u staklima istraživanim u ovom doktorskom radu posljedica je pripreme materijala pri čemu se kapljevina ili talina naglim hlađenjem ispod temperature stakliša prevode u staklasto stanje. Interes za ovu temu istraživanja je u promatranju kako neuređenost materijala utječe na molekulska/spinska međudjelovanja s obzirom na kristalasto stanje koje je uređeno. Posljedično, molekulska dinamika u staklastom materijalu proučavana posredno kroz dinamiku spinskog sustava je za očekivati da bude različita u odnosu na sustav koji nije neuređen uslijed različitosti steričkih barijera koje se odražavaju kroz različitost molekulske dinamike u staklu i kristalu. Tako je jedna od pojavnosti u staklima odstupanje molekulske dinamike od predviđanja danih Debyjeovom teorijom za kristalaste krutine na niskim temperaturama [5]. Takva posebnost u dinamici navodi se

pod pojmom bozonskog vrška (eng. boson peak). Razumijevanje takvih anomalnih fenomena u staklima predstavlja izazov za modernu fiziku kondenzirane materije [6]. Stoga je od fundamentalne važnosti razvijanje usuglašene teorije koja bi se primijenila za opis staklastog sustava karakteriziranog neuređenom rešetkom. Bozonski vršak uočen je u različitim amorfnim materijalima, a u okviru fizike kondenzirane materije počeo se smatrati univerzalnim svojstvom staklastog stanja [7]. Razlog njegovog postojanja još uvijek nije usuglašen, tj. u znanstvenoj zajednici ne postoji jednoglasno prihvaćen mehanizam zbog kojeg dolazi do njegove pojave. Bozonski vršak uočavamo kao višak u vibracijskoj gustoći stanja s obzirom na predviđanja Debyeovog modela za kristalaste materijale. Pojava bozonskog vrška u staklima povezuje se s anomalnom termičkom vodljivosti i toplinskim kapacitetom u takvim sustavima [8]. Smatra se da je istraživanje pojavljivanja bozonskog vrška od fundamentalne važnosti za shvaćanje vibracijskih stanja staklastih i amorfnih materijala te je u širem kontekstu upravo to bila motivacija istraživanja provedenih ovim doktorskim radom.

Posebnost našeg rada je drugačiji pristup u proučavanju neuređenosti u sustavu. Ideja se temelji na usporedbi istog materijala pripremljenog u različitim fizičkim stanjima za što je dosad bilo vrlo malo primjera u literaturi [9]. Dakle, promatramo staklasto i kristalasto stanje istog uzorka/materijala u kojem postoji paramagnetski centar, bilo ugrađen ili induciran zračenjem. Na taj način jedini slobodan parametar u eksperimentu ostaje udio dinamičkih ograničenja uslijed steričih barijera u određenom fizičkom stanju materijala kojeg proučavamo. Usporedba staklastog stanja s kristalastim istog materijala omogućuje nam bolji uvid u fenomene koji uzrokuju odstupanja od Debyeovog modela. Kristalasto stanje služi nam kao referentna točka kako bismo mogli procijeniti specifične doprinose koji proizlaze iz neuređenosti stakala. Očekuje se da će rezultati istraživanja pridonijeti razumijevanju dinamike u neuređenim sustavima stakala na temperaturama ispod 80 K s obzirom na međudjelovanja unutar spinskog sustava. Temeljem eksperimentalnih rezultata cilj je omogućiti različitim teorijama testiranje svojih pretpostavki te doprinijeti razumijevanju relevantnosti pojedinih teorija koje govore o podrijetlu pojavljivanja bozonskog vrška. Očekuje se da će rad pomoći pri nalaženju najboljeg opisa neuređenosti sustava, razumijevanju različite molekulske dinamike između staklastog i kristalastog stanja istog materijala te objašnjenju mehanizma od kojeg te razlike proizlaze.

Izabrana ESR metoda, koja daje lokalnu informaciju spinske dinamike u materijalu, bazično se zasniva na istraživanju spin-rešetka relaksacije, opisane T_1 relaksacijskim vremenom, i spin-spin relaksacije, opisane T_2 relaksacijskim vremenom. Ta dva smjera istraživanja s obzirom na različitost spinske dinamike u staklastim i kristalastim uzorcima materijala odražavaju

različitu brzinu izmjene energije između spinskog sustava i rešetke, odnosno unutar samog spinskog sustava. U kontekstu problema bozonskog vrška, prvi smjer istraživanja opisan je u literaturi i T_1 povezan s viškom vibracijske gustoće stanja u staklu s obzirom na kristalasto stanje [7, 10-13]. Kako bi se upotpunilo istraživanje niskotemperaturne molekulske dinamike stakala, u ovom doktorskom radu istraživana je preraspodjela energije unutar spinskog sustava uslijed gubitka fazne koherencije spinova elektrona mjerenjem T_2 relaksacijskog vremena. Cilj nam je uočiti kako razlike u neuređenosti promatranog materijala utječu na molekulsku dinamiku opisanu T_2 relaksacijskim vremenom.

Pristup zasnivamo na proučavanju gubitka fazne koherencije spinova elektrona zbog fluktuacija međudjelovanja s nuklearnim spinovima koji tvore promatrani materijal. Taj se može kontrolirati tehnikama dinamičkog rasprezanja (eng. dynamical decoupling) koje potiskuju na primjer utjecaj međudjelovanja između ugrađenog paramagnetskog centra i nuklearnih spinova okoline. Pod pojmom dinamičko rasprezanje podrazumijeva se specifičan impulsni slijed koji određeno međudjelovanje može eliminirati iz detektiranog ESR signala. Na taj način se efektivno produljuje vrijeme fazne koherencije elektronskih spinova, tj. detektirani signal opažamo kroz dulje vrijeme s obzirom na signal koji nije dinamički raspregnut. Ta razlika upravo upućuje na specifičan mehanizam međudjelovanja koji uzrokuje gubitak fazne koherencije spinova elektrona. Tako, na primjer, postoje specifični impulsni sljedovi koji eliminiraju elektronsko spinsko međudjelovanje i/ili hiperfino međudjelovanje [14-17]. U novije vrijeme posebna pažnja se usmjerava na konstrukciju impulsnih sljedova koji bi trebali ostvariti čim dužu faznu koherenciju elektronskih spinova što je od iznimne važnosti u području spintronike [18, 19]. U ovom doktorskom radu promatrali smo hiperfino međudjelovanje spinova elektrona ugrađenog paramagnetskog centra i jezgara materijala kao funkciju neuređenosti u staklastom i kristalastom uzorku koristeći dva eksperimentalna postava za dinamičko rasprezanje: jednostavan impulsni slijed Hahnove spinske jeke [14] i složeniji impulsni slijed kojeg su uveli Car, Purcell, Meiboom i Gill [15, 16]. Pri tome, uz pretpostavku nuklearne spektralne difuzije kao dominantnog mehanizma gubitka koherencije spinova elektrona, vremena relaksacije fazne memorije predstavljaju eksperimentalnu mjeru neuređenosti u blizini paramagnetskog centra.

U našem istraživanju izabrali smo kao modelne sustave za ispitivanje utjecaja neuređenosti na spinsku/molekulsku dinamiku alkohol etanol u krutom stanju i bezvodne tipove šećera trehaloze. Upravo ti sustavi su odabrani zbog dobrog poznavanja njihovih faznih dijagrama te relativno jednostavne pripreme u staklastom i kristalastom obliku. Staklasta stanja izabranih

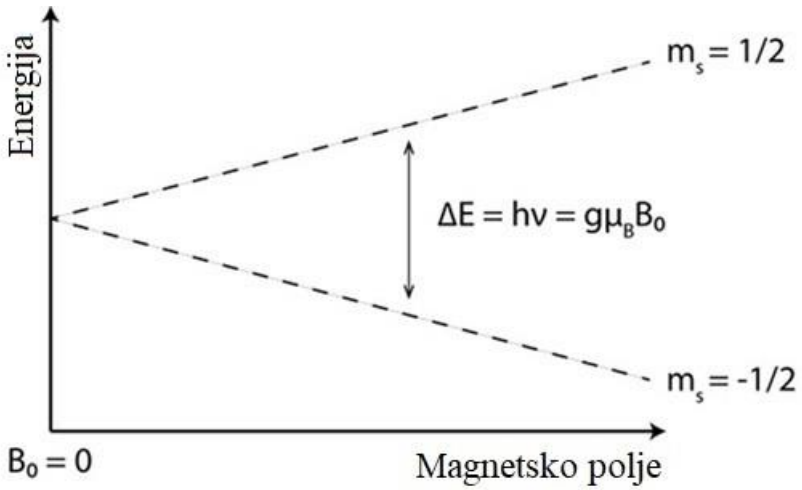
sustava nastaju naglim hlađenjem iz kapljevine/taline i predstavljaju neuređene sustave te čine zanimljive uzorke za istraživanja utjecaja neuređenosti na dinamiku magnetskih međudjelovanja. U oba promatrana modelna sustava pojava bozonskog vrška je dobro dokumentirana različitim eksperimentalnim tehnikama [20, 21].

Etanol je alkohol koji ima široku primjenu u svakidašnjem životu te predstavlja bitno otapalo u sintetskoj kemiji. Temperatura stakliša etanola je $T_g = 97$ K. S aspekta ovog doktorskog rada etanol je prikladan modelni sustav jer isti uzorak možemo tijekom ESR eksperimenta proučavati i u staklastom i kristalastom stanju do 0.05 T_g [22]. Šećer trehalozu u prirodi nalazimo u određenim pustinjskim biljkama, limfama kukaca te u jednostavnim organizmima poput bakterija, tardigrada, algi i gljiva [23]. Trehaloza u stanju stakla povezana je s njezinim bioprotektivnim svojstvima [24]. Ispitivanja su pokazala da ona omogućuje preživljavanje organizama pri ekstremnim temperaturama i u uvjetima gotovo potpune dehidracije [25]. Sa stanovišta ovog doktorskog rada trehaloza predstavlja pogodni modelni sustav jer je temperatura stakliša bezvodne trehaloze $T_g = 403$ K. Time nam je bilo moguće izvršiti eksperimentalna mjerenja u sličnom temperaturnom intervalu kao za kruti etanol, tj. do temperature 0.05 T_g. Potrebno je naglasiti da su oba promatrana sustava dijamagnetska te smo ih morali paramagnetski obilježiti s obzirom na primjenu ESR metode. Pri tome smo se koristili uobičajenim tehnikama spinskog označavanja (etanol), odnosno induciranjem paramagnetskih centara ozračivanjem materijala ionizirajućim zračenjem (trehaloza). Ovakvim izborom modelnih sustava proširili smo proučavanje gubitka fazne koherencije spinova elektrona na tipove amorfnih materijala koji su interesantni ne samo za fiziku kondenzirane materije već i šire [26-29].

1. TEORIJSKA OSNOVA ESR SPEKTROSKOPIJE

ESR (elektronska spinska rezonancija) ili EPR (elektronska paramagnetska rezonancija) spektroskopija omogućuje nam detekciju nesparenih spinova elektrona i pruža informacije o međudjelovanjima paramagnetskih vrsta. Kad govorimo o ESR metodi uzimamo u obzir samo spinsku kutnu količinu gibanja elektrona, dok EPR uzima u obzir u opisu ukupnog magnetskog momenta elektrona uz spinsku i orbitalnu kutnu količinu gibanja.

ESR uobičajeno ispituje međudjelovanja magnetskih momenata u magnetskom polju[1]. Ta metoda se zasniva na postojanju magnetskog momenta elektrona, a ESR princip rada se temelji na Zeemanovom efektu, tj. cijepanju energetskih razina spina elektrona u magnetskom polju (Slika 1.1). Za dani elektronski spinski kvantni broj S opaža se cijepanje u $(2S+1)$ energetskih razina gdje je svaka razina određena elektronskim magnetskim kvantnim brojem m_s. Međudjelovanja spina elektrona s okolinom dovode do daljnjeg cijepanja razina. Kad vanjska mikrovalna pobuda zadovolji rezonantni uvjet, inducira se prijelaz elektronskih spinova u viša kvantna stanja. Nakon prestanka pobude, promatramo povratak sustava u termodinamičku ravnotežu koji opisujemo vremenima spin-rešetka relaksacije, T_1, i spin-spin relaksacije, T_2.



Slika 1.1. Elektronska spinska rezonancija: cijepanje energetskih razina spina elektrona u magnetskom polju te rezonantni uvjet ΔE za prijelaz između tih razina.

[1] Iako je u fizici kondenzirane materije standardna oznaka za magnetsko polje **H**, a za magnetsku indukciju **B**, u sklopu ovog rada veličinu **B** nazivat ćemo magnetskim poljem kako je uobičajeno u literaturi koja prati ESR/ EPR spektroskopiju.

Većinu stabilnih molekula karakterizira zatvorena elektronska ljuska te su one zbog toga dijamagnetske. Da bismo ih mogli proučavati ESR spektroskopijom u sustav se mora ugraditi paramagnetski centar. Prednost ESR spektroskopije nad drugim spektroskopskim metodama je da ova metoda daje informacije o lokalnim svojstvima na mjestu gdje su specifični paramagnetski centri ugrađeni u promatrani sustav.

1.1 Klasična slika

1.1.1 Gibanje vektora magnetizacije u rotirajućem sustavu

U klasičnoj slici promatramo gibanje vektora magnetizacije što je ujedno i veličina koju detektiramo u ESR eksperimentu. Definirana je kao ukupni magnetski moment po jedinici volumena V

$$\vec{M} = \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N}\vec{\mu}_i \tag{1.1.1}$$

pri čemu je $\vec{\mu}_i$ magnetski moment elektrona, a *N* je njihov broj. Kada se magnetski moment nađe u magnetskom polju $\vec{B}$ na njega djeluje moment sile

$$\frac{d\vec{\mu}_i}{dt} = \vec{\mu}_i \times \gamma\vec{B} \tag{1.1.2}$$

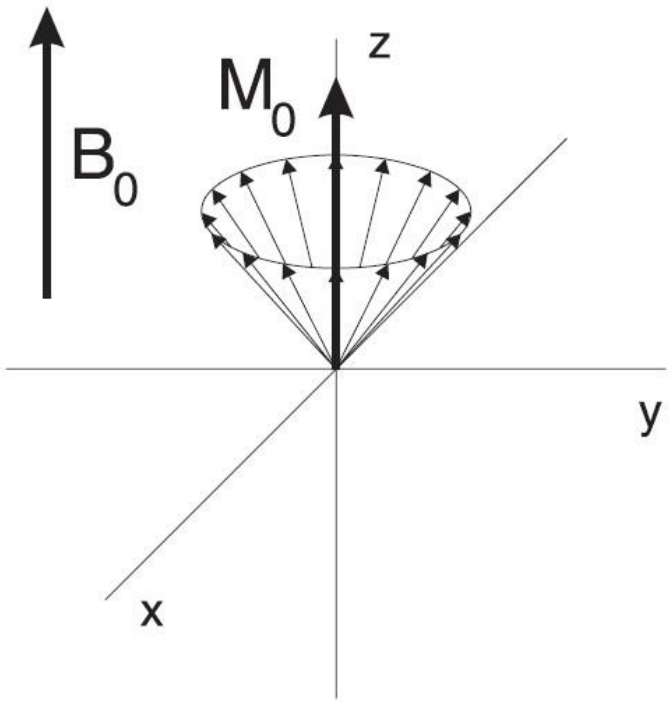
koji ga nastoji poravnati paralelno magnetskom polju $\vec{B}$. U termodinamičkoj ravnoteži, magnetizacija $\vec{M}_0$ je paralelna vanjskom statičkom magnetskom polju $\vec{B}_0$ koje je usmjereno duž z-osi u laboratorijskom koordinativnom sustavu. Analogno izrazu 1.1.2, jednadžba gibanja vektora magnetizacije u statičkom magnetskom polju $\vec{B}_0$ dana je izrazom

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma\vec{B}_0. \tag{1.1.3}$$

pri čemu je γ giromagnetski omjer koji za slobodni elektron iznosi $\gamma_e \approx 1.76085964379 \cdot 10^{11}$ rad s^{-1} T^{-1}. Moment sile dovodi do gibanja vektora magnetizacije oko $\overrightarrow{B_0}$ (Slika 1.2) frekvencijom

$$\vec{\omega}_s = -\gamma\vec{B}_0 \tag{1.1.4}$$

koja se naziva Larmorovom.



Slika 1.2. Precesija vektora magnetizacije $\vec{M}$ oko magnetskog polja $\overrightarrow{B_0}$.

Promatrajući jednadžbu gibanja (1.1.4) raspisanu po komponentama:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma B_0 \mathrm{M}_y, \tag{1.1.5}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma B_0 \mathrm{M}_x, \tag{1.1.6}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = 0. \tag{1.1.7}$$

dobivamo rješenja gibanja vektora magnetizacije [30]

$$M_x(t) = M_x^0 \cos(\omega_s t) - M_y^0 \sin(\omega_s t)\,, M_y(t) = M_y^0 \cos(\omega_s t) - M_x^0 \sin(\omega_s t)\,, \tag{1.1.8}$$

$$M_z = M_z^0. \tag{1.1.9}$$

Nadalje, razmatramo gibanje magnetizacije u prisutnosti statičkog magnetskog polja $\vec{B}_0$ te vremenski ovisnog polja $\vec{B}_1$, frekvencije $\vec{\omega}$, koje djeluje u ravnini okomitoj na smjer $\vec{B}_0$. Komponente polja $\vec{B}_1$ dane su izrazima

$$B_{1x} = B_1 \cos(\omega t), \tag{1.1.10}$$

$$B_{1y} = B_1 \sin(\omega t), \tag{1.1.11}$$

$$B_{1z} = 0. \tag{1.1.12}$$

U tom slučaju, da bismo jednostavnije mogli predočiti gibanje vektora magnetizacije, uvodimo koncept rotirajućeg sustava u kojem z-os koincidira sa z-osi laboratorijskog sustava. Dakle, laboratorijski sustav miruje, a rotirajući sustav rotira oko zajedničke z-osi kutnom brzinom $\vec{\omega}$. Koordinate i jedinične vektore (e'_i) u rotirajućem sustavu označavamo crticom te promatramo promjenu vektora magnetizacije u laboratorijskom sustavu:

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{lab} = \frac{d}{dt}(M'_i e'_i) = \frac{dM'_i}{dt} \cdot e'_i + M'_i \frac{de'_i}{dt}, \tag{1.1.13}$$

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{lab} = \left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{rot} + M'_i \vec{\omega} \times e'_i = \left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{rot} + \vec{\omega} \times \vec{M}. \tag{1.1.14}$$

Dobivamo da je promjena vektora magnetizacije u rotirajućem sustavu dana izrazom

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{rot} = \left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{lab} - \vec{\omega} \times \vec{M}. \tag{1.1.15}$$

Uvrštavajući u izraz 1.1.3. magnetsko polje $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$ dobivamo [31]

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{rot} = \vec{M} \times \gamma\vec{B} - \vec{\omega} \times \vec{M} = \gamma\vec{M} \times \vec{B} + \vec{M} \times \vec{\omega}, \tag{1.1.16}$$

te slijedi

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{rot} = \gamma\vec{M} \times \left(\vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}\right). \tag{1.1.17}$$

U slučaju kad je $\vec{B}_1 = 0$ slijedi da je $\vec{B} = \vec{B}_0$. Ako je frekvencija rotacije $\vec{\omega} = -\gamma\vec{B}_0$, a što upravo odgovara Larmorovoj frekvenciji $\vec{\omega}_s$ (1.1.4.), u rotirajućem sustavu magnetizacija miruje jer na nju ne djeluje efektivno magnetsko polje. Ako na magnetizaciju uz magnetsko polje $\vec{B}_0$ djeluje i mikrovalno polje $\vec{B}_1$, uz uvjet da je $\vec{\omega} = \vec{\omega}_s$ slijedi

$$\left(\frac{dM}{dt}\right)_{rot} = \gamma\vec{M} \times \left(\vec{B}_1 + \overbrace{\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}}^{0}\right) \tag{1.1.18}$$

što znači da je

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{rot} = \gamma\vec{M} \times \vec{B}_1. \tag{1.1.19}$$

Ovime smo pokazali da će na vektor magnetizacije u rotirajućem sustavu, koji se giba kutnom brzinom koja odgovara Larmorovoj frekvenciji, djelovati kao efektivno magnetsko polje jedino polje $\vec{B}_1$. U tim uvjetima u rotirajućem sustavu je mikrovalno magnetsko polje $\vec{B}_1$ vremenski neovisno i magnetizacija rotira oko njega frekvencijom

$$\vec{\omega}_1 = -\gamma\vec{B}_1. \tag{1.1.20}$$

Definiramo frekvenciju

$$\Omega_S = \omega_s - \omega \tag{1.1.21}$$

te za slučaj $\omega = -\gamma\vec{B}_0$ dobivamo $\Omega_S = 0$. Time koncept rotirajućeg sustava postaje koristan u smislu pojednostavljenih jednadžbi gibanja magnetizacije. Za slučaj kad je mikrovalno polje usmjereno duž x-osi u rotirajućem sustavu (Slika 1.3), gibanje komponenti vektora magnetizacije opisano je izrazima

$$\frac{dM_x}{dt} = -\Omega_S \mathrm{M}_y, \tag{1.1.22}$$

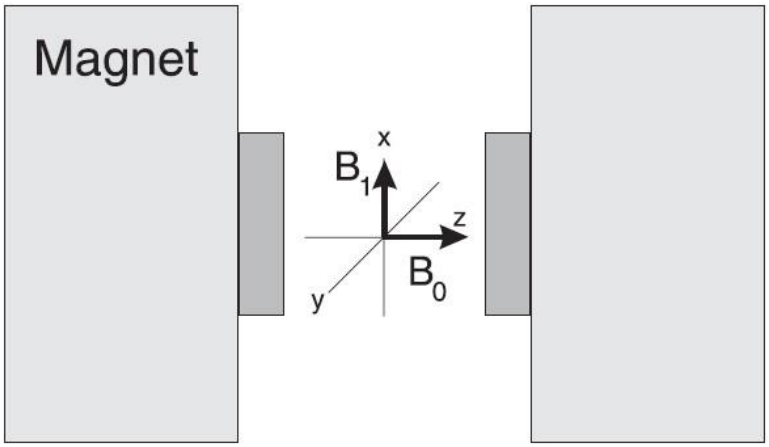
$$\frac{dM_y}{dt} = \Omega_S \mathrm{M}_x - \omega_1 \mathrm{M}_z, \tag{1.1.23}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 \mathrm{M}_z. \tag{1.1.24}$$

Pretpostavimo da na magnetizaciju djeluje mikrovalno polje $\vec{B}_1$ usmjereno duž x-osi u vremenu trajanja t_{mv}, tj. kao impuls mikrovalnog polja. Tada uslijed momenta sile vektor magnetizacije rotirati oko polja $\vec{B}_1$ za kut dan izrazom

$$\theta = \omega_1 t_{mv} \tag{1.1.25}$$

Na taj način dizajniraju se specifični impulsni sljedovi koji su detaljnije opisani u dodatku A.



Slika 1.3. Smjerovi magnetskih polja $\overrightarrow{B_0}$ i $\overrightarrow{B_1}$ u rotirajućem sustavu.

Promatramo gibanje vektora magnetizacije nakon primjene mikrovalnog impulsa, tj. $\overrightarrow{B_1}$ magnetskog polja u x-smjeru u rotirajućem sustavu. Integriramo jednadžbe (1.1.22-24) za sustav koji je u početnom trenutku u termodinamičkoj ravnoteži, $M_x = 0 = M_y, M_z = M_0$, te dobivamo rješenje za komponente vektora magnetizacije u vremenu $t = t_{mv}$

$$M_x = 0, \qquad M_y = -M_0 \sin(\omega_1 t_{mv}), \qquad M_z = M_0 \cos(\omega_1 t_{mv}). \tag{1.1.26}$$

Nakon prestanka djelovanja mikrovalnog impulsa slijedi razdoblje slobodne spinske precesije kroz vrijeme t za vrijeme trajanja kojeg vektor magnetizacije rotira oko z-osi za kut $\theta = \Omega_S t$. Komponente vektora magnetizacije poprimaju sljedeće oblike

$$M_x(t) = M_0 \sin(\omega_1 t_{mv}) \sin \Omega_S t, \qquad M_y(t) = -M_0 \sin(\omega_1 t_{mv}) \cos \Omega_S t, \tag{1.1.27}$$

$$M_z(t) = M_0 \cos(\omega_1 t_{mv}). \tag{1.1.28}$$

M_Z naziva se longitudinalnom magnetizacijom i ne može se direktno detektirati koristeći uobičajeni ESR eksperimentalni postav. Komponente magnetizacije $M_{x,y}$ nazivaju se transverzalnim te se mogu eksperimentalno izmjeriti. U standardnoj detekcijskoj shemi vrijedi $V(t) \sim -M_y + iM_x$ te dobivamo izraz za signal kojeg opažamo

$$V(t) \propto M_0 \sin \omega_1 t_{mv} \left[\cos(\Omega_S t) + i \sin(\Omega_S t)\right]. \tag{1.1.29}$$

Uobičajeno, vrijeme djelovanja mikrovalnog impulsa t_{mv} podešavamo dok ne dobijemo $\theta = \frac{\pi}{2}$ što opažamo kao maksimalni detektirani signal.

Ovaj jednostavan prikaz vrijedi samo za sustave spinova koji se sastoje od dvije energetske razine. U realnom eksperimentu se primjenjuju sljedovi mikrovalnih impulsa koje možemo predstaviti kao uzastopne rotacije vektora magnetizacije oko x ili y-osi, između kojih dolazi do perioda slobodne spinske precesije. U dodatku A donosimo pregled djelovanja izabranih impulsnih sljedova te pokazujemo kako mikrovalni impulsi djeluju na vremensku evoluciju sustava elektronskih spinova.

1.1.2 Blochove jednadžbe

Kako je sustav elektronskih spinova prije djelovanja mikrovalnog impulsa u stanju termodinamičke ravnoteže, zaključujemo da moraju postojati procesi koji sustav vraćaju u to stanje nakon pobude. Te procese nazivamo relaksacijskim procesima. Mehanizme takvih procesa ne može se razmatrati u klasičnoj slici koja opisuje ponašanje izoliranih spinova, ali može poslužiti fenomenološki opis relaksacije u okvirima u kojima smo promatrali gibanje vektora magnetizacije. Nakon mikrovalne pobude longitudinalna magnetizacija duž z-osi, M_z, relaksira do vrijednosti M_0 u termodinamičkoj ravnoteži. Proces je karakteriziran vremenom longitudinalne relaksacije T_1 što odgovara spin-rešetka vremenu relaksacije [31] (vidi također Poglavlje 3. Relaksacijski mehanizmi na niskim temperaturama):

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{-(M_z - M_0)}{T_1}. \tag{1.1.30}$$

Analogno, transverzalna magnetizacija se u x*y*-ravnini smanjuje karakterističnim vremenom transverzalne relaksacije T_2 koje odgovara spin-spin vremenu relaksacije

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \frac{-M_{x,y}}{T_2}. \tag{1.1.31}$$

Tako fenomenološki uvedena vremena T_1 i T_2 u jednadžbe gibanja magnetizacije uzimajući u obzir procese relaksacije vode na Blochove jednadžbe u rotirajućem sustavu

$$\frac{dM_x}{dt} = -\Omega_S \mathrm{M}_y - \frac{M_x}{T_2}, \tag{1.1.32}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \Omega_S \mathrm{M}_x - \omega_1 \mathrm{M}_z - \frac{M_y}{T_2}, \tag{1.1.33}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 \mathrm{M}_z - \frac{(M_z - M_0)}{T_1}. \tag{1.1.34}$$

Tako na primjer u eksperimentu s jednim primijenjenim mikrovalnim impulsom koji zakreće vektor magnetizacije oko x-osi za $\frac{\pi}{2}\left(\frac{\pi}{2}\Big|_x\right)$, rješenja Blochovih jednadžbi daju komponente transverzalne magnetizacije

$$M_x(t) = M_0 \sin(\omega_1 t_{mv}) \sin(\Omega_S t)\, exp\left(\frac{-t}{T_2}\right), \tag{1.1.35}$$

$$M_y(t) = -M_0 \sin(\omega_1 t_{mv}) \cos(\Omega_S t) exp\left(\frac{-t}{T_2}\right). \tag{1.1.36}$$

Definira se kompleksni signal koji je proporcionalan s $M_y - iM_x$, a naziva se signalom slobodnog rasapa magnetizacije (eng. free induction decay, FID)

$$V(t) \propto \exp(i\Omega_S t)\, exp\left(\frac{-t}{T_2}\right). \tag{1.1.37}$$

1.2 Kvantna slika

1.2.1 Hamiltonijan međudjelovanja spina elektrona

U kvantnoj slici definiramo ESR metodu kao spektroskopiju uzoraka s nesparenim spinom/spinovima elektrona. Elektron karakterizira operator spina $\vec{S}$ te njegov magnetski moment

$$\vec{\mu} = -g_e \mu_B \vec{S} \tag{1.2.1}$$

gdje je $g_e \approx 2.0023$ Landéov g-faktor za slobodni elektron, a μ_B je Bohrov magneton. Reducirana Planckova konstanta $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, elementarni naboj e i masa m_e elektrona potrebni su za definiranje Bohrovog magnetona

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}. \tag{1.2.2}$$

U ovakvoj definiciji magnetskog momenta uzima se $g_e > 0$ za slobodni elektron uz $m_e > 0$ i elementarni naboj $e > 0$ [32]. Negativni predznak izraza (1.2.1) posljedica je negativnog naboja elektrona te je giromagnetski omjer definiran kao $\gamma_e = -\frac{g_e \mu_B}{\hbar} < 0$ [33]. Za *N* istovrsnih spinova koji ne interagiraju, magnetizacija je dana pomoću očekivane vrijednosti magnetskog momenata

$$\vec{M}_0 = N \langle \vec{\mu} \rangle \tag{1.2.3}$$

što predstavlja poveznicu klasične i kvantne slike.

Dijagram energetskih razina elektronskog spina definiran je različitim magnetskim međudjelovanjima. Razumijevanje prijelaza između tih energetskih razina daje informaciju o strukturi materijala. Opis magnetskih međudjelovanja definiran je spinskim hamiltonijanom:

$$H = \sum_i H_{EZ}(\overrightarrow{B_o}, \vec{S}_i) + \sum_i H_{ZFS}(\vec{S}_i) + \sum_k H_{NZ}(\overrightarrow{B_o}, \vec{I}_k) + \sum_k H_{NQ}(\vec{I}_k) + \\ + \sum_{i,k} H_{HF}(\vec{S}_i, \vec{I}_k) + \sum_{k \neq l} H_{NN}(\vec{I}_k, \vec{I}_l) + \sum_{i \neq j} H_{EE}(\vec{S}_i, \vec{S}_j) + \cdots \tag{1.2.4}$$

gdje članovi redom opisuju sljedeća međudjelovanja: elektronsko Zeemanovo međudjelovanje, cijepanje u nultom polju, nuklearno Zeemanovo međudjelovanje, nuklearno kvadrupolno međudjelovanje, hiperfino međudjelovanje, spinsko međudjelovanje spinova jezgara te međudjelovanje elektronskih spinova itd. Nadalje promatramo samo međudjelovanja koja su bitna za ovaj rad.

1.2.2 Elektronsko Zeemanovo međudjelovanje

Vanjsko magnetsko polje $\overrightarrow{B_o}$ dovodi do Zeemanovog cijepanja energetske razine nesparenog spina elektrona (Slika 1.4) zbog međudjelovanja magnetskog polja i magnetskog momenta elektrona

$$H_{EZ} = \vec{\mu}\overrightarrow{B_o}. \tag{1.2.5}$$

Uzimajući u obzir spinsku i orbitalnu kutnu količinu gibanja može se izraziti kao

$$H_{EZ} = \mu_B \hbar^{-1} \vec{B}_o^T (\vec{L} + g_e \vec{S}) \tag{1.2.6}$$

gdje $\vec{L}$ označava operator orbitalne kutne količine gibanja. Ovo međudjelovanje može biti modificirano sprezanjem spinske i orbitalne kutne količine gibanja što je opisano hamiltonijanom

$$H_{LS} = \lambda \vec{L}\vec{S} \tag{1.2.7}$$

uz konstantu spin-staza vezanja λ. U slučaju kada je λ dovoljno mala, promatramo je kao smetnju te se iz drugog reda računa smetnje dobiva

$$H_{EZ} = \mu_B \hbar^{-1} \vec{B}_o^T (g_e \mathbf{I} + 2\lambda \mathbf{\Lambda}) \vec{S} + \hbar^{-1} \lambda^2 \vec{S}^T \mathbf{\Lambda} \vec{S} \tag{1.2.8}$$

gdje simetrični tenzor $\mathbf{\Lambda}$ opisuje spin staza vezanje, a $\mathbf{I}$ je jedinična matrica**.** Zeemanovo međudjelovanje aproksimiramo prvim članom izraza (1.2.8)

$$H_{EZ} \approx \mu_B \hbar^{-1} \boldsymbol{g} \vec{B}_o^T \vec{S} \tag{1.2.9}$$

gdje je

$$\boldsymbol{g} = (g_e \mathbf{I} + 2\lambda \mathbf{\Lambda}). \tag{1.2.10}$$

$\boldsymbol{g}$-tenzor je dijagonaliziran u sustavu glavnih osi,

$$\boldsymbol{g} = \begin{pmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{pmatrix} = g_e \mathbf{I} + \mathbf{\Delta g}, \tag{1.2.11}$$

pri čemu

$$\mathbf{\Delta g} = \begin{pmatrix} \Delta g_1 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta g_2 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta g_3 \end{pmatrix}, \tag{1.2.12}$$

uz $\Delta g_i = g_i - g_e$ za $i = 1, \dots, 3$, opisuje koliko se lokalno polje koje djeluje razlikuje od onog za slobodni elektron.

Razlika u energiji između energetskih razina, ΔE, spina elektrona u magnetskom polju B_0 dana je izrazom

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0. \tag{1.2.13}$$

Uobičajeno je da se u ESR eksperimentu varira magnetsko polje oko B_0 pri konstantnoj frekvenciji, tzv. ESR kontinuiranog vala CW-ESR (eng. continuous wave ESR), dok u impulsnoj ESR spektroskopiji pobuda istovremeno djeluje u rasponu frekvencija.

1.2.3 Nuklearno Zeemanovo međudjelovanje

Jezgru spina *I* karakterizira nuklearni magnetski moment [32]

$$\vec{\mu}_n = g_n \mu_N \vec{I} \tag{1.2.14}$$

gdje je g_n konstanta proporcionalnosti, $\vec{I}$ operator spina jezgre, a μ_N nuklearni magneton. Nuklearni magneton analogan je elektronskom Bohrovom magnetonu

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \tag{1.2.15}$$

uz zamjenu mase elektrona masom protona m_p kao najlakšom od sviju jezgara. U ovakvoj definiciji magnetskog momenta uzima se $g_n > 0$ uz $m_p > 0$ [32]. Iz toga slijedi da je giromagnetski omjer definiran kao $\gamma_n = \frac{g_n \mu_N}{\hbar} > 0$ zbog pozitivnog naboja jezgre [33].

Međudjelovanje magnetskog dipolnog momenta nuklearnog spina s magnetskim poljem dana je nuklearnim Zeemanovim međudjelovanjem:

$$H_{NZ}\left(\overrightarrow{B_o}, \vec{I}\right) = -\vec{B}_o^T \vec{\mu}_n = -g\hbar^{-1}\vec{B}_o^T g_n \mu_N \vec{I}. \tag{1.2.16}$$

Za dani nuklearni spinski kvantni broj *I* opaža se cijepanje u $(2I + 1)$ energetskih razina gdje je svaka razina određena nuklearnim magnetskim kvantnim brojem m_I. Utjecaj okolnih jezgara na energetske razine elektronskog spina uočava se dodatnim cijepanjem njegovih stanja. Za proton je nuklearno Zeemanovo međudjelovanje otprilike 658 puta manje od elektronskog Zeemanovog međudjelovanja. Razlog ovog fenomena je u velikoj razlici u masi protona i elektrona, tj. $m_p = 1836\, m_e$. Osim toga g_p je veći od g_e ($g_p = 5.5855,\ g_p = 2.0023$). Posljedično, magnetski moment elektrona prema izrazu (1.2.1) je veći u odnosu na magnetski moment protona (1.2.14). Elektronski i protonski magnetski moment u istom vanjskom magnetskom polju imat će različiti energetski rascjep razina: veći će biti za elektronski magnetski moment u odnosu na protonski.

1.2.4 Hiperfino međudjelovanje

Hiperfino (HF) međudjelovanje nastaje između magnetskih momenata nesparenog elektrona i jezgara koje ga okružuju. Ona je dana izrazom

$$H_{HF}(\vec{S},\vec{I}) = \vec{S}^T \boldsymbol{A} \vec{I}. \tag{1.2.17}$$

A označava tenzor hiperfinog cijepanja te sadrži doprinose: a) izotropnog Fermijevog kontaktnog međudjelovanja, i b) anizotropnog dipolarnog međudjelovanja između magnetskih momenata elektrona i jezgre. Fermijevo kontaktno međudjelovanje dano je izrazom

$$H_{HF}(\vec{S},\vec{I}) = a_{iso}\vec{S}^T\vec{I} \tag{1.2.18}$$

uz konstantnu izotropnog hiperfinog vezanja:

$$a_{iso} = \frac{2\mu_0}{3\hbar} g_e \mu_B g_n \mu_N |\psi(\vec{r}=0)|^2. \tag{1.2.19}$$

gdje je $\psi(\vec{r})$ valna funkcija elektrona, a $\vec{r}$ vektor udaljenosti između spinova elektrona i jezgre. $|\psi(\vec{r}=0)|^2$ je kvadrat valne funkcije čiji integral po prostoru daje vjerojatnost nalaženja elektrona u jezgri.

Anizotropna komponenta hiperfinog vezanja dana je dipolarnim međudjelovanjem spinova elektrona i jezgre

$$H_{DD} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_e \mu_B g_n \mu_N \left[3\frac{(\vec{S}^T\vec{r})(\vec{I}^T\vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}^T\vec{I}}{r^3}\right] \tag{1.2.20}$$

gdje je μ_0 magnetska propusnost vakuuma. Anizotropni doprinos ovisi o orijentaciji i udaljenosti između nesparenog spina elektrona i magnetski aktivnih jezgara. Dipolarni dio zbog svoje ovisnosti o r^3 može poslužiti za određivanje udaljenosti r između nesparenih spinova elektrona i jezgara.

1.2.5 Spinsko međudjelovanje elektronskih spinova

Spinovi elektrona mogu međudjelovati dipolarnim međudjelovanjem i međudjelovanjem Heisenbergove spinske izmjene

$$H_{EE} = \vec{S}_i^T \boldsymbol{D_{ij}} \vec{S}_j + \vec{S}_i^T \boldsymbol{J_{ij}} \vec{S}_j \tag{1.1.21}$$

gdje su $\boldsymbol{D_{ij}}$ i $\boldsymbol{J_{ij}}$ tenzori dipolarnog vezanja i Heisenbergove spinske izmjene. Doprinos tih međudjelovanja prestaje biti zanemariv u slučaju velike koncentracije spinova elektrona. Tenzor $\boldsymbol{D_{ij}}$ analogan je dipolarnom međudjelovanju iz relacije (1.1.20). Drugi član u relaciji

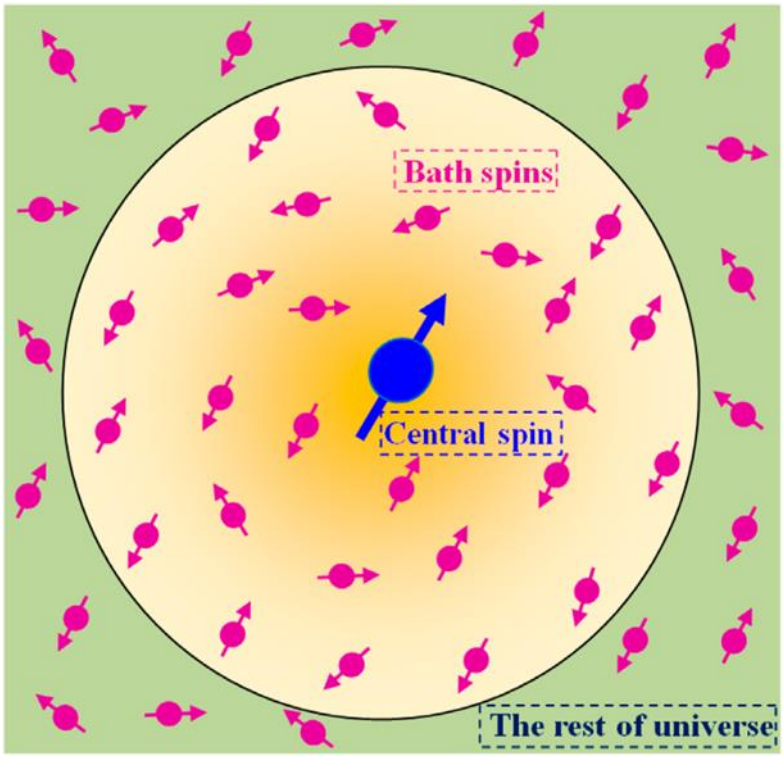
(1.1.21) javlja se u slučaju preklapanja valnih funkcija dvaju elektronskih spinova, tj. međudjelovanja spinske izmjene. U najjednostavnijem slučaju dvaju elektrona spina $S = 1/2$, predznak izotropnog međudjelovanja izmjene J_{iso} određuje hoće li se singletno stanje, karakteristično za antiferomagnetsko vezanje opisano pozitivnim J_{iso}, nalaziti u stanju niže energije ili će to biti tripletno stanje, karakteristično za feromagnetsko vezanje opisano negativnim J_{iso} [34].

1.2.6 Spinsko međudjelovanje nuklearnih spinova

Nuklearni spinovi mogu međudjelovati dipolarno ili mogu biti spregnuti duž kemijske veze

$$H_{NN} = \vec{I}_i^T \boldsymbol{d_{ij}} \vec{I}_j + \vec{I}_i^T \boldsymbol{j_{ij}} \vec{I}_j. \qquad (1.1.22)$$

Tenzori $\boldsymbol{d_{ij}}$ i $\boldsymbol{j_{ij}}$ opisuju dipolarno vezanje spinova jezgara analogno (1.1.20) međudjelovanju (prvi član 1.1.22) i njihovu spregu duž kemijske veze (drugi član 1.1.22). Ovo međudjelovanje indirektno se opaža kroz nehomogena proširenja ESR spektralne linije.



Slika 1.4. Shematski prikaz prema referenci [35] elektronskog spina u materiji koju čine atomi čije jezgre karakterizira spin.

U ovom radu promatramo međudjelovanje spinova elektrona sa spinovima protona krute matrice etanola i trehaloze, $S = 1/2$ i $I = 1/2$. Efektivni spinski hamiltonijan aproksimiramo doprinosima elektronskog i nuklearnog Zeemanovog međudjelovanja te hiperfinog međudjelovanja. Dakle, promatramo kako elektronski spin u materiji, koju sačinjavaju spinovi jezgara, hiperfino međudjeluje (Slika 1.4). Pri tome je težište na posebnosti dinamike s obzirom na različitost strukture protonske matrice, staklasta ili kristalasta, kako se ona odražava na relaksaciju spina elektrona prema termodinamičkoj ravnoteži. Taj fenomen opisuje nuklearna spektralna difuzija. Nuklearnu spektralnu difuziju definiramo kao relaksacijski mehanizam spina elektrona zbog njegovog hiperfinog međudjelovanja s jezgrama materijala u kojem se nalazi.

1.3 Vremenska evolucija sustava elektronskih spinova

1.3.1 Operator matrice gustoće

Kako bismo opisali vremensku evoluciju sustava elektronskih spinova, uvodimo kvantno-mehanički opis ansambla spinova elektrona. Promatramo evoluciju spinskog sustava tijekom ESR eksperimenta koristeći formalizam operatora matrica gustoće za spregnute spinove. Povezujemo operator matrice gustoće s magnetizacijom koju detektiramo u ESR eksperimentima. Magnetizacija je proporcionalna očekivanoj prosječnoj vrijednosti kvantno-mehaničkih opservabli $\langle\overline{S_x}\rangle$, $\langle\overline{S_y}\rangle$ i $\langle\overline{S_z}\rangle$ po ansamblu spinova.

Klasični magnetski moment može imati bilo koji smjer u prostoru te njegove komponente mogu imati bilo koju vrijednost između dvaju ekstremnih slučajeva: paralelnog i antiparalelnog poravnanja s magnetskim poljem $\vec{B}_0$. U kvantno-mehaničkom opisu spin elektrona $S = \frac{1}{2}$ u magnetskom polju opaža se samo u jednom od dva stanja dana magnetskim kvantnim brojem $m_S = \pm\frac{1}{2}$. Ta stanja nazivamo vlastitima te ih označavamo s α i β. Kvantno mehaničko stanje spina elektrona predstavljeno je superpozicijom

$$|\psi\rangle = c_\alpha|\alpha\rangle + c_\beta|\beta\rangle = e^{i\phi_\alpha}\left(|c_\alpha||\alpha\rangle + e^{-i\Delta\phi}|c_\beta||\beta\rangle\right) \tag{1.3.1}$$

gdje su c_α i c_β kompleksni koeficijenti koji zadovoljavaju uvjet normalizacije

$$|c_\alpha|^2 + |c_\beta|^2 = 1 \tag{1.3.2}$$

uz fazne kutove kompleksnih koeficijenata

$$\phi_{\alpha,\beta} = arctan\left(\frac{Re(c_{\alpha,\beta})}{Im(c_{\alpha,\beta})}\right). \tag{1.3.3}$$

Vjerojatnost da će se spin elektrona naći u stanju α dana je $|c_\alpha|^2$.

Ako su svi spinovi ansambla u istom stanju, stanje ansambla nazivamo čistim. Superpozicija stanja pojedinih spinova u takvom stanju je koherentna jer sve spinove karakterizira ista fazna razlika $\Delta\phi = \phi_\alpha - \phi_\beta$. Na konačnim temperaturama spinski sustav ne može se nalaziti u čistom stanju. U tom slučaju svaki ansambl spinova može se opisati kao superpozicija n $(n \leq N)$ manjih ansambla, podansambala u čistom stanju $|\psi_i\rangle$ i s vjerojatnošću p_i uz $\sum_i^n p_i = 1$. Takvu situaciju opisujemo pojmom nekoherentne superpozicije, a pripadajuće stanje ansambla nazivamo miješanim. Za sustav od n podansambala u čistom stanju, definiramo operator matrice gustoće

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \tag{1.3.4}$$

uz poznate valne funkcije elektrona u pojedinim čistim stanjima

$$\left|\psi^{(i)}\right\rangle = \sum_k c_k^{(i)} |k\rangle. \tag{1.3.5}$$

Očekivana vrijednost nekog operatora A dana je izrazom

$$\langle A\rangle = \sum_{i=1}^{n} p_i \left\langle\psi^{(i)}\middle|A\middle|\psi^{(i)}\right\rangle \tag{1.3.6}$$

gdje sumiramo po broju stanja baze sustava koji sadrži m spinova S_i. Iz prethodnih jednadžbi slijedi

$$\langle A\rangle = \sum_{i=1}^{n}\sum_{kl} p_i {c_l^{(i)}}^* \langle l|A|k\rangle c_k^{(i)} = \sum_{kl} \overline{c_l^* c_k}\langle l|A|k\rangle. \tag{1.3.7}$$

Valja primijetiti da izraz $\langle l|A|k\rangle$ odgovara matričnom elementu operatora A između dva stanja baze $|l\rangle$ i $|k\rangle$. Iz definicije operatora matrice gustoće dobivamo

$$\sigma = \sum_{kl} \overline{c_l{}^* c_k} |l\rangle\langle k| \rightarrow \langle k|\sigma|l\rangle = \sigma_{kl} = \overline{c_l{}^* c_k}. \tag{1.3.8}$$

Matrični elementi σ_{kl} za koje vrijedi $k \neq l$ kvantificiraju koherenciju između stanja $|l\rangle$ i $|k\rangle$, dok za $k = l$ matrični element σ_{ll} predstavlja populaciju stanja $|l\rangle$. Ako uvrstimo prethodni izraz u (1.3.7) dobivamo očekivanu vrijednost opservable

$$\langle A\rangle = \sum_{kl} \langle k|\sigma|l\rangle\langle l|A|k\rangle = \sum_{k} \langle k|\sigma A|k\rangle = \mathrm{tr}(\sigma A). \tag{1.3.9}$$

Napomenuli smo da dijagonalni elementi matrice gustoće predstavljaju populaciju stanja, dok njihova razlika, tj. razlika populacija, daje polarizaciju. Nedijagonalni elementi predstavljaju koherenciju prijelaza između stanja koja povezuju. Ako promatramo sustav dvaju različitih spinova npr. elektrona i jezgre, moguće je pobuditi i direktno opaziti samo koherencije prijelaza koje mijenjaju magnetski kvantni broj za 1 jedne vrste spinova, tj. dozvoljeni su samo prijelazi za koje vrijedi $|\Delta m_s| = 1, |\Delta m_I| = 0$ ili $|\Delta m_s| = 0, |\Delta m_I| = 1$. Međutim, utjecaj zabranjenih prijelaza može se opaziti indirektno, npr. zabranjeni nuklearni prijelazi u ESEEM eksperimentu.

Kako bismo opisali evoluciju spinskog sustava opisanog specifičnim hamiltonijanom, promatramo vremensku evoluciju operatora matrice gustoće, pritom zanemarujući relaksaciju i uzimajući u obzir samo koherentnu spinsku dinamiku nametnutu hamiltonijanom sustava. U tu svrhu koristit ćemo se Schrödingerovom jednadžbom

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = |\psi(t)\rangle H, \qquad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\langle\psi(t)| = \langle\psi(t)|H. \tag{1.3.10}$$

Operator matrice gustoće izrazili smo pomoću valnih stanja subansambala čistih stanja prema (1.3.4). Vremenska evolucija operatora matrice gustoće dobiva se koristeći izraze (1.3.10)

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \sum_{k} \left[\left(\frac{\partial}{\partial t}|\psi_k(t)\rangle \right) \langle\psi_k(t)| + |\psi_k(t)\rangle \left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi_k(t)| \right) \right] \tag{1.3.11}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \sum_{k} \left[(H|\psi_k(t)\rangle)\langle\psi_k(t)| - |\psi_k(t)\rangle(\langle\psi_k(t)|H) \right] \tag{1.3.12}$$

što vodi na Louville-von Neumannovu jednadžbu

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}(H\sigma - \sigma H) = \frac{1}{i\hbar}[H, \sigma]. \tag{1.3.13}$$

Ako je hamiltonijan vremenski neovisan, integracija (1.3.13) vodi na izraz

$$\sigma(t) = e^{-\frac{iHt}{\hbar}}\sigma(0)e^{\frac{iHt}{\hbar}} = U(t)\sigma(0)U^{\dagger}(t). \tag{1.3.14}$$

koji nam govori da je operator matrice gustoće u nekom traženom vremenu *t* dan evolucijom početnog operatora matrice gustoće propagatorom $U(t) = e^{-\frac{iHt}{\hbar}}$. Rješenje jednadžbe (1.3.14) može se naći koristeći Baker-Hausdorffovu relaciju

$$e^{-i\lambda B}Ae^{i\lambda B} = A + i\lambda[B, A] + \frac{(i\lambda)^2}{2!} + \big[B, [B, A]\big] + \frac{(i\lambda)^3}{3!} + \Big[B, \big[B, [B, A]\big]\Big] + \cdots \tag{1.3.15}$$

U impulsnom ESR eksperimentu spinski se sustav manipulira mikrovalnim impulsima koji dovode do promjena spinskog hamiltonijana. U većini slučajeva takav eksperiment možemo opisati kao niz vremenskih intervala u kojima dominiraju različiti hamiltonijani koji su konstantni u tim vremenskim intervalima. Za svaki vremenski interval evolucija je opisana izrazom (1.3.14), ali u svakom pojedinom intervalu javljaju se drugi propagatori $U_1, U_2, \dots, U_n$. Operator matrice gustoće može se u svakom trenutku odrediti pomoću izraza

$$\sigma = U_n \dots U_2 U_1 \sigma(0) U_1^{\dagger} U_2^{\dagger} \dots U_n^{\dagger} \tag{1.3.16}$$

Uvrštavajući prethodni izraz u (1.3.9), znajući propagatore u svakom vremenskom intervalu eksperimenta, može se odrediti očekivana vrijednost operatora

$$\langle A \rangle = \mathrm{tr}\big(U_n \dots U_2 U_1 \sigma(0) U_1^{\dagger} U_2^{\dagger} \dots U_n^{\dagger} A\big). \tag{1.3.17}$$

Ovakav pristup naziva se formalizmom operatora matrice gustoće i primijenjen je u izračunima konkretnih ESR eksperimenata ovog doktorskog rada u dodatku A.

1.3.2 Stanje termodinamičke ravnoteže

Kako bismo analizirali ESR impulsni eksperiment, potrebno nam je poznavanje početnog stanja spinskog sustava. Pretpostavljamo da početno stanje odgovara stanju termodinamičke ravnoteže te da ga možemo opisati operatorom matrice gustoće $\sigma(t=0)$. U termodinamičkoj ravnoteži populacije stanja sustava s više energetskih razina dane su Boltzmannovom raspodjelom. Pri tome je operator matrice gustoće dan izrazom

$$\sigma(0) = \frac{1}{Z}\exp\left(\frac{-H\hbar}{k_B T}\right) \tag{1.3.18}$$

gdje je

$$Z = \mathrm{tr}\left\{exp\left(\frac{-H\hbar}{k_B T}\right)\right\} \tag{1.3.19}$$

particijska funkcija sustava, a k_B Boltzmannova konstanta. Hamiltonijan spinskog sustava u termodinamičkoj ravnoteži dan je elektronskim Zeemanovim međudjelovanjem

$$H_{EZ} = \overrightarrow{\omega_s}\overrightarrow{S_z}. \tag{1.3.20}$$

Uvrštavajući (1.3.20) u izraz za operator matrice gustoće (1.3.18) uz razvoj eksponencijalne funkcije u visokotemperaturnoj aproksimaciji, $\hbar\omega_S \ll k_B T$, dobivamo operator matrice gustoće u termodinamičkoj ravnoteži na temperaturi T

$$\sigma(0) = \frac{1 - \frac{\hbar\omega_S}{k_B T}S_z}{tr\left(1 - \frac{\hbar\omega_S}{k_B T}S_z\right)} \approx \frac{1}{4}\left(\mathbf{I} - \frac{\hbar\omega_S}{k_B T}S_z\right). \tag{1.3.21}$$

Za operator matrice gustoće u termodinamičkoj ravnoteži, prije djelovanja mikrovalnih impulsa, vrijedi

$$\sigma(0) \sim -S_z. \tag{1.3.22}$$

2. MOLEKULSKA DINAMIKA NA NISKIM TEMPERATURAMA

U ovom radu uspoređuju se svojstva molekulske dinamike u materijalima različite uređenosti, pri čemu kristalasto stanje služi kao referentno stanje jer za njega postoji dobar teorijski opis na svim temperaturama – Debyeova teorija. Prilikom proučavanja strukture krutine pretpostavlja se da su atomi ili ioni u krutini nepomični u svojim ravnotežnim položajima. Međutim, kada se žele proučavati termodinamička svojstva krutina, potrebno je uzeti u obzir njihovu dinamiku. Atomi i ioni u krutinama konstantno titraju oko svojih ravnotežnih položaja. Pomakom svakog atoma ili iona pobuđuje se njegova okolina, a fonone definiramo kao kvante pobuđenja titranja kristalne rešetke.

2.1 Molekulska dinamika u kristalu

Debye je predložio model za opisivanje toplinskog kapaciteta u krutinama na niskim temperaturama početkom 20. stoljeća. Unutar tog modela promatramo d-dimenzionalnu kristalnu rešetku s bazom od p atoma. Tada u kristalu postoji $d \cdot p$ grana titranja normalnih modova pri čemu se svaka grana označava indeksom polarizacije $s = 1, \dots, d \cdot p$. Ako je ukupan broj jediničnih ćelija u kristalnoj rešetci dan brojem N, postoji ukupno $d \cdot p \cdot N$ normalnih modova titranja rešetke u kristalu opisanih valnim vektorom $\vec{k}$ i frekvencijom $\omega_{\vec{k}s}$. U trodimenzionalnom kristalu postoje tri grane disperzije za koje vrijedi

$$\omega_{\vec{k}s}(\vec{k} \to 0) \to 0. \tag{2.1}$$

Ove grane nazivaju se akustičkima. Jedna je od njih longitudinalne polarizacije, a dvije su transverzalne. U ovom slučaju atomi titraju u fazi. Preostale $3(p-1)$ nazivaju se optičkim granama. Na niskim temperaturama uzimaju se u obzir samo normalni modovi niskih frekvencija. Budući da optički modovi imaju višu frekvenciju u odnosu na akustičke fonone, njihovi se doprinosi zanemaruju. Samo akustički normalni modovi niskih frekvencija značajno doprinose toplinskom kapacitetu na niskim temperaturama. Disperzijska relacija za akustičke normalne modove niskih frekvencija može se aproksimirati izrazom

$$\omega_{\vec{k}s} = v_s(\vec{k})\vec{k} \tag{2.2}$$

gdje je $v_s(\vec{k})$ brzina zvuka koja ovisi o smjeru valnog vektora $\vec{k}$.

Na niskim temperaturama krutinu promatramo kao elastični kontinuum u kojem se mogu širiti samo akustička pobuđenja. Valna duljina akustičkih pobuđenja veća je od karakteristične

udaljenosti između atoma. Samo akustičke grane se koriste za opisivanje svih titranja rešetke u krutini. Pretpostavlja se da svi normalni modovi u akustičkim granama imaju istu brzinu zvuka te se pretpostavlja da je brzina fonona neovisna o polarizaciji. Ukupan broj akustičkih fononskih modova u sistemu s N jediničnih ćelija u Debyeovom modelu je $3N$.

Debyeova frekvencija

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N v^3}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{2.3}$$

definira se kao najveća frekvencija akustičkih valova gdje V označava volumen kristala. Debyeov valni vektor dan je izrazom

$$k_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{2.4}$$

i odgovara maksimalnom valnom vektoru za akustičke modove. Debyeova temperatura, θ_D, određuje temperaturno ponašanje toplinskog kapaciteta u Debyeovom modelu, a dana je izrazom

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}. \tag{2.5}$$

U Debyeovom modelu gustoća fononskih pobuđenja dana je izrazom

$$g_D(\omega) = \frac{3}{2\pi^2}\int dk\, k^2 \delta(\omega - vk). \tag{2.6}$$

Za frekvencije $\omega \leq \omega_D$ gustoća stanja proporcionalna je kvadratu frekvencije

$$g_D(\omega) = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v^3}. \tag{2.7}$$

Na niskim temperaturama $\frac{\theta_D}{T} \gg 1$, izraz za toplinski kapacitet glasi:

$$C_V^D \approx \frac{12\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \frac{N}{V} k_B \propto T^3, \tag{2.8}$$

tj. toplinski kapacitet u Debyeovom modelu ovisi o T^3. Svojstva kristala na niskim temperaturama dobro su opisana ovim modelom, ali isto ne vrijedi za materijale u staklastom stanju [36].

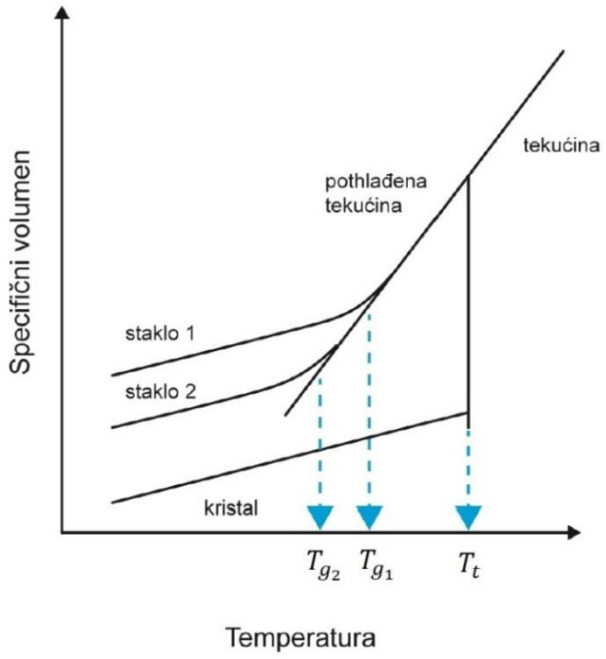
2.2 Staklasto stanje

Iako su staklasti materijali poznati već godinama, njihova svojstva nisu u potpunosti razjašnjena. Mjerenja toplinskog kapaciteta u staklastom stanju na niskim temperaturama ukazala su na odstupanje od Debyeovog modela koji govori o kubičnoj temperaturnoj ovisnosti [36]. Također, na $T \leq 1$ K pokazalo se da toplinski kapacitet različitih materijala u staklastom stanju ima gotovo linearnu temperaturnu ovisnost $C \propto T^{1,2}$ [8]. Ta se može dobro opisati tzv. TLS modelom (eng. two level system) tuneliranja u sustavu opisanom s dva minimuma energetske potencijalne barijere. Međutim, TLS model daje dobar opis eksperimentalnih podataka samo za temperature $T \leq 1$ K [8]. U temperaturnom intervalu $1\ \text{K} \leq T \leq 20$ K toplinski kapacitet staklastog stanja nadmašuje temperaturnu ovisnost danu Debyjeovim modelom. Za opis eksperimentalnih rezultata na tim temperaturama pojavljuju se nove teorije koje nude objašnjenje svojstava takvih neuređenih sustava [37, 38]. U tom kontekstu ne postoji jednoglasno prihvaćena teorija u znanstvenoj zajednici te su zbog toga i danas takvi sustavi predmetom novih istraživanja. Prije svega moramo vidjeti što obuhvaća pojam staklasto stanje.

Staklasto stanje može se definirati kao stanje tvari koje ima fizička svojstva slična kristalastim krutinama, ali ih karakterizira neuređenost kapljevine. Dakle, stakla možemo shvatiti kao neuređene krutine bez dugodosežnog uređenja [39]. Staklasto stanje ima nasumičnu strukturu kapljevine iz koje najčešće nastaje brzim hlađenjem ispod temperature staklišta T_g bez kristalizacije. Promatramo specifični volumen kao funkciju temperature za kapljevine (Slika 2.1). Sporim hlađenjem kapljevina može kristalizirati na temperaturama ispod temperature taljenja T_t. Ako kapljevinu ohladimo ispod T_t bez kristalizacije, nastaje pothlađena kapljevina (SCL). Ako pothlađenu kapljevinu ohladimo na još niže temperature, njezina viskoznost i gustoća rastu. Kapljevina pri hlađenju postaje staklo u trenutku kada njezina viskoznost dosegne vrijednost $10^{12}\text{Pa} \cdot \text{s}$, čime se definira temperatura staklastog prijelaza T_g [36, 40]. Pokazalo se da T_g, neuređenost stakla i svojstva stakala ovise o brzini hlađenja.

Hlađenje pothlađene kapljevine vezano je uz Kauzmannovom paradoks. Kauzmann je postavio hipotetsko pitanje može li pothlađena kapljevina na apsolutnoj nuli egzistirati u nekom metastabilnom stanju [41]. To bi značilo da pothlađenu kapljevinu karakterizira niža entropija od pripadajućeg kristala što se u literaturi naziva Kauzmannovim paradoksom jer predstavlja narušenje zakona termodinamike. Kada ne bi dolazilo do prijelaza pothlađene kapljevine u staklasto stanje tijekom hlađenja, na temperaturi T_K koju nazivamo Kauzmannovom, entropija

kapljevine bi postala jednaka onoj za kristalastu krutinu. Kauzmannova temperatura se definira ekstrapolacijom toplinskog kapaciteta pothlađene kapljevine ispod temperature staklišta. Ispod temperature T_K pothlađena bi kapljevina imala manju entropiju od kristala, što dovodi do paradoksa jer je kristalasto stanje opisano najnižom entropijom. Dakle, postulirano je da kapljevina ne može postojati ispod T_K, tj. sve pothlađene kapljevine moraju prijeći u stanje stakla ili kristalizirati iznad temperature T_K.



Slika 2.1. Shematski prikaz temperaturne ovisnosti specifičnog volumena kapljevine koja hlađenjem može kristalizirati ili formirati staklasto stanje.

Dakle, staklo možemo smatrati pothlađenom kapljevinom u kojoj je translacijsko molekulsko gibanje „zamrznuto“ na vremenskoj skali eksperimenta [42]. Na niskim temperaturama ispod 40 K na kojima nema više niti rotacijskog molekulskog gibanja, dominantni mehanizmi molekulske dinamike stakala su molekulske libracija i kvantno-mehaničko tuneliranje. Pod pojmom molekulskih libracija podrazumijevamo titranja molekulskih segmenata u dozvoljenoj prostornoj geometriji. ESR spektroskopijom opaženo je da se za razne tipove stakala, neovisno o paramagnetskom centru, amplituda libracija molekulskih segmenata smanjuje sa sniženjem temperature [43, 44]. Na niskim temperaturama kvantno-mehaničko tuneliranje preostaje kao dominantan oblik molekulske dinamike koji doprinosi niskotemperaturnim relaksacijskim mehanizmima. Tako na primjer, poznato je da na niskim temperaturama kvan-

tno-mehaničko tuneliranje metilnih rotora predstavlja oblik molekulske dinamike koji efikasno doprinosi relaksacijskim mehanizmima [43, 45].

Postoje različite teorije staklastog prijelaza. Neke prate termodinamički pristup baziran na promatranju entropije idealnog staklastog prijelaza, dok druge prate kinetički pristup baziran na relaksacijskim procesima koji prate staklasti prijelaz [46]. Termodinamička teorija smatra staklasti prijelaz posljedicom promjene entropije s temperaturom. Kako se spušta temperatura, smanjuje se broj dostupnih konformacijskih stanja molekulskog sustava. U sklopu te teorije staklasti prijelaz se smatra faznim prijelazom drugog reda. Kinetička teorija govori da je staklasti prijelaz posljedica brzine hlađenja. Tome u prilog idu eksperimentalna opažanja da se temperatura T_g i specifični volumen stakla smanjuju prilikom sporijih brzina hlađenja. Zbog načina kako nastaju, npr. naglim hlađenjem kapljevine/taline, stakla se ne nalaze u termodinamički ravnotežnom stanju te se takav sustav s vremenom razvija prema termodinamičkoj ravnoteži, tj. kristalastom stanju. Pri tome se svojstva materijala mijenjaju, a taj proces naziva se procesom starenja stakla (eng. glass aging process).

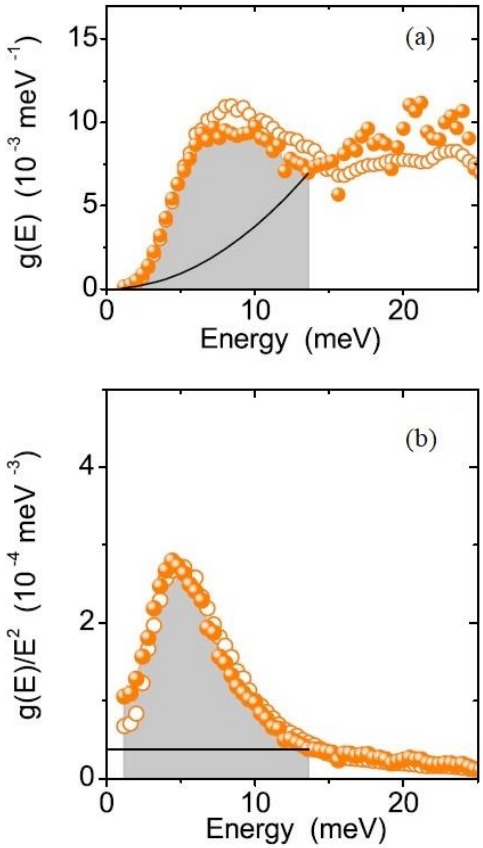
2.3 Molekulska dinamika u staklastom stanju

Termička svojstva kristala na niskim temperaturama su pod utjecajem fonona niske frekvencije koji se šire kroz elastični kontinuum. U dugovalnoj aproksimaciji očekivalo se da neuređenost u staklastom stanju neće utjecati na termička svojstva i da će ona biti slična kao u kristalu. Međutim eksperimentalna istraživanja staklastog stanja pokazala su da takvi materijali imaju nekoliko različitih univerzalnih svojstava na niskim temperaturama koja su anomalna u odnosu na materijale u kristalnom stanju. Ona uključuju niskotemperaturni toplinski kapacitet, toplinsku vodljivost, brzinu zvuka itd. [37, 38]. Sva navedena anomalna svojstva ukazuju na postojanje dodatnih niskofrekventnih vibracijskih pobuđenja koja ne postoje u kristalima [47]. Postoji dobro razvijena teorija opisa stakala koja objašnjava eksperimentalne rezultate mjerenja na temperaturama $T \leq 1$ K [8]. Kao što smo spomenuli, radi se o TLS modelu tuneliranja u sustavu opisanom s dva minimuma energetske potencijalne barijere. Međutim, unutar tog teorijskog pristupa ne uspijevaju se opisati eksperimentalni rezultati u staklima u temperaturnom intervalu $1\ \mathrm{K} \leq T \leq 20\ \mathrm{K}$.

U staklastom stanju materijala uočava se višak fononske gustoće stanja Δ u odnosu na gustoću stanja u kristalima koja je dana Debyeovim modelom

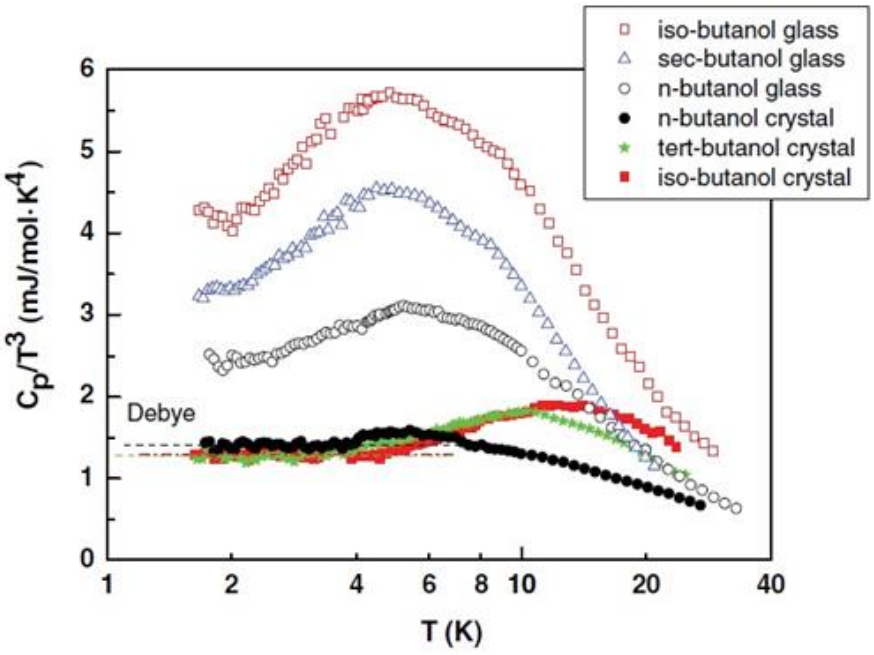
$$g_{staklo}(\omega) = g_{Debye}(\omega) + \Delta \tag{2.9}$$

Višak se opaža kao maksimum u reduciranoj vibracijskoj gustoći stanja $g(\omega)/\omega^2$ i naziva se bozonskim vrškom (Slika 2.2). Naziv dolazi iz činjenice da ova vrsta pobuđenja slijedi Bose-Einsteinovu statistiku [48]. Fenomen se opaža spektroskopskim metodama koje mogu razlučiti frekventni raspon od 0.4 do 2 THz u elektromagnetskom spektru [48]. Ovdje navodimo neelastično raspršenje neutrona na energijama reda veličine meV [49]. Do sada postoji tek nekoliko literaturnih podataka proučavanja fenomena bozonskog vrška ESR spektroskopijom i to na frekvenciji od 9.5 GHz [10, 50]. Potrebno je naglasiti da ta ESR frekvencija tek djelomično obuhvaća frekventno područje bozonskog vrška [7], no razvoj ESR spektroskopije viših frekvencija omogućit će efikasnija istraživanja fenomena bozonskog vrška ovim pristupom. Bozonski vršak uočen je u različitim amorfnim materijalima [51], a u okviru fizike kondenzirane materije smatra se univerzalnim svojstvom staklastih sustava [7].



Slika 2.2. Vibracijska (a) gustoća stanja i (b) reducirana gustoća stanja za silikatno staklo u ovisnosti o energiji neelastično raspršenih x-zraka [52]. Linije označavaju ovisnost gustoće stanja prema Debyeovu modelu.

Višak fononske gustoće stanja prema izrazu (2.9) može se opaziti mjerenjima temperaturne ovisnosti toplinskog kapaciteta [53]. Kalorimetrijska mjerenja toplinskog kapaciteta analogna su ESR spektroskopiji s obzirom na T_1 relaksacijsko vrijeme [33]. Kad se toplinski kapacitet skalira na temperaturnu ovisnost Debyevog modela, u staklima postoji dodatni doprinos ispod 20 K. Upravo taj doprinos prepoznajemo kao bozonski vršak (Slika 2.3).



Slika 2.3. Ovisnost reduciranog toplinskog kapaciteta C_p/T^3 o temperaturi za staklaste i kristalaste izomere alkohola butanola [53]. Toplinski je kapacitet skaliran na Debyeovu temperaturnu ovisnost.

Više različitih teorijskih pristupa pokušava objasniti fenomen bozonskog vrška. Najraširenija modeli navedeni su u referenci [54], te izdvajamo

a) model mekog potencijala (eng. soft potential model, SPM) koji pretpostavlja raspršenje akustičkih fonona na tzv. mekim modovima [55],
b) model koji razmatra harmonički oscilator s nasumičnim konstantama sile kao adekvatni model vibracijske dinamike u staklu [56],
c) model u kojem se koriste nasumične prostorne varijacije modula elastičnosti kako bi se simulirala neuređenost sustava [57].

Bozonski vršak pojavljuje se u svim materijalima u staklastom stanju i stoga se očekuje da će njegovo razumijevanje doprinijeti objašnjenju svojstava u staklastom stanju pri niskim temperaturama.

3. **RELAKSACIJSKI PROCESI NA NISKIM TEMPERATURAMA**

Mehanizmi relaksacije elektronskog spinskog sustava u termodinamičku ravnoteži opisuju se relaksacijskim vremenima T_2 i T_1. Spin–spin vrijeme relaksacije T_2 opisuje redistribuciju energije nakon pobude unutar spinskog sustava [32], a spin - rešetka vrijeme relaksacije T_1 opisuje prijelaz spinova elektrona između energetskih razina karakteriziranih magnetskim kvantnim brojem m_s uz izmjenu energije s rešetkom [32]. U krutinama, termičko gibanje rešetke uzrokuje spin-rešetka relaksaciju uslijed apsorpcije ili stimulirane emisije fonona. Sačuvanje energije zahtijeva rezonantni prijenos energije sa spinskog sustava na rešetku koja emitira ili apsorbira istu količinu energije.

Najjednostavniji proces koji vodi do spin-rešetka relaksacije u krutinama je direktan proces u kojem spinski sustav emitira ili apsorbira jedan fonon frekvencije ω_S koji odgovara rezonantnom uvjetu ΔE sa slike 1.1 i relacije (1.1.13). To znači da u tom slučaju fononska frekvencija odgovara ESR frekvenciji $\omega_{ESR} = \omega_s$. Doprinos direktnog jednofononskog procesa brzini spin-rešetka relaksacije dan je izrazom

$$\frac{1}{T_1} = c \cdot \coth\left(\frac{\hbar\omega_s}{k_B T}\right) \tag{3.1}$$

gdje faktor c sadrži numeričke članove te članove ovisne o spinu. Na temperaturama $T < 1$ K, može se aproksimirati

$$\coth\left(\frac{\hbar\omega_{EPR}}{kT}\right) \approx \frac{kT}{\hbar\omega_{EPR}}. \tag{3.2}$$

Opaženo je da na niskim temperaturama spin-rešetka relaksacija pokazuje linearnu temperaturnu ovisnost uslijed direktnih jednofononskih procesa [58]. Na tim temperaturama spin-rešetka relaksacijska vremena su dugačka zbog malog broj fonona koji zadovoljavaju rezonantni uvjet.

Na nešto višim temperaturama prevladava dvofononski proces kao mehanizam spin-rešetka relaksacije. U takvom procesu, koji se naziva Ramanovim, mogu sudjelovati dva fonona koja zadovoljavaju uvjet da je razlika njihovih frekvencija jednaka rezonantnoj frekvenciji spinskog sustava, $\omega_S = \omega_1 \pm \omega_2$. Ovaj proces pokazao se važnim na temperaturama $T > 10$ K gdje se opaža veća gustoća stanja visokoenergetskih fonona. Dakle, na niskim tem-

peraturama u mehanizmu spin-rešetka relaksacije dominira doprinos direktnog jednofononskog procesa dok na temperaturama $T > 10$ K dominira Ramanov proces. Doprinos Ramanovog procesa brzini spin-rešetka relaksacije [58] pokazuje temperaturnu ovisnost za sustave s polucjelobrojnim vrijednostima spinova

$$\frac{1}{T_1} \propto T^9, \tag{3.3}$$

a za sustave s cjelobrojnim vrijednostima spina [33]

$$\frac{1}{T_1} \propto T^7. \tag{3.4}$$

Efikasnost dvofononskog procesa nadalje raste ako postoji energetska razina koja upravo odgovara energiji apsorbiranog fonona ω_1.

Kako je cilj ovoga rada razumijevanje razlika u spinskoj dinamici između staklastog i kristalastog stanja istog materijala te objašnjenje mehanizma od kojeg te razlike proizlaze, tražimo eksperimentalnu mjeru koja bi najbolje opisivala neuređenost sustava s ESR aspekta. U tu svrhu promatramo preraspodjelu energije unutar spinskog sustava nakon djelovanja mikrovalne pobude. Spin–spin ili transverzalno vrijeme relaksacije T_2 opisuje redistribuciju energije unutar samog spinskog ansambla. Postoje različiti problemi zbog kojih u realnom eksperimentu nije moguće odrediti T_2. Jedan od razloga je nehomogeno proširena spektralna linija koju čine različiti spinski valni paketi [59]. Oni se definiraju kao pojedine grupe spinova karakterizirane istom rezonantnom frekvencijom. Zbog velikog broja hiperfinih međudjelovanja svakog elektronskog spina, doprinosi različitih spinskih valnih paketa se samo djelomično preklapaju što dovodi do nehomogenog proširenja linija u CW-ESR spektru. Ovisno o dijelu spektralne linije koji se pobuđuje u specifičnom eksperimentu, uslijed različitih međudjelovanja spinskih paketa, rezultati mjerenja T_2 mogu biti različiti. Taj problem ne postoji u slučaju homogeno proširene spektralne linije kao i u slučaju pobude cijele spektralne linije. Dodatno, nemoguće je detektirati signal odmah nakon pobude zbog postojanja tzv. mrtvog vremena detektora. Kao primjer navodimo eksperimentalni postav ovog rada u kojem je detekcija signala moguća tek 80 ns nakon mikrovalne pobude. Zbog svega navedenog se u eksperimentima zapravo određuje vrijeme relaksacije fazne memorije T_m kao vrijeme tijekom kojeg postoji fazna koherencija pobuđenih spinova elektrona. T_m predstavlja empirijsko vrijeme kojeg mjerimo u eksperimentu i predstavlja aproksimaciju vremena T_2. Kada je T_m ovisan o tempe-

raturi, to je pokazatelj da vrijeme relaksacije fazne memorije sadrži i doprinos T_1 relaksacije [60]. Naime, ta pojava je vezana uz spinske prijelaze u kojima vibracije rešetke doprinose međudjelovanju spinskog sustava [61]. Zbog toga su važna mjerenja temperaturne ovisnosti T_m kako bi se zaključilo o fononskim doprinosima gubitku fazne koherencije spinova elektrona.

Doprinose vremenu relaksacije fazne memorije T_m možemo razmatrati u tzv. modelu spinova A i B koji međudjeluju u slučaju pobude samo dijela ESR spektralne linije [58]. Mikrovalna pobuda djeluje samo na A spinove elektrona i pobuđuje ih u više energetsko stanje. Nepobuđeni spinovi B, koji mogu općenito biti elektronski ili nuklearni, mogu putem dipolarnog međudjelovanja utjecati na pobuđene spinove A kroz promjenu lokalnog magnetskog polja $\vec{B}_{Lok}$

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{Lok}. \tag{3.5}$$

Postoji više modela koji ispituju ovisnost vremena relaksacije fazne memorije o lokalnom polju $\vec{B}_{Lok}$ i općenito vrijedi

$$T_m \sim \frac{1}{\vec{B}_{Lok}^{\,x}}. \tag{3.6}$$

Eksponent *x* ovisi o specifičnom modelu spinske dinamike. Primjerice, u statističkom modelu dinamike B spinova, tzv. modelu naglog skoka (eng. sudden jump model), vrijeme relaksacije fazne memorije je obrnuto proporcionalno kvadratu lokalnog magnetskog polja [58, 60]. Proces u kojem dinamika elektronskih spinova B izaziva fluktuacije lokalnog polja spinova A nazivamo spektralnom difuzijom. U slučaju kad su spinovi B spinovi protona, njihovo spinsko međudjelovanje izaziva fluktuacije hiperfinog međudjelovanja [32, 58]. Taj mehanizam nazivamo nuklearnom spektralnom difuzijom (NSD). Dakle, pod pojmom nuklearne spektralne difuzije smatramo relaksacijski mehanizam spinova elektrona zbog njihovog hiperfinog međudjelovanja s jezgrama u okolini. Doprinos nuklearne spektralne difuzije gubitku koherencije spinova elektrona, tj. vremenu relaksacije fazne memorije, ovisi o distribuciji i dinamici spinova jezgara koje tvore promatrani materijal, a hiperfino međudjeluju sa spinovima elektrona [60]. Spinovi protona u neposrednoj blizini paramagnetskog centra su dipolarno spregnuti sa spinom elektrona ugrađenog paramagnetskog centra [45]. Za te protone govorimo da se nalaze unutar difuzijske barijere. Spinovi protona koji se nalaze

izvan difuzijske barijere, otprilike na $0.6 - 2$ nm udaljenosti od paramagnetskog centra [45], primarno međusobno međudjeluju te svojom spinskom dinamikom i spinskim prijelazima unutar vlastitog spinskog bazena mijenjanju efektivno lokalno magnetsko polje koje djeluje na spin elektrona. Taj proces također doprinosi gubitku fazne koherencije spinova elektrona putem nuklearne spektralne difuzije [45].

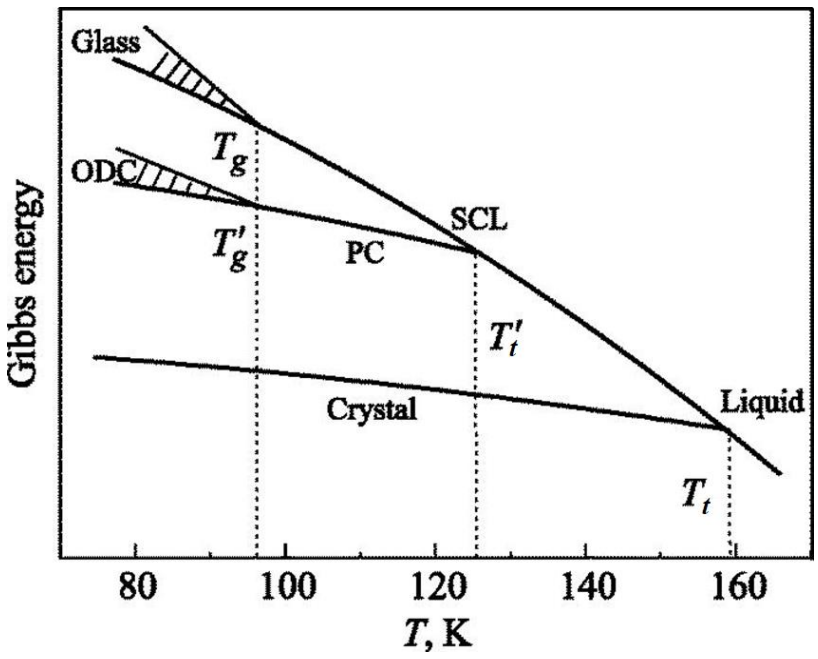
Lokalna promjena magnetskog polja koja djeluje na spinove A ne mora nužno potjecati od dipolarnog međudjelovanja s magnetskim momentom spinova B. Ona može biti izazvana mikrovalnom pobudom. Kao posljedica toga, spinovi s istom rezonantnom frekvencijom prije djelovanja mikrovalnog impulsa imaju drugačiju rezonantnu frekvenciju nakon djelovanja mikrovalnog impulsa. Ovaj fenomen naziva se trenutnom difuzijom (eng. instantaneous diffusion) i pojavljuje se u sustavima velike koncentracije elektronskih spinova te u tom slučaju važnu ulogu u spinskom hamiltonijanu ima član dan relacijom (1.1.21). Trenutna difuzija potječe od međudjelovanja A spinova elektrona pobuđenih mikrovalnom pobudom. Selektivni mikrovalni impuls uzrokuje spinski prijelaz dijela elektronskih spinova ESR spektralne linije čime se mijenja lokalno magnetsko polje preostalih pobuđenih A spinova spregnutih dipolarnim međudjelovanjem [58, 62]. Na taj način se također gubi fazna koherencija elektronskih spinova te signal spinske jeke trne u vremenu. Utjecaj mikrovalnih impulsa neovisan je o temperaturi te stoga utjecaj trenutne difuzije na taj način možemo razlučiti od drugih doprinosa relaksaciji. Zbog ovisnosti doprinosa trenutne difuzije o koncentraciji pobuđenih elektronskih spinova, efektivno se u eksperimentu utjecaj trenutne difuzije na vrijeme relaksacije fazne memorije elektronskih spinova dokazuje mijenjanjem koncentracije paramagnetskih centara ili ovisnošću vremena relaksacije fazne memorije T_m o vremenu trajanja mikrovalne pobude [62, 63].

4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA PROMATRANIH MODELNIH SUSTAVA

4.1 Etanol

4.1.1 Fazni dijagram etanola

Etanol (CH_3CH_2OH) je alkohol kojeg karakterizira polimorfizam, postojanje više krutih faza, ispod temperature tališta $T_t = 159$ K: strukturalno staklo koje nastaje naglim hlađenjem pothlađene kapljevine ispod temperature staklastog prijelaza $T_g = 97$ K, plastični kristal (PC) koji naglim hlađenjem ispod T_g prelazi u orijentacijski neuređenu kristalastu fazu (ODC faza koja se također naziva orijentacijskim staklom) te uređena kristalasta faza (Slika 4.1) [64]. Potpuno uređena kristalasta faza kristalizira u monoklinski kristalografski sustav uz parametre jedinične ćelije <a>=0.5377 nm, <b>=0.6882 nm i <c>=0.8255 nm [65]. Ovisno o udjelu vode prisutne u etanolu, kalorimetrijska mjerenja govore o postojanju još dviju metastabilnih monoklinskh faza etanola u temperaturnom intervalu $125\ \text{K} < T < 145\ \text{K}$ [66].



Slika 4.1. Shematski prikaz faznog dijagrama za etanol [67]. Hlađenjem kapljevine etanola nastaju faze: pothlađena kapljevina (SLC), plastični kristal (PC), orijentacijski neuređen kristal (ODC), strukturno staklo i uređena kristalasta faza.

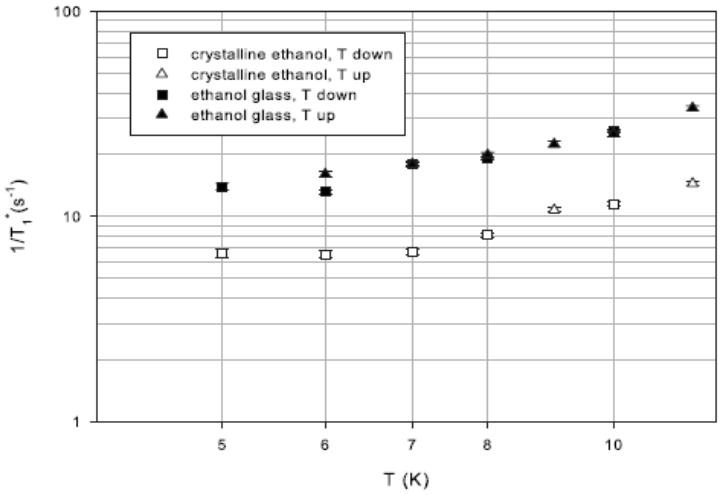
Istraživanja su pokazala da se etanol uz propanol najlakše dobiva u stanju stakla od svih primarnih alkohola [67] te je to i razlog da se molekulska dinamika etanola ispitivala različi-

tim eksperimentanim tehnikama. Ovdje navodimo rad [65] u kojem se ispitivala dinamika različitih krutih faza etanola kalorimetrijom, tj. niskotemperaturnim mjerenjima specifične topline, a vibracijske gustoće stanja određene su neelastičnim raspršenjem neutrona. Rezultat pokazuje 15% veću gustoću kristalastog etanola s obzirom na staklasti [65]. U staklastom etanolu na temperaturama $T < 1$ K izmjeren je toplinski kapacitet C_p veći od onog za kristalasti koji linearno ovisi o temperaturi $C_p \sim T$. U staklastom etanolu izmjerena je manja termička vodljivost κ nego u kristalastom uz temperaturnu ovisnost $\kappa \sim T^2$. Ta opažanja objašnjena su TLS modelom tuneliranja. Na temperaturama $1\ \text{K} < T < 30\ \text{K}$ opažena su anomalna ponašanja toplinskog kapaciteta u odnosu na predviđanja Debye modela, tj. odstupanje od $C_p \sim T^3$ kao i „plato" u temperaturnoj ovisnosti termičke vodljivosti $\kappa(T)$, s obzirom na mjerenja kristalastog etanola [20, 65]. Kalorimetrijski je utvrđena Debye temperatura etanola: $\theta_D = 284$ K za kristalasti etanol te $\theta_D = 213$ K za staklasti etanol [65].

4.1.2 Rezultati dosadašnjih ESR istraživanja

Prijašnji radovi govore nam kako je pomoću ESR spektroskopije moguće opaziti fenomen staklastog prijelaza u krutom etanolu dopiranom nitroksilnim radikalom [68]. Pokazano je da je termičkim napuštanjem uzorka moguće u temperaturnom intervalu $125\ \text{K} < T < 145\ \text{K}$ ostvariti transformaciju iz staklastog etanola u kristalasto stanje koristeći isti uzorak tijekom eksperimenta. Drugačija anizotropija molekulskog pakiranja u promatranim matricama odražava se različitim vrijednostima maksimalnog hiperfinog cijepanja signala spinske probe.

Impulsna ESR spektroskopija iskorištena je za proučavanje molekulske dinamike te dvije vrste krutih matrica etanola [22]. Mjereno je vrijeme relaksacije fazne memorije nitroksilnih radikala ugrađenih u staklasti i kristalasti etanol na temperaturama nižim od staklastog prijelaza, $T_g = 97$ K [69]. Pri hlađenju uzorka opaženi su razni tipovi molekulske dinamike. Pri temperaturi od 40 K rotacija metilnih grupa se zaustavlja, a ispod 20 K se očekuju kvantni efekti. Temeljem opažanja kraćeg vremena relaksacije fazne memorije u kristalastom etanolu nego u staklastom etanolu, postavljena je hipoteza o postojanju razlika u spektralnoj difuziji koje nastaju zbog razlike u molekulskom pakiranju [22]. Zaključeno je da je vrijeme relaksacije fazne memorije osjetljivo na gustoću spinskih paketa pobuđenih u ESR eksperimentu. Ono reflektira različitu neuređenost staklaste s obzirom na kristalastu matricu [70].



Slika 4.2. Ovisnost brzine spin-rešetka relaksacije T_1 spina elektrona o temperaturi za staklasti i kristalasti uzorak etanola [11].

Kraće vrijeme spin-rešetka relaksacije nitroksilnog radikala u staklastom etanolu u odnosu na kristalasti (Slika 4.2) sugerira da do veće izmjene energije između spinskog sustava i rešetke u toj vrsti materijala dolazi zbog pobuđenja bozonskog vrška [71]. Ta pojava povezana je s većom gustoćom vibracijskih stanja u staklu u odnosu na kristal. Utjecaj pobuđenja bozonskog vrška na niskotemperaturnu brzinu spin-rešetka relaksacije paramagnetskog centra u staklastoj matrici razmatran je teorijski s obzirom na ESR eksperimente koji bi se proveli na frekvencijama iznad 10 GHz [72]. Teorijska predviđanja dana su za različite modele fononske gustoće stanja te ih je potrebno u budućnosti eksperimentalno verificirati. Eksperimentalno utvrđena spin-rešetka vremena relaksacije izmjerena na 5 K sugeriraju dominantan utjecaj dipolarnog međudjelovanja spina elektrona paramagnetskog centra i spinova jezgara u njegovoj okolini [13]. Na temperaturama iznad 5 K u obzir se moraju uzeti niskofrekventni vibracijski modovi matrice etanola i Ramanov proces. Koristeći model mekog potencijala [73], nađeno je da je termički aktivirana dinamika najvjerojatniji mehanizam spin-rešetka relaksacije paramagnetskih centara u staklima [12]. Taj mehanizam objašnjava približno kvadratnu temperaturnu ovisnost brzine spin-rešetka relaksacije u raznim amorfnim materijalima na temperaturama ispod 100 K. Također se pokazalo da je mehanizam termički aktivirane dinamike primjenjiv za analizu eksperimentalno uočene veće brzine spin – rešetka relaksacije u staklastom etanolu u usporedbi s onom u kristalastom etanolu [12]. Mjerena su također vremena spin-rešetka relaksacije spina elektrona u kristalastom i staklastom stanju deuteriranog

etanola da bi se potvrdilo dipolarno međudjelovanje spinova elektrona i jezgara koje tvore etanol [11, 74].

4.2 Trehaloza

4.2.1 Polimorfizam trehaloze

Trehaloza je disaharid za koji su dosadašnja istraživanja pokazala postojanje četiriju kristalnih polimorfa α,α-trehaloze. Hidratizirani oblik poznat pod nazivom trehaloza rat (TRE_h) je najčešći oblik α,α −trehaloze. Dehidracijom TRE_h oblika u različitim uvjetima temperature i brzine zagrijavanja nastaju djelomično hidratizirani oblik TRE_γ i dva kristalasta oblika trehaloze koja u svojoj strukturi ne sadrže molekule vode TRE_α i TRE_β te staklasto stanje TRE_g [75].

Ključni parametri za dobivanje određenog polimorfa trehaloze su brzina zagrijavanja i brzina isparavanja vode iz TRE_h. Neovisno o brzini zagrijavanja, uvijek se opaža proces isparavanja vode iz TRE_h na otprilike 373 K. TRE_γ je termički nestabilan oblik koji dobivamo umjereno brzim zagrijavanjem TRE_h, a njegovim daljnjim zagrijavanjem dobivamo TRE_β. TRE_α se dobiva zagrijavanjem TRE_h, ali pokazuje higroskopska svojstva i mogućnost ponovnog prijelaza u TRE_h prilikom izlaganja vlazi. Na temperaturama iznad 400 K se tali, a daljnjim zagrijavanjem prelazi u TRE_β. TRE_β je najstabilniji kristalni oblik trehaloze. Može se dobiti dehidracijom iz TRE_h različitim brzinama zagrijavanja na temperaturama većim od 403 K. Kristalna struktura TRE_β sastoji se od četiri grupe $C_{12}H_{22}O_{11}$ smještene u monoklinski kristalografski sustav uz parametre jedinične ćelije <a>=1,2971 nm, <b>=0,8229 nm i <c>=0,6789 nm. TRE_β se tali na temperaturama većim od 473 K [76]. Staklasto stanje trehaloze TRE_g se dobiva brzim hlađenjem taline TRE_β ili taline dobivene direktno iz TRE_h brzom dehidracijom. Temperatura staklastog prijelaza trehaloze iznosi $T_g \approx 403$ K [24]. Treba istaknuti da Debyeova temperatura za bezvodnu trehalozu u literaturi nije poznata.

4.2.2 Rezultati dosadašnjih ESR istraživanja

Većina dosadašnjih ESR istraživanja provedena je koristeći monokristal hidratizirane trehaloze. Radikali inducirani ionizirajućim γ-zračenjem na sobnoj temperaturi u monokristalu hidratizirane trehaloze pripisani su uklanjanju atoma vodika na određenim mjestima u prstenu

trehaloze [77], a mehanizam konverzije radikala pripisan je eliminaciji vode. ESR istraživanja monokristala trehaloze ozračene rendgenskim zrakama na 77 K su pokazala prisutnost četiri različita alkoksi radikala i dva alkilna radikala [78]. Identifikacija radikala induciranih u monokristalu hidratizirane trehaloze ozračene rendgenskim zrakama na 3 K pokazala su prisutnost tri različita radikala: radikal s uhvaćenim elektronom, alkilni radikal i alkoksi radikal [79]. Kvantno-mehanički teorijski pristup izračuna parametara spinskog hamiltonijana zasnovan na DFT teoriji funkcionala gustoće (eng. density functional theory) korišten je za identifikaciju radikala. Primjenom ove metodologije provela se na 10 K karakterizacija i identifikacija radikala induciranih rendgenskim zračenjem u monokristalu hidratizirane trehaloze [80].

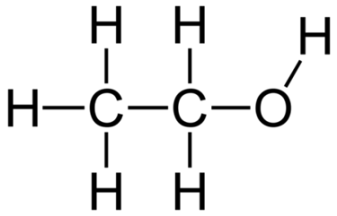
Proučavala se također vremenska stabilnost radikala na sobnoj temperaturi neposredno nakon rendgenskog zračenja [81]. U tom istraživanju, u prvih nekoliko dana nakon zračenja, opažene su tri različite vrste radikala u monokristalu trehaloze. Smatra se da su dva od tih radikala nastala uklanjanjem vodika. Za jedan od radikala dolazi do stvaranja karbonilne grupe na ugljiku što se povezuju s radikalom opaženim u istraživanju [77]. Potrebno je naglasiti da još uvijek nisu identificirane sve paramagnetske vrste koje su eksperimentalno opažene u monokristalu hidratizirane trehaloze, a inducirane su ionizirajućim zračenjem. S druge strane, nema mnogo dostupnih radova s podacima o identifikaciji nastalih paramagnetskih centara u trehalozi koja u svojoj strukturi ne sadrži molekule vode osim rada vezanog uz ovu doktorsku disertaciju. U njemu smo prvi dali prijedlog moguće identifikacije radikala.

Spin-rešetka vrijeme relaksacije T_1 izmjereno je ESR spektroskopijom na uzorcima trehaloze TRE_β i TRE_g [82]. Na svim promatranim temperaturama izmjeren je kraći T_1 u staklastom uzorku s obzirom na kristalasti. Teorijska analiza upućuje da dolazi do veće izmjene energije između spinskog sustava i rešetke u TRE_g što se povezalo s termički aktiviranom dinamikom staklastih modova i Ramanovim procesom s modovima bozonskog vrška [10]. Vremena relaksacije fazne memorije T_m, koliko je autoru poznato, dosad nisu bila proučavana metodom ESR spektroskopije. Dakle, ovaj rad predstavlja prvi korak u nastojanju shvaćanja spin-spin relaksacijskih mehanizama u ovoj vrsti uzoraka.

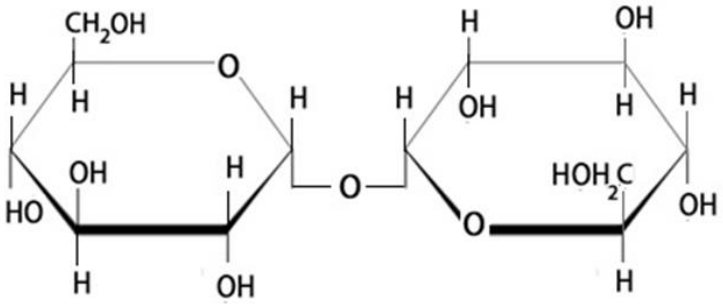
5. EKSPERIMENTALNI DIO

5.1 Priprema uzoraka

Uspoređujući staklaste i kristalaste materijale tražimo prikladnu eksperimentalnu mjeru za opis neuređenosti sustava. U proučavanju razlika svojstava materijala u staklastom u odnosu na kristalasto stanje od izuzetne je važnosti provoditi eksperimente koristeći isti materijal koji gradi matrice različitog uređenja. Prednost ovakvog pristupa metodom elektronske spinske rezonancije je u mogućnosti dobivanja informacija o lokalnoj neuređenosti matrice u okolini ugrađenog/induciranog paramagnetskog centra. Kao što smo spomenuli u uvodu, za modelne sustave koristimo alkohol etanol (Slika 5.1) i šećer trehalozu (Slika 5.2), zbog dobrog poznavanja njihovih faznih dijagrama i relativno jednostavne pripreme u staklastom i kristalastom obliku. Staklasta stanja dobivamo naglim hlađenjem kapljevine (etanol) ili taline (trehaloza) te takvim specifičnim načinom pripreme sustava koje proučavamo u ovom radu dobivamo neuređene uzorke.



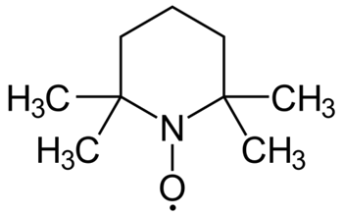
Slika 5.1. Kemijska struktura alkohola etanola.



Slika 5.2. Kemijska struktura šećera trehaloze.

U staklastim stanjima tih uzoraka uočen je utjecaj bozonskog vrška [20, 21]. Kako bismo dijamagnetske uzorke mogli promatrati ESR metodom, prethodno smo u njih morali ugraditi ili u njima inducirati paramagnetske centre. U uzorke etanola ugrađen je nitroksilni

paramagnetski radikal TEMPO (Slika 5.3). Isti postupak za matricu trehaloze nije moguć jer se za pripremu kristalastog/staklastog stanja trehaloze šećer zagrijava na temperature $T > 403$ K na kojima TEMPO više nije stabilna molekula. Također, staklasto stanje se izvodi iz taline kristalastog te bi tijekom kristalizacije na $T > 373$ K nitroksilni radikal bio agregiran izvan kristalaste jedinične ćelije. Posljedično, paramagnetske centre u trehalozi inducirali smo γ-zračenjem što je uobičajena metoda za tu vrstu uzorka.



Slika 5.3. Kemijska struktura nitroksilnog paramagnetskog radikala TEMPO. Točka simbolički označava nespareni spin elektrona duž N-O kemijske veze.

5.1.1 Uzorci etanola

U istraživanju korišten je bezvodni etanol, CH_3CH_2OH, tvrtke Kemika iz Zagreba, deuterirani etanol, CD_3CD_2OD, tvrtke Cambridge Isotope Laboratories, paramagnetski nitroksilni radikal TEMPO tvrtke Aldrich te deuterirani TEMPO tvrtke CDN Isotopes. Deuterirane molekule potrebne su u specifičnim eksperimentima u kojima izotopnom izmjenom dokazujemo specifična međudjelovanja. Kapljevina etanola dopirana je paramagnetskim nitkroksilnim radikalnom TEMPO koncentracije 0.5 mM što predstavlja uobičajenu koncentraciju u impulsnoj ESR spektroskopiji. U specifičnim eksperimentima varirali smo koncentraciju nitroksilnog radikala od 0.2 do 1.1 mM. Tijekom samog ESR eksperimenta prevodimo kapljevinu u staklasto i kristalasto stanje slijedeći protokol kalorimetrijskih mjerenja [64]. Staklasti etanol dobivamo naglim smrzavanjem kapljevine etanola na $T = 80$ K, tj. ispod temperature staklišta etanola. Kristalasti etanol izrastamo za vrijeme ESR eksperimenta napuštanjem istog uzorka stakla na temperaturi $T \approx 125$ K procesom hladne kristalizacije. Ovim pristupom osiguran je jednak broj paramagnetskih centara u oba stanja etanola, a koja se razlikuju jedino u različitoj distribuciji paramaganetskih centara kao posljedice različitog stupnja neuređenosti matrica. ESR mjerenja izvršena su na uzorcima etanola u zataljenim kvarcnim cjevčicama jer je pret-

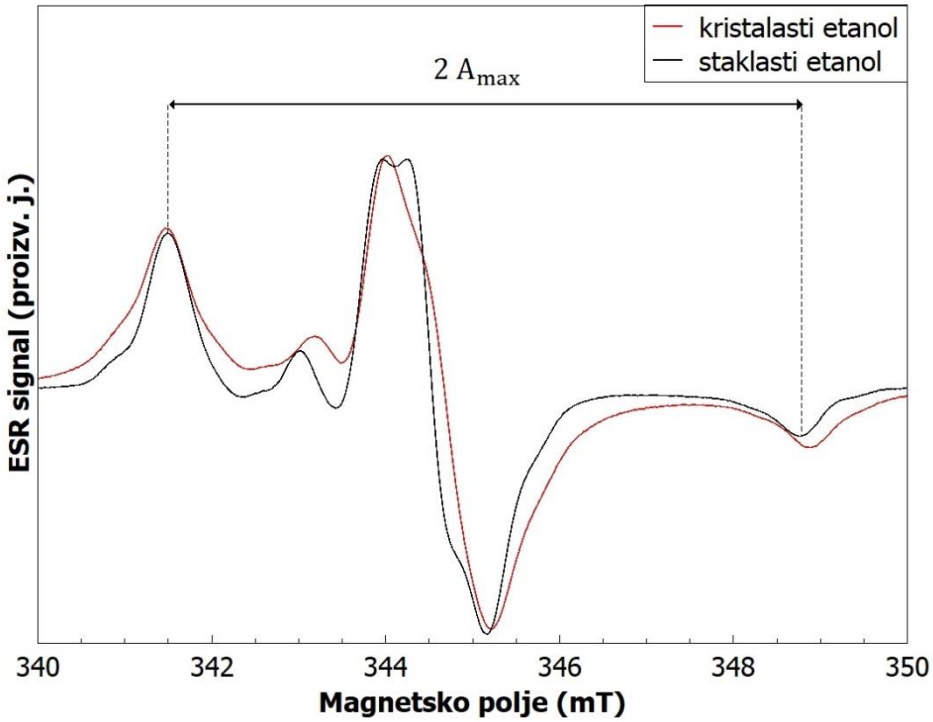
hodno bilo potrebno iz kapljevine etanola odstraniti kisik ($S = 1$) koji je paramagetski (Slika 5.4).

Proces deoksigenacije, izmjene kisika argonom, proveden je u Laboratoriju za supramolekularnu kemiju Instituta Ruđer Bošković smrzavanjem uzoraka etanola uranjanjem kvarcne cjevčice u tekući dušik. Pri tome bismo evakuirali zrak iz cjevčice iznad smrznutog uzorka etanola te bismo u kvarcnu cjevčicu upuhivali plin argon. Zagrijavanjem uzorka iz krutine u kapljevinu, uz primjenu ultrazvučne kupelji, dolazi do konvekcijske izmjene otopljenog kisika u etanolu argonom. Ovaj proces se ponavlja tri puta prije zataljivanja kvarcnih cjevčica.



Slika 5.4. Proces deoksigenacije, tj. izmjene kisika argonom, u kapljevini etanola. Označeni su dijelovi aparature: A) balon ispunjen argonom, B) linija za evakuiranje, C) spremnik s tekućim dušikom.

O kojem se fizičkom stanju krutog etanola radi, može se nedvosmisleno zaključiti iz ESR spektra ugrađenog nitroksilnog radikala na osnovi različitog maksimalnog hiperfinog cijepanja, $2A_{max}$, paramagnetskog centra snimljenog na 80 K (Slika 5.5). U CW-ESR spektru staklastog i kristalastog etanola veće hiperfino cijepanje $2A_{max}$ u spektru kristalastog uzorka je posljedica veće anizotropije pakiranja molekula u odnosu na staklasti etanol.



Slika 5.5 CW-ESR spektri staklastog i kristalastog etanola dopirani niktroksilnim radikalom TEMPO snimljeni na 80 K. Maksimalno hiperfino cijepanje označeno je kao $2A_{max}$.

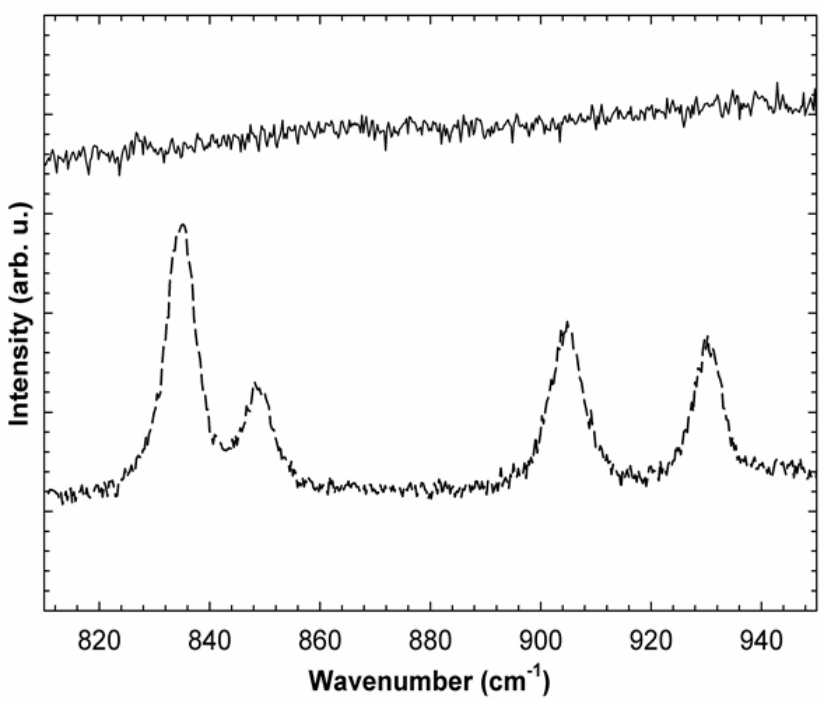
5.1.2 Uzorci trehaloze

Trehaloza je disaharid koji nastaje povezivanjem dviju molekula glukoze pri čemu su monomeri glukoze kovalentno vezani preko svojih aldehidnih skupina glikozidnom vezom (Slika 5.2). U ovom radu proučavala se trehaloza u staklastom i u polikristalastom beta stanju. Oba uzorka odgovaraju molekulskoj strukturi u kojoj nema molekula vode i dobivamo ih iz TRE_h. TRE_β dobivamo napuštanjem TRE_h u trajanju od četiri sata na temperaturi od 403 K pri tlaku od 500 mbara [83]. Staklasto stanje trehaloze pripremili smo u Laboratoriju za supramolekularnu kemiju Instituta Ruđer Bošković brzim hlađenjem taline TRE_β ispod temperature staklišta (T_g =403 K). Uzorci su pohranjeni u eksikatoru na 0% relativne vlažnosti.

Paramagnetski centri u uzorcima trehaloze inducirani su γ-zračenjem na sobnoj temperaturi u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju Instituta Ruđer Bošković. Uzorci su ozračeni u Eppendorf plastičnim epruvetama dozama od 5 i 10 kGy, a ESR mjerenja uzoraka su provedena koristeći kvarcne cjevčice. Navedene apsorbirane doze zračenja u rasponu su

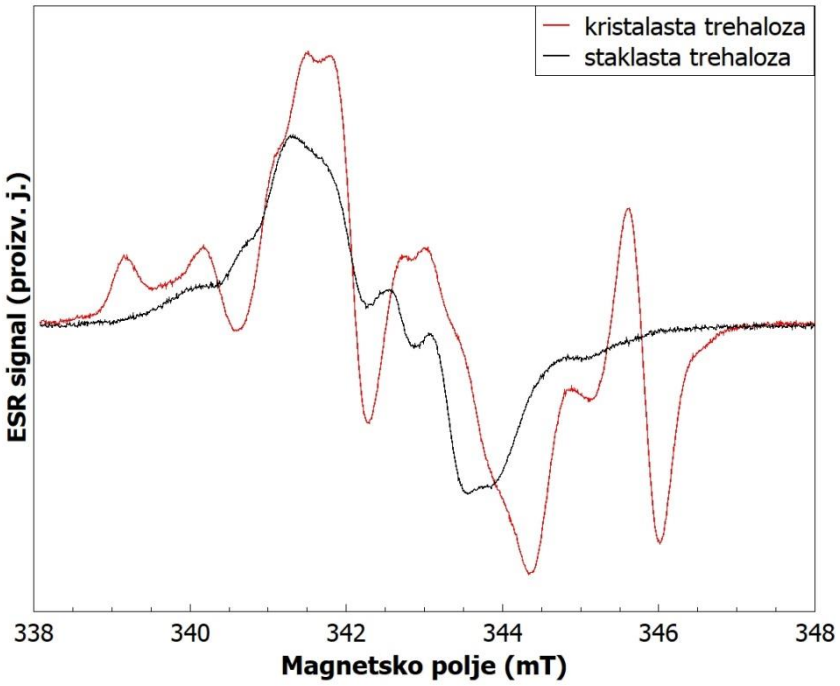
odgovarajućeg ESR odziva u smislu dobrog intenziteta ESR signala. Kako bi se osigurala stabilnost signala kroz duži vremenski period, prije samog ESR mjerenja uzorci su tri dana napuštani na temperaturi od 313 K [77].

Rendgenska difrakcija praha, XRD, TRE_{β} uzorka provedena u Laboratoriju za zelenu sintezu Instituta Ruđer Bošković pokazala je karakteristične signale tipične za (poli)kristalasti uzorak, a stanje stakla TRE_g je potvrđeno izostankom istih vrhova što ukazuje na njegovu neuređenost [podaci nisu prikazani]. Razlike između staklastog i kristalastog uzorka trehaloze uočene su neovisno Ramanovom spektroskopijom (Slika 5.6) u Laboratoriju za molekulsku fiziku Instituta Ruđer Bošković. U promatranom području valnih brojeva 810-950 cm^{-1} zapažamo jasno razlučene doprinose (834 cm^{-1}, 848 cm^{-1} i 904 cm^{-1}) karakteristične za kristalastu trehalozu dok u spektru staklaste trehaloze oni izostaju, ne uočavamo spektralne linije, što upućuje na Ramanov spektar amorfne strukture. Razlike fizičkog stanja ozračene trehaloze nedvosmisleno su potvrđene ESR spektrima TRE_{β} i TRE_g (Slika 5.7). Drugačije molekulsko pakiranje u trehalozi uočava se različitim spektralnim linijama koje ne isključuju također i mogućnost induciranja različitih radikala u tim uzorcima.

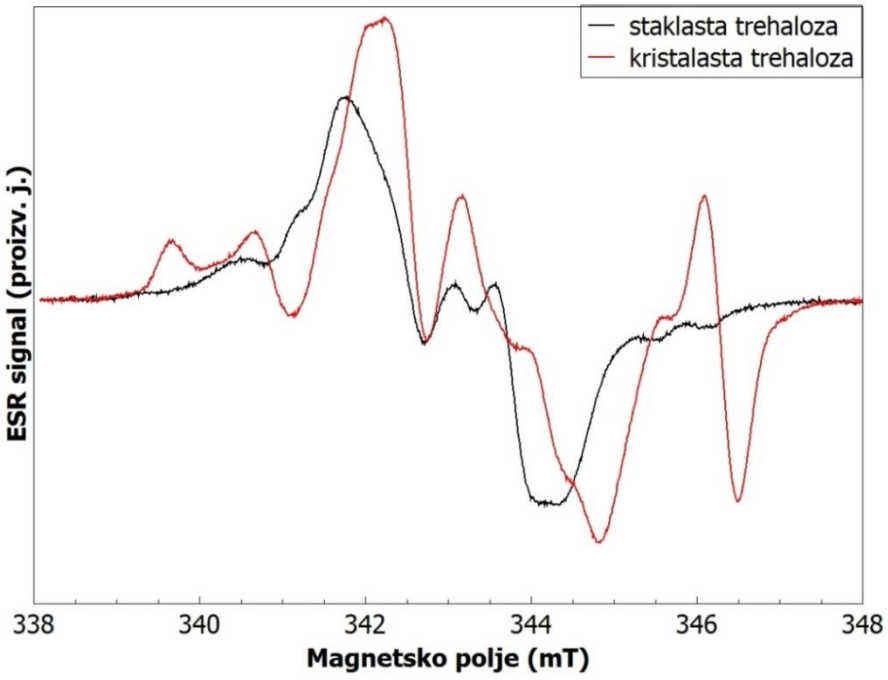


Slika 5.6. Ramanovi spektri staklaste (puna linija) i kristalaste trehaloze (isprekidana linija) ozračene dozom od 10 kGy na sobnoj temperaturi dobiveni koristeći lasersko zračenje valne duljine 532 nm [84].

a)



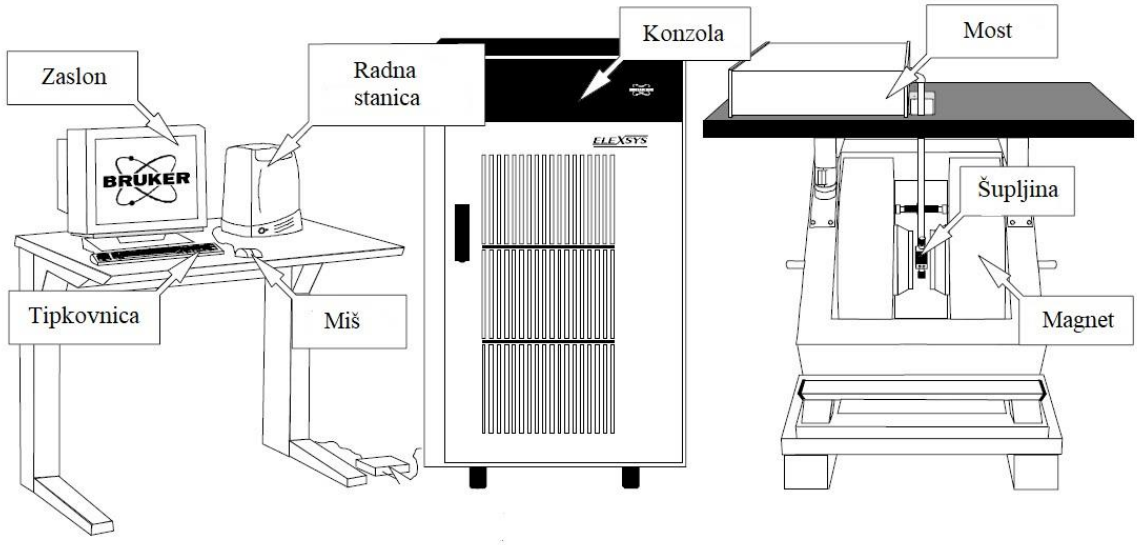
b)



Slika 5.7. CW-ESR spektri staklaste i kristalaste trehaloze ozračene ionizirajućim γ-zračenjem doze od (a) 5 kGy, (b) 10 kGy snimljeni na sobnoj temperaturi.

5.2 ESR eksperimenti: postav i mjerenja

U ovom radu provodili smo ESR eksperimente koristeći Bruker ELEXSYS 580 spektrometar (Slika 5.7) opremljen temperaturnom jedinicom tvrtke Oxford Instruments u tzv. području X-band (9.5 GHz). Dio eksperimenata vezan za asignaciju radikala induciranih u trehalozi dodatno je proveden u Max Planck Institutu u Mülheimu u Njemačkoj koristeći ESR spektrometre mikrovalne frekvencije 94 GHz i 244 GHz[ta mjerenja nisu provedena u sklopu ovog doktorskog rada već samo njihova analiza (Poglavlje 6.2.1)].



Slika 5.8 Shematski prikaz Bruker ELEXSYS 580 spektrometra [85].

Osnovni dijelovi ESR spektrometra (Slika 5.8) su mikrovalni most, koji služi kao izvor mikrovalova i kao detektor ESR signala (Most), rezonantna šupljina u kojoj se nalazi uzorak (Šupljina) i valovod koji je transmisijska linija za mikrovalno zračenje. Izvor magnetskog polja je elektromagnet (Magnet). Mikrovalni most sadrži poluvodički element, tzv. „gun“ diodu, koji je izvor mikrovalnog zračenja i detektorsku diodu. Uzorak se postavlja u središte rezonantne šupljine na mjesto gdje je magnetsko polje maksimalno, a električno iščezava. Impedancija valovoda i šupljine se regulira kontrolom gubitaka u rezonantnoj šupljini na način da ugađamo impedanciju titrajnog kruga tako da nema refleksije mikrovalova iz rezonantne šupljine. Kada se postigne rezonancija, tj. sustav se pobudi u više energetske razine uslijed apsorpcije mikrovalova, signal se opaža kao refleksije kroz transmisijsku liniju.

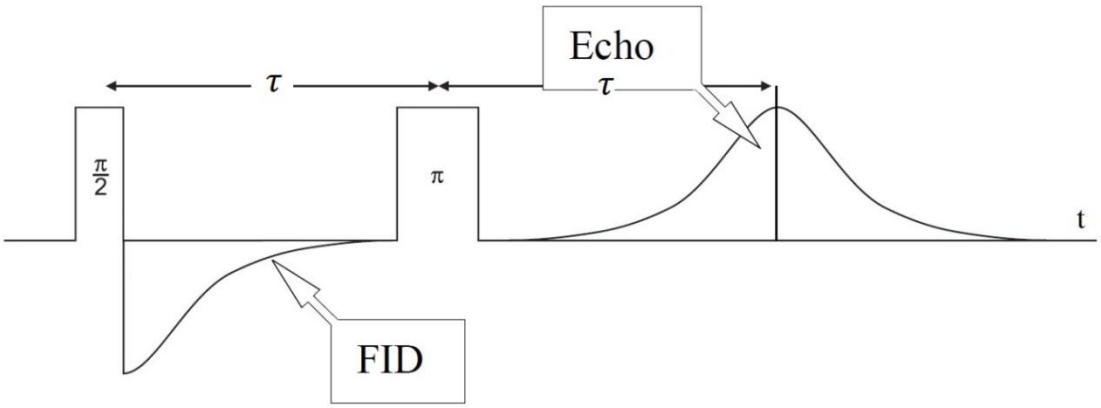
5.2.1 Impulsne tehnike ESR

U sklopu naših istraživanja koristili smo napredne ESR impulsne tehnike. Pri impulsnim ESR eksperimentima impulsom mikrovalova se istovremeno pobuđuje frekventni raspon spektralne linije oko frekvencije ν [86]. Duljina trajanja mikrovalnog impulsa t_{mv} određuje spektralni raspon u frekventnoj domeni pobude spinskog sustava. Pravokutni impuls u vremenskoj domeni odgovara *sinc* funkciji u frekventnoj. Uniformna pobuda dobiva se za raspon frekvencija $\nu \pm \frac{1}{2}\left(\frac{1}{t_{mv}}\right)$ [87]. Iako skraćenje duljine impulsa vodi do širenja spektralnog područja pobude, u većini slučajeva nije moguće pobuditi cijelu spektralnu liniju, tj. sve spinske pakete koji je tvore [59, 60]. Dakle, obično se primjenom impulsa ne uspijevaju pobuditi svi spinovi elektrona u krutoj matrici jer je frekvencijski raspon impulsa manji od širine ESR spektralne linije. Stoga za takav impuls kažemo da selektivno pobuđuje spinski sustav [58]. Najčešći tipovi impulsnih tehnika koji se koriste u ESR eksperimentima, od kojih će neki biti izloženi u sljedećim poglavljima, su FID, eksperiment spinske jeke (eng. spin echo) te FSE, tj. snimanje signala elektronske spinske jeke kao funkcije magnetskog polja (eng. field sweep echo).

Za mjerenje vremena relaksacije fazne memorije koristili smo metodu spinske jeke koja nam daje informaciju o preraspodjeli energije u spinskom sustavu nakon pobuđenja mikrovalovima [14]. Dodatno, utjecaj nuklearne spektralne difuzije proučavali smo Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) eksperimentom [15, 16]. U tim mjerenjima primijenili smo varijantu konstantnog vremena trajanja impulsnog slijeda bez obzira na broj primijenjenih impulsa [88]. Mjerenjem vremena relaksacije fazne memorije u staklastom i kristalastom materijalu proučavali smo doprinos mehanizama nuklearne spektralne difuzije u gubitku koherencije elektronskih spinova u oba tipa uzoraka.

5.2.1.1 Hahnova spinska jeka

Erwin Hahn je 1950. opazio da primjena impulsnog slijeda $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_x$ na ansambl elektronskih spinova dovodi do regeneriranja signala koji je prethodno utrnuo u vremenskom intervalu nakon prvog $\frac{\pi}{2}$ primijenjenog impulsa (Slika 5.9). Od tada se pojava naziva Hahnovom spinskom jekom, a njezin detaljan opis dan je u dodatku A.



Slika 5.9 Hahnov impulsni slijed koji dovodi do regeneriranja signala, tzv. spinske jeke.

Vektor magnetizacije u termodinamičkoj je ravnoteži usmjeren duž vanjskog magnetskog polja. Primjena $\frac{\pi}{2}$ impulsa dovodi do zakretanja vektora magnetizacije iz termodinamičke ravnoteže u xy-ravninu te se opaža FID signal zbog gubitka fazne koherencije između spinskih paketa, a što se u klasičnoj slici detektira rasapom magnetizacije. Nakon vremena $t = \tau$ djeluje π impuls koji zakreće magnetizaciju za $180°$ čime spinski paketi ponovno ulaze u faznu koherenciju u vrijeme $t = 2\tau$ kada teorijski detektiramo maksimalni signal. U realnom eksperimentu u vremenskim intervalima između djelovanja mikrovalnih impulsa, spinski paketi karakterizirani različitim rezonantnim frekvencijama precesiraju u xy-ravnini različitim frekvencijama te gube faznu koherenciju. Dodatno, uslijed spinskog međudjelovanja koje se npr. opisuje stohastičkim dinamičkim procesima [59] ukupni intenzitet signala spinske jeke trne u vremenu s karakterističnim vremenom relaksacije fazne memorije T_m.

Dakle, signal $V(t)$ Hahnove spinske jeke nakon $t = 2\tau$ smanjuje se karakterističnim vremenom relaksacije fazne memorije T_m koje opisuje gubitak fazne koherencije spinova elektrona:

$$V(t) \propto e^{-t/T_m} \tag{5.1}$$

Vrijeme relaksacije fazne memorije T_m sadrži dominantno doprinose procesa spin-spin relaksacije. Spektralna difuzija i trenutna difuzija mogu davati značajne doprinose vremenu relaksacije fazne memorije. Kako je pokazano u dodatku A.7, izraz (A.52), kada je nuklearna spektralna difuzija dominantan relaksacijski mehanizam elektronskih spinova, Hahnov impulsni slijed predstavlja najjednostavniji primjer dinamičkog rasprezanja jer uzrokuje potiskivanje djelovanja hiperfinog međudjelovanja danog izrazom (1.2.17) u spinskom hamiltonijanu.

U staklastim matricama na niskim temperaturama uočeno je da se općenito T_m ne može dobro procijeniti prema izrazu (5.1) jer se detektirani signal nužno ne smanjuje monoeksponencijalno u vremenu (dodatak B, slika B1). Zbog toga je empirijski uvedeno modeliranje detektiranog signala prema [60, 62, 89]

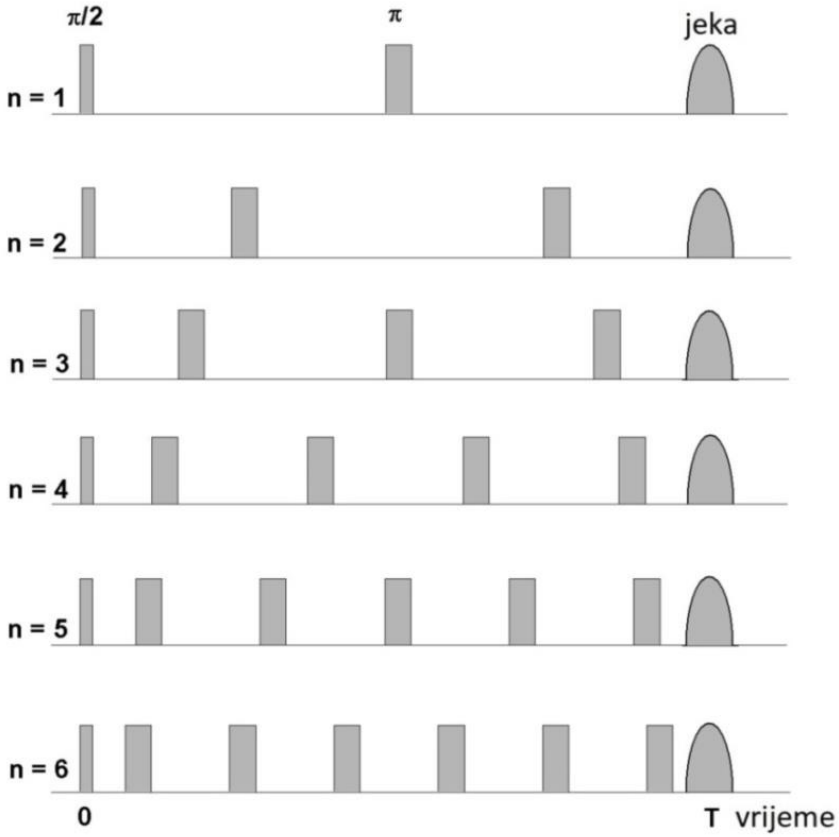
$$V(t) \propto exp\left[-\left(\frac{t}{T_m}\right)^s\right] \tag{5.2}$$

koji dozvoljava eksponent *s* općenito različit od 1. Ovaj pristup se u literaturi navodi kao modeliranje na tzv. nategnuti eksponent (eng. stretch exponential model). U području ESR istraživanja staklastih/amorfnih materijala relevantnim za ovaj doktorski rad uobičajene su vrijednosti eksponenta *s* od 1-3 [22, 45, 89, 90]. Kako neuređenost utječe na magnetska međudjelovanja ovisno o tipu stakla, različita stakla se opisuju različitim vrijednostima *s* eksponenta [91]. Bitno je naglasiti da se fizikalni razlog izraza (5.2) pokušava teorijski dokučiti tek u novije vrijeme [92-94] razvojem kvantno-mehaničkih pristupa u modeliranju gubitka fazne koherencije elektronskih spinova uslijed međudjelovanja s mnoštvom spinova jezgara. U tom smislu, razvoj fizikalnih modela koji dozvoljavaju eksponent *s* različit od 1 prelazi okvire ovog doktorskog rada [92]. Sva dosadašnja objašnjenja $s \neq 1$ baziraju se na fenomenološkim modelima spinske dinamike [45, 58]. Eksperimentalno se opaža $s > 1$ za sustave u kojima nuklearna spektralna difuzija predstavlja dominantan relaksacijski mehanizam [45, 62, 93, 95], dok se za sustave u kojima dominira trenutna difuzija signal spinske jeke najbolje opisuje monoeksponcijalnim padom, $s = 1$ [59, 63, 91]. Slijedom navedenog, ovaj doktorski rad ograničava se na detektiranje eksponenta *s* s obzirom na razliku spinske dinamike u kristalastom i staklastom stanju uslijed različite neuređenosti promatranog sustava.

5.2.1.2 Impulsni slijed CPMG

CPMG impulsni slijed je prošireni tip eksperimenta Hahnovog impulsnog slijeda koji dovodi do pojave regeneriranja signala spinske jeke i predstavlja jedan od načina dinamičkog rasprezanja [90]. U CPMG impulsnom slijedu primjena većeg broja π impulsa dovodi do efikasnijeg potiskivanja hiperfinog međudjelovanja te se time minimalizira utjecaj NSD. Dinamičkim rasprezanjem, potiskivanjem međudjelovanja spinova elektrona i spinova protona, dokazujemo utjecaj NSD kao relaksacijskog mehanizma spinova elektrona u modelnim sustavima. Koristili smo CPMG impulsni slijed u tzv. inačici konstantnog vremena (CPMG-CT) u kojoj je ukupno vrijeme evolucije spinskog sustava bilo postavljeno na 2400 ns (Slika

5.10) [93]. Impulsni slijed je dizajniran tako da se može zanemariti utjecaj spin-rešetka relaksacije jer detekcija raspada spinske jeke počinje u istom apsolutnom vremenu neovisno o broju primijenjenih π impulsa u slijedu.



Slika 5.10. Protokol dinamičkog rasprezanja baziran na CPMG-CT impulsnom slijedu [93]. U $t = T$ detektira se signal spinske jeke neovisno o broju $n = 1, \dots, 6$ primijenjenih π impulsa.

Promatrali smo CPMG sljedove varirajući broj π impulsa $n = 1, \dots, 6$. Primijenili smo n impulsa trajanja od 32 ns (trehaloza) i 88 ns (etanol). Impulsni slijed sa samo jednim π impulsom, $n = 1$, odgovara Hahnovom eksperimentu spinske jeke. Kako bismo osigurali detekciju signala u istom apsolutnom vremenu u svakom eksperimentu, morali smo podešavati pozicije π impulsa tijekom vremenske evolucije spinskog sustava (Slika 5.10) u svakom eksperimentu prema relaciji

$$t_i = \frac{(2i-1)T}{2n} \tag{5.3}$$

gdje t_i označava poziciju u vremenu *i*-tog impulsa u slijedu, *T* ukupno vrijeme impulsnog slijeda, tj. vrijeme detekcije spinske jeke, a $n = 1, \ldots, 6$ broj primijenjenih π impulsa u slijedu. Izračunate pozicije vremena impulsa prema (5.3) dane su u tablici 1. Razmaci između π impulsa u pojedinim eksperimentima bili su: 1200 ns za n = 2, 800 ns za n = 3, 600 ns za n = 4, 480 ns za n = 5 te 400 ns za $n = 6$.

Tablica 1. Vremenske pozicije za $n = 1, \ldots, 6$ primijenjenih π impulsa u CPMG-CT eksperimentima izračunate prema (5.3). Pretpostavlja se detekcija spinske jeke u $T = 2400$ ns.

n	t_1(ns)	t_2(ns)	t_3(ns)	t_4(ns)	t_5(ns)	t_6(ns)
1	1200	-	-	-	-	-
2	600	1800	-	-	-	-
3	400	1200	2000	-	-	-
4	300	900	1500	2100	-	-
5	240	720	1200	1680	2160	-
6	200	600	1000	1400	1800	2200

Signal koji mjerimo u ESR eksperimentu proporcionalan je magnetizaciji čiji je eksponencijalni rasap dan izrazom (5.2). Analizom signala detektiranih u CPMG-CT eksperimentima putem prilagodbe relacije (5.2) procjenjujemo vrijeme relaksacije fazne memorije T_m i eksponent *s*. Ako je NSD dominantan relaksacijski mehanizam elektronskog spinskog sustava, očekuje se da će se vrijeme relaksacije fazne memorije produljivati primjenom većeg broja π impulsa u slijedu, tj. dinamičkim rasprezanjem. Dakle, ako je hiperfino međudjelovanje spinova elektrona i spinova protona dominantan uzrok gubitka fazne koherencije spinova elektrona, potiskivanjem tog međudjelovanja produljivat će se vrijeme fazne koherencije spinova elektrona. U tom slučaju se također očekuje da će se različita neuređenost (staklasto prema kristalastom stanju) moći detektirati kroz različit doprinos NSD relaksaciji spinova elektrona u CPMG-CT eksperimentima. Ta hipoteza će se potvrditi ili oboriti usporedbom vremena relaksacije fazne memorije elektronskog spina paramagnetskog centra u staklastom/kristalastom stanju krutog etanola i trehaloze.

5.2.1.3 ESEEM mjerenja

Analiza vremenskog trajanja signala spinske jeke osim vremena relaksacije sadrži i informaciju o strukturi materijala u okolini paramagnetskog centra. Naime, kada se uslijed anizotropnog hiperfinog međudjelovanja opaža modulacija signala spinske jeke elektronskog spinskog sustava u vremenskoj domeni, nakon Fourierove transformacije signala u frekventnu, iz karakterističnih Larmorovih frekvencija može se odrediti koje su jezgre upravo u međudjelovanju s elektronskim spinovima [58]. Takovi se eksperimenti nazivaju modulacijom elektronske spinske jeke, ESEEM, (eng. electron spin echo envelope modulation).

U osnovi pojave ovog fenomena u ESR eksperimentu je induciranje zabranjenih prijelaza, tj. $\Delta m_s = \pm 1$ i $\Delta m_I = \pm 1$ [96] (Slika 5.11). Nuklearni prijelaz se detektira kao modulacija signala elektronske spinske jeke u vremenskoj domeni karakterističnom nuklearnom Larmorovom frekvencijom, tzv. 2P_ESEEM. Promatramo energetski dijagram za spinski sustav elektrona i protona $S = \frac{1}{2}, I = \frac{1}{2}$. Energetske razine određene su elektronskim i nuklearnim spinskim kvantnim brojevima m_s i m_I (Slika 5.11). Ovisno o $E_2 - E_1$ i $E_4 - E_3$ ista mikrovalna pobuda može pobuditi dozvoljene i zabranjene ESR prijelaze iz nižih razina E_1 i E_2 u više razine E_3 i E_4.

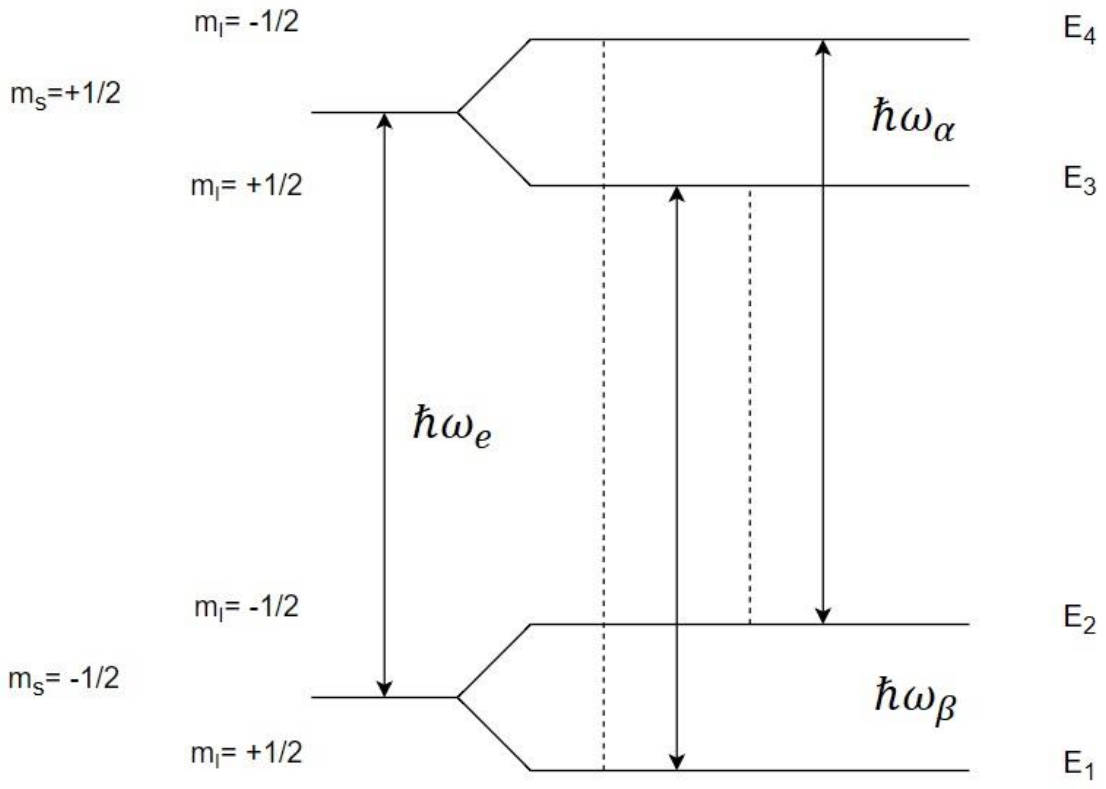
Elektronski spinovi iz E_1 i E_2 razine razlikuju se za različitu nuklearnu Larmorovu frekvenciju ω_β. U eksperimentu Hahnove spinske jeke prvi mikrovalni impuls uzrokuje dvije različite populacije spinova npr. u energetskoj razini E_3. Oni mogu međusobno interferirati te stvarati modulacije signala elektronske spinske jeke dane nuklearnom frekvencijom ω_β. Isto vrijedi za spinove pobuđene u energetsku razinu E_4. Spinovi koji prelaze iz energetskih razina E_3 i E_4 u energetske razine E_1 i E_2 moduliraju elektronsku magnetizaciju nuklearnom frekvencijom ω_α. Primjena drugog mikrovalnog impulsa u slijedu dovodi do pojave dodatnih modulacijskih frekvencija, $\omega_- = \omega_\alpha - \omega_\beta$ i $\omega_+ = \omega_\alpha + \omega_\beta$. Dakle, spinska jeka je modulirana frekvencijama ω_α, ω_β, ω_- i ω_+ te se opaža signal moduliran frekvencijama zabranjenih prijelaza. Opaženi signal u 2P_ESEEM eksperimentu dan je izrazom:

$$V_{2P}(\tau, T) = 1 - \frac{k}{4}\left[2 - 2\cos(\omega_\beta \tau) - 2\cos(\omega_\alpha \tau) + 2\cos(\omega_- \tau) + 2\cos(\omega_+ \tau)\right] \quad (5.4)$$

gdje je

$$k = \left(\frac{P\omega_I}{\omega_\alpha \omega_\beta}\right)^2, \quad (5.5)$$

ω_I označava nuklearnu Zeemanovu frekvenciju, a P pseudo-sekularni dio hiperfinog vezanja [32]. Za slaba nuklearna vezanja može se aproksimirati $\omega_\alpha \approx \omega_\beta$ što vodi na opažanje modulacije signala elektronske spinske jeke nuklearnim frekvencijama ω_α i $2\omega_\alpha$.



Slika 5.11. Dijagram energetskih razina za spinski sustav $S = \frac{1}{2}, I = \frac{1}{2}$. Energetskim razinama su pridruženi pripadni elektronski i nuklearni spinski kvantni brojevi m_s i m_I. Punim linijama su označeni dozvoljeni spinski prijelazi, a isprekidanim linijama zabranjeni spinski prijelazi.

3P_ESEEM eksperiment je poboljšana inačica 2P_ESEEM eksperimenta te je karakteriziran impulsnim slijedom $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2} - T - \frac{\pi}{2} - \tau$. Spinska jeka opaža se u vrijeme $t = \tau$ nakon vremena trećeg impulsa. Važna karakteristika 3P_ESEEM eksperimenta je da samo nuklearne frekvencije ω_α i ω_β doprinose modulaciji signala čime se pojednostavljuje analiza signala spinske jeke elektronskog sustava [97]. Opaženi signal 3P_ESEEM eksperimenta [32] dan je izrazom:

$$V_{3P}(\tau,T) = 1 - \frac{k}{4}\Big\{\big[1-\cos\big(\omega_\beta\tau\big)\big]\big[1-\cos\big(\omega_\alpha(T+\tau)\big)\big] + [1-\cos(\omega_\alpha\tau)]\Big[1-\cos\Big(\omega_\beta(T+\tau)\Big)\Big]\Big\}. \quad (5.6)$$

U ovom doktorskom radu primijenili smo oba impulsna slijeda koristeći vremensko trajanje π impulsa od 24 ns i 32 ns uz minimalnu udaljenost između impulsa od $\tau = 200$ ns (2P-ESEEM) te $\tau = 100$ ns i $T = 300$ ns (3P_ESEEM). Iz detektiranih modulacija ESEEM signala tražili smo odgovor na pitanje da li protoni matrice uopće međudjeluju sa spinovima elektrona paramagnetskog centra.

6. REZULTATI

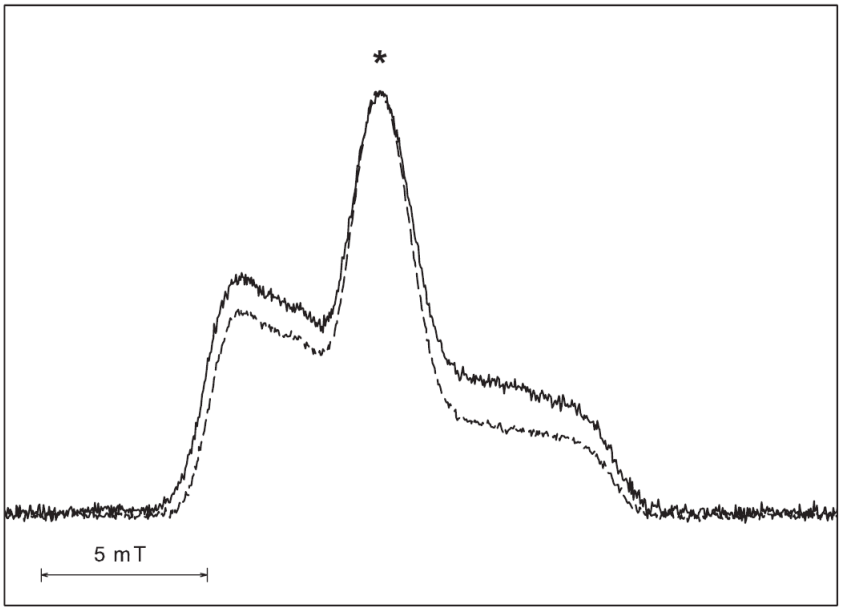
U ovom radu proučavamo spinsku dinamiku kroz analizu fazne koherencije spinova elektrona u uzorcima etanola i trehaloze. U staklastom stanju ti materijali predstavljaju neuređene sustave koje uspoređujemo s kristalastim stanjem u svrhu proučavanja njihove specifične molekulske dinamike. Naime, načinom pripreme staklastih materijala naglim hlađenjem kapljevine ili taline, stupnjevi slobode molekulske dinamike uvjetovani su steričkim barijerama uslijed neuređenosti za razliku od termodinamički ravnotežnog kristalastog stanja u kojemu su steričke barijere uvjetovane efektima pakovanja molekula u kristalu.

Etanol u staklastom i kristalastom stanju dobivamo koristeći isti uzorak tijekom ESR eksperimenta temeljem njegovog faznog dijagrama. Kako u tu vrstu uzorka ugrađujemo nitroksilni radikal TEMPO kao paramagnetski centar, moramo razmotriti da li ESR mjerenja zaista odražavaju svojstva matrice, tj. promatranog materijala ili svojstva samog radikala. Zbog toga provodimo ESEEM mjerenja kako bismo dobili odgovor da li jezgre matrice međudjeluju sa spinovima elektrona paramagnetskog centra. Naprotiv, u uzorcima trehaloze takvo mjerenje nije potrebno izvršiti jer smo radikale inducirali γ-zračenjem. Naime, na taj način smo uzrokovali samo male defekte u molekulama koje tvore materijal, ali koje su upravo na taj način postale paramagnetski centri.

Za oba uzorka polazimo od pretpostavke da je glavni relaksacijski mehanizam spinova elektrona u staklastim i kristalastim stanjima njihovo međudjelovanje s nuklearnim spinovima koji ga okružuju. Kako bismo to dokazali koristili smo Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) impulsni slijed za mjerenje vremena relaksacije fazne memorije. Naime, ta tehnika predstavlja dinamičko rasprezanje na način da potiskuje utjecaj hiperfinog međudjelovanja. U prethodnom poglavlju spomenuli smo da je CPMG impulsni slijed unaprijeđena verzija Hahnove spinske jeke u kojem se koristi n uzastopnih π impulsa umjesto samo jednog. Dinamičko rasprezanje hiperfinog međudjelovanja je to efikasnije što je veći broj primijenjenih π impulsa. U ovom istraživanju koristili smo CPMG-CT impulsni slijed u inačici tzv. konstantnog vremena.

6.1 ESR spektroskopija staklastog i kristalastog etanola

Tipičan ESR spektar krutog etanola prikazan je na slici 6.1. Sva mjerenja vremena relaksacije fazne memorije provedena su na centralnoj spektralnoj poziciji kao što je označeno na slici. Za konkretno izvođenje eksperimenta potrebno je utvrditi relaksacijsko vrijeme T_1 koje definira period akumulacije eksperimentalnih podataka, tzv. kriterij $5 \cdot T_1$. Naime, za postizanje dobrog omjera signal/šum, ponavljanje impulsnog slijeda ne smije biti kraće od $5 \cdot T_1$ kako bi spinski sustav u međuvremenu relaksirao u termodinamičku ravnotežu. T_1 mjerenja u temperaturnom intervalu od 5 K do 80 K prikazana su na slici C1 dodatka C. Rezultati su sukladni rezultatima objavljenim u literaturi [11] te potvrđuju da je vrijeme relaksacije T_1 kraće u staklastom etanolu nego u kristalastom uslijed efikasnije izmjene energije između spinskog sustava i rešetke u staklastom u odnosu na kristalasti etanol. Može se primijetiti da na temperaturama ispod 15 K T_1 raste te se na temperaturi od 5 K približava vrijednosti od 0.3 s što predstavlja veliki eksperimentalni problem s obzirom na spomenuti kriterij $5 \cdot T_1$. Tako na primjer na temperaturi od 5 K vrijeme spin-rešetka relaksacije T_1 je cca. 100 puta veće od onog izmjerenog na temperaturi od 20 K.



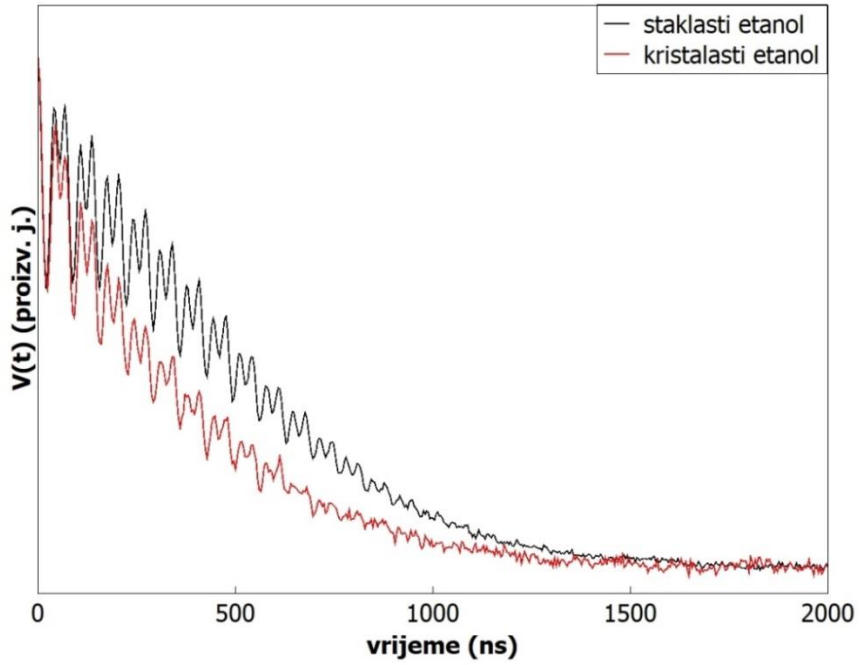
Slika 6.1 Signal elektronske spinske jeke, FSE, nitroksilnog radikala TEMPO ugrađenog u kristalasti (puna linija) i staklasti etanol (iscrtkana linija) snimljen pri 80 K kao funkcija magnetskog polja. Simbol označava centralnu spektralnu poziciju pri kojoj su izvršena sva mjerenja vremena relaksacije fazne memorije. Prikazani podaci su normalizirani na vrijednost centralne pozicije spektara [69].

6.1.1 ESEEM mjerenja

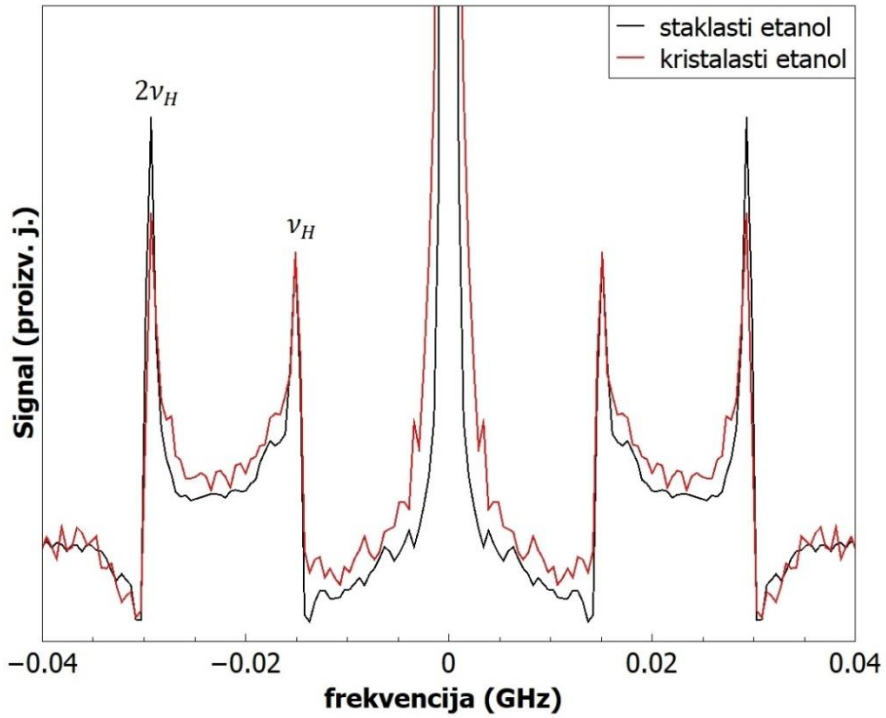
Proveli smo 2 tipa ESEEM eksperimenta koji uključuju impulsne sljedove od dva, odnosno tri impulsa kako je izloženo u poglavlju 5.2.2.3. Ovim eksperimentima želimo utvrditi da li ESR signal zaista odražava svojstva matrice ili ugrađenog nitroksilnog radikala TEMPO. Koja hiperfina međudjelovanja utječu na gubitak fazne koherencije elektronskih spinova direktno se utvrđuje iz nuklearne modulacije spinske jeke elektrona. Istraživanja smo proveli na staklastim i kristalastim uzorcima etanola na 40 K uz primjenu protoniranog i deuteriranog nitroksilnog radikala TEMPO. Izbor temperature od 40 K u ovim eksperimentima opravdavamo temperaturnom ovisnošću vremena relaksacije fazne memorije u temperaturnom intervalu od 5 K do 40 K koja je prikazana na slici C2 dodatka C. Naime, u promatranom temperaturnom intervalu vrijednosti T_m za oba uzorka ne variraju više od 12% te je 40 K dobar eksperimentalni izbor temperature mjerenja. Na toj temperaturi postiže se bolji omjer signal/šum (eksperimentalno lakše zadovoljavanje uvjeta „$5 \cdot T_1$“), a što ne utječe na odgovor koji želimo dobiti izvođenjem ovih tipova eksperimenata. Da je ovaj izbor temperature izvođenja ESEEM eksperimenata korektan potvrđuju mjerenja 3P_ESEEM eksperimenata izvedena na 20 K i 40 K koja ne pokazuju nikakve bitne razlike (Slika C3 dodatka C). Inače takova temperaturna (ne)ovisnost upućuje također na zaključak da je doprinos spin-rešetka relaksacije gubitku fazne koherencije spinova elektrona minimalan na temperaturama ispod 40 K te se fononski doprinos može zanemariti u promatranoj spinskoj dinamici [45].

2P_ESEEM mjerenja staklastog i kristalastog uzorka krutog etanola izmjerena na 40 K prikazana su na slici 6.2. Opažamo modulaciju ESR signala koji trne kroz vrijeme (Slika 6.2.a). Signal u frekventnoj domeni (Slika 6.2.b) dobivamo Fourierovom transformacijom signala vremenske domene [88]. Opažamo doprinose na frekvencijama koje odgovaraju Larmorovoj protonskoj frekvenciji $(15.1\ \mathrm{MHz}, \nu_H)$ i njezinom prvom harmoniku $(29.3\ \mathrm{MHz}, 2\nu_H)$. Može se uočiti da njihove relativne amplitude ovise o neuređenosti matrice (Slika 6.2.b). Naime, očita je dominacija ν_{2H} harmonika nad ν_H komponentom u staklastom uzorku u usporedbi s kristalastim.

a)

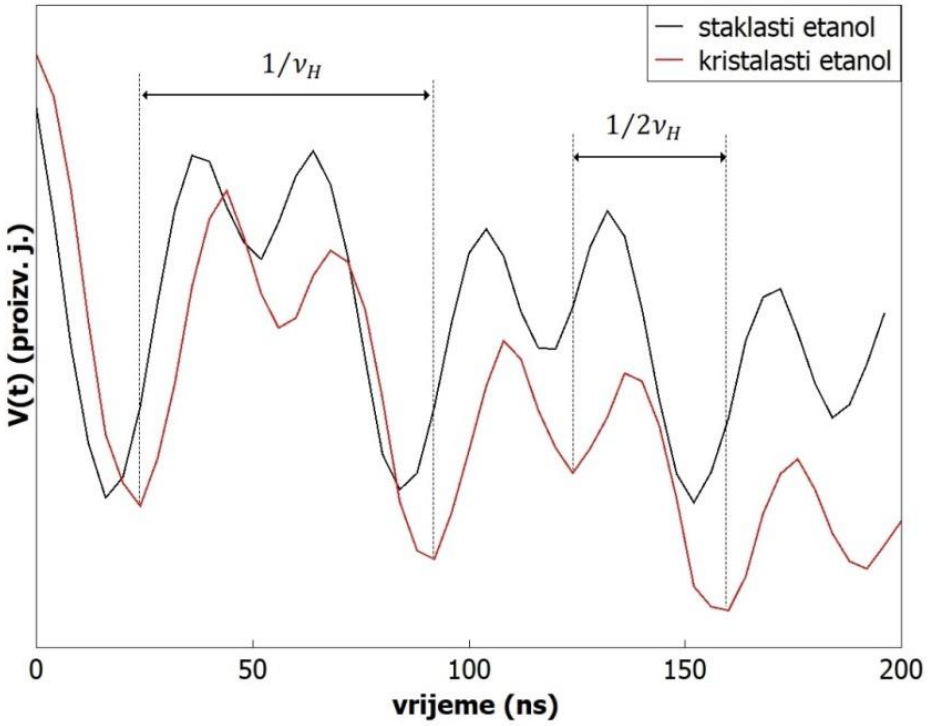


b)



Slika 6.2. (a) Vremenska i (b) frekventna domena 2P_ESEEM eksperimenta pri 40 K. Nitroksilni radikal TEMPO ugrađen je u staklasti i kristalasti etanol. Označeni su doprinosi protonske frekvencije ν_H i njezinog prvog harmonika $2\nu_H$.

Bitno je naglasiti da je isti eksperimentalni postav bio korišten prilikom mjerenja i staklastog i kristalastog etanola te uočene razlike u modulaciji signala ukazuju na razlike u anizotropiji hiperfinog međudjelovanja zbog različite neuređenosti nuklearnih spinova u dva kruta stanja etanola. Iako ne tako jasno, i u vremenskoj domeni (Slika 6.3) možemo uočiti da je komponenta frekvencije ν_{2H} izraženija od komponente ν_H u staklastom uzorku u usporedbi s kristalastim tijekom prva četiri modulacijska perioda.

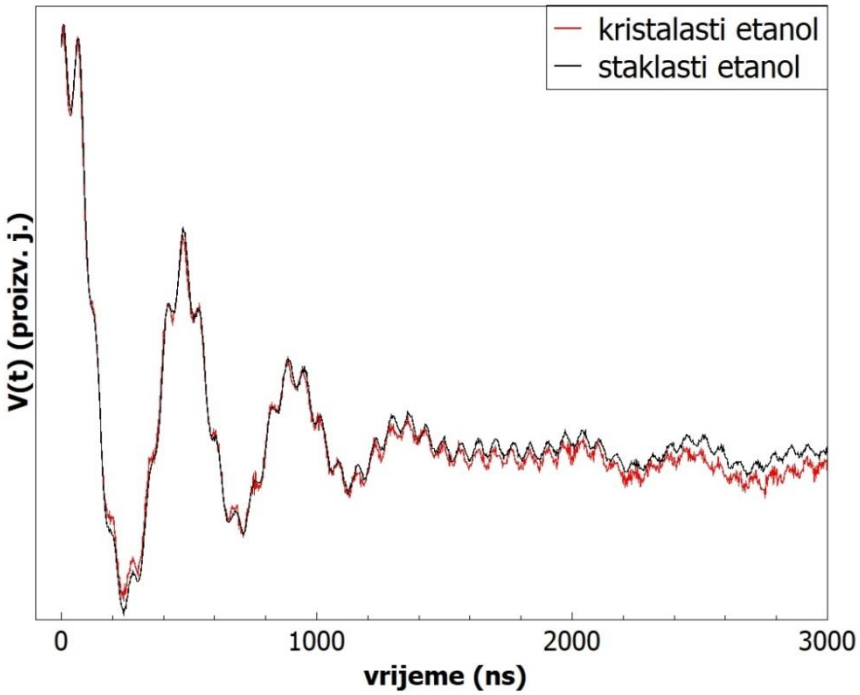


Slika 6.3. Uvećana slika 6.2.a za područje od 0-200 ns vremenske domene 2P_ESEEM eksperimenta pri 40 K. Nitroksilni radikal TEMPO ugrađen je u staklasti i kristalasti etanol. Doprinosi protonske frekvencije ν_H i njezinog prvog harmonika $2\nu_H$ su označeni na slici.

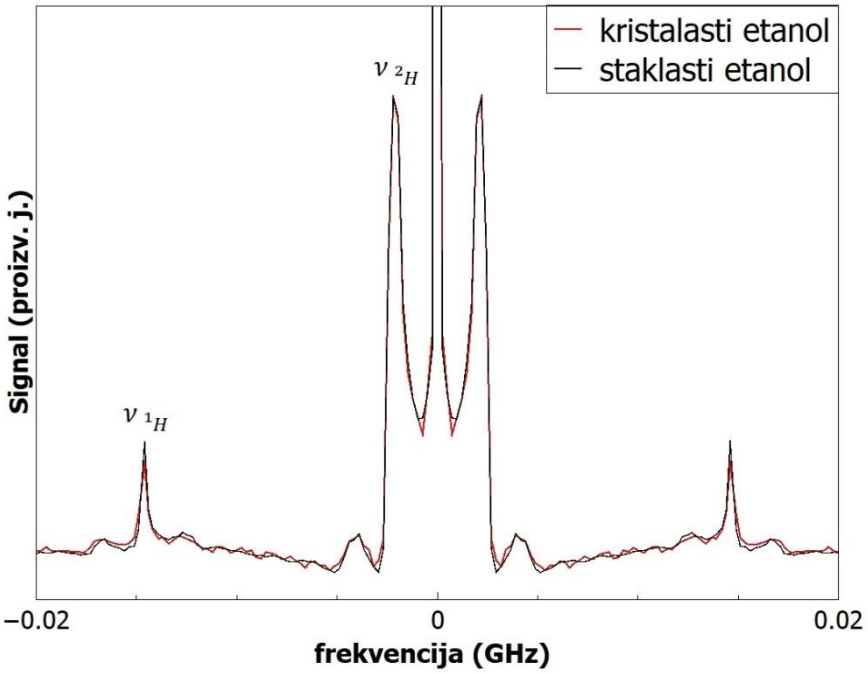
Dodatno, dobiveni rezultati (Slika 6.2.a) sukladni su objavljenim rezultatima [98] pri čemu se duže vrijeme relaksacije fazne memorije u staklastom etanolu s obzirom na kristalasti objašnjava različitom gustoćom pobuđenih spinskih paketa spektralne linije u uvjetima jednake duljine mikrovalnog impulsa, što proizlazi iz različite neuređenosti u promatranim uzorcima [11, 74].

Budući da su protoni integralni dio ne samo molekule etanola već i molekule ugrađenog nitroksilnog radikala, potrebno je razlučiti koje je hiperfino međudjelovanje dominantno u ESEEM eksperimentu s obzirom na zaključak o neuređenosti promatrane matrice. U tu svrhu izvodimo 3P_ESEEM eksperiment koristeći deuterirani nitroksilni radikal TEMPO u staklastom i kristalastom protoniranom etanolu. Rezultati pokazuju modulaciju detektiranog signala (Slika 6.4) zbog hiperfinog međudjelovanja spinova elektrona s deuteronima nitroksilnog radikala TEMPO ($\nu_{^2H} = 2.2$ MHz) i protonima matrice etanola ($\nu_{^1H} = 14.7$MHz). Na frekvenciji protonske modulacije opaža se izraženiji maksimum u staklastom etanolu nego u kristalastom. Dakle, u ovom eksperimentu jedini protoni u uzorku čine matricu etanola, a ne paramagnetskog centra, stoga opaženi rezultati nepobitno dokazuju međudjelovanje spina elektrona s protonima matrice. Zbog očitih razlika opaženih za uzorke različite uređenosti, ESEEM mjerenja nam potvrđuju da pomoću ESR eksperimenta zaista promatramo svojstva materijala u koji je ugrađen nitroksilni radikal TEMPO. Kako je isti broj paramagnetskih centara prisutan u staklastom i kristalastom etanolu, opažena razlika između ta dva stanja može proizlaziti samo iz različitih hiperfinih međudjelovanja uslijed različitog molekulskog pakiranja.

a)



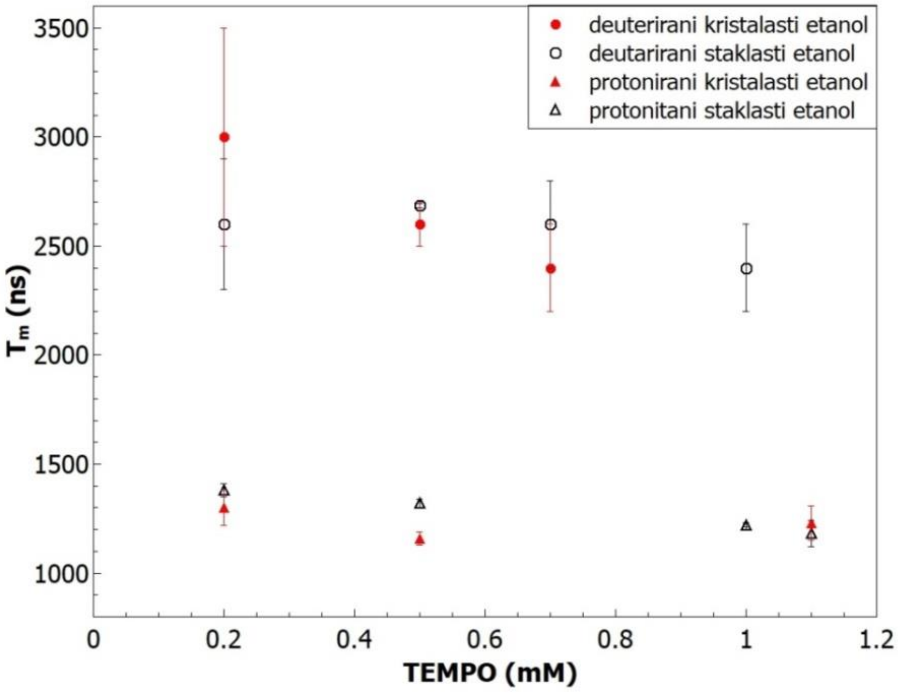
b)



Slika 6.4. (a) Vremenska i (b) frekventna domena 3P_ESEEM eksperimenta pri 40 K. Deuterirani nitroksilni radikal TEMPO ugrađen je u protonirani staklasti i kristalasti etanol. Označeni su doprinosi protonske frekvencije $\nu_{^1H}$ i deuteronske frekvencije $\nu_{^2H}$.

6.1.2 Ovisnost vremena relaksacije fazne memorije o koncentraciji nitroksilnog radikala

Kako bismo dodatno utvrdili da ESR spektri nitroksilnog radikala TEMPO odražavaju svojstva nuklearnih spinova u okolini, ispitali smo kako koncentracija radikala utječe na vrijeme relaksacije fazne memorije paramagnetskog centra (Slika 6.5). Također smo usporedili utjecaj izotopne izmjene protona s deuteronima u matrici materijala za nekoliko koncentracija radikala TEMPO (Slika 6.5). Rezultati pokazuju veliku razliku između vremena relaksacije fazne memorije TEMPO u protoniranom i deuteriranom etanolu. Na svim koncentracijama radikala izmjeren je gotovo dvostruko dulji T_m u deuteriranom krutom etanolu u odnosu na protonirani. Ta pojava se objašnjava manjim magnetskim momentom deuterona uslijed njegove veće mase te posljedično dovodi do slabijeg međudjelovanja tih jezgara s okolinom što vodi na duži T_m u deuteriranom etanolu. Dakle, ovime potvrđujemo da ESR rezultati zaista odražavaju svojstva krutog etanola. Na slici 6.5 valja primijetiti da ne postoji značajna ovisnost T_m o koncentraciji nitroksilnog radikala TEMPO niti za protonirani etanol niti deuterirani etanol. To nas vodi do zaključka da elektronsko spinsko dipolarno međudjelovanje ne doprinosi značajno mehanizmu relaksacije spinova elektrona u uzorcima etanola.



Slika 6.5. Vrijeme relaksacije fazne memorije T_m izmjereno pri 80 K kao funkcija koncentracije nitroksilnog radikala TEMPO ugrađenog u protonirani i deuterirani etanol u staklastom i kristalastom stanju.

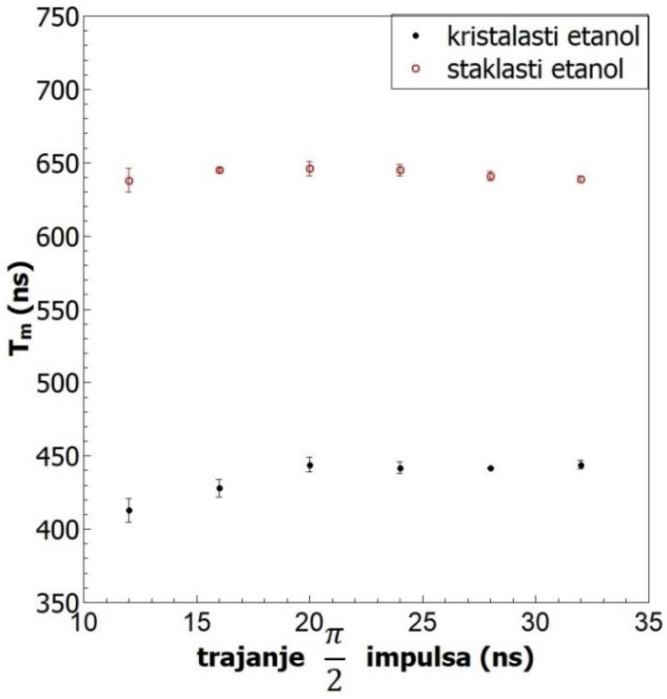
Može se primijetiti da je na nekim od proučavanih koncentracija radikala TEMPO razlika T_m u staklastom prema kristalastom etanolu unutar pogreške mjerenja. Međutim, za koncentraciju radikala TEMPO korištenu u ovom radu, 0.5 mM, koja se smatra optimalnom za izvođenje impulsnih ESR mjerenja, kraće vrijeme T_m u kristalastom etanolu s obzirom na staklasti etanol je neupitno. Valja istaknuti da se na najnižoj koncentraciji nitroksilnog radikala (0.2 mM) pokazalo problematičnim dobivanje mjerljivog signala, dok se na najvišoj koncentraciji (1.1. mM) pojavio problem asignacije kristalastog stanja iz mjerenja maksimalnog hiperfinog cijepanja $2A_{max}$.

Rezultati ovog eksperimenta predstavljaju ključan dokaz da ESR impulsna mjerenja nitroksilnog radikala TEMPO odražavaju svojstva matrice u kojoj se nalazi i ukazuju na važnost hiperfinog međudjelovanja elektrona i jezgre kao ključnog faktora gubitka koherencije spina elektrona. Dolazimo do zaključka da je nuklearna spektralna difuzija najvažniji mehanizam gubitka fazne koherencije spinova elektrona paramagnetskih centara u krutom etanolu. Kako je jednak broj paramagnetskih centara prisutan u staklastom i kristalastom etanolu, opažene razlike između eksperimentalnih podataka proizlaze iz različitih hiperfinih međudjelovanja zbog drugačijeg molekulskog pakiranja nuklearnih spinova u promatranim uzorcima.

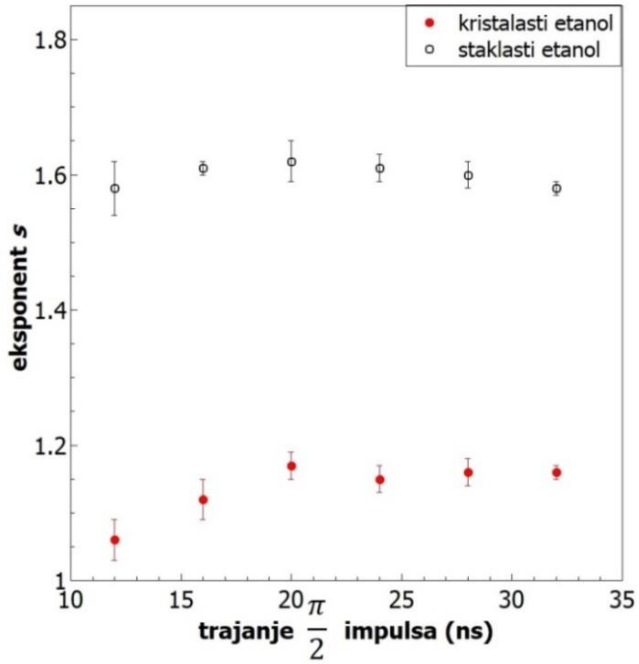
6.1.3 Ovisnost vremena relaksacije fazne memorije o duljini $\pi/2$ impulsa

Dodatno smo provjerili da li duljina primijenjenog $\frac{\pi}{2}$ impulsa utječe na vrijeme relaksacije fazne memorije pri eksperimentu Hahnovog impulsnog slijeda (Slika 6.6). Za primijenjene duljine $\pi/2$ impulsa od $12\ \text{ns}, 16\ \text{ns}, 20\ \text{ns}, 24\ \text{ns}, 28\ \text{ns}$ i $32\ \text{ns}$ vrijeme relaksacije fazne memorije pokazivalo je tek mala odstupanja unutar 5% vrijednosti. Dakle, utvrdili smo da T_m ne ovisi o duljini trajanja $\pi/2$ impulsa što nam potvrđuje da elektronsko spinsko međudjelovanje putem trenutne difuzije ne daje značajan doprinos relaksaciji spinova elektrona u uzorcima etanola. Vrijedno je zamijetiti da su dulja vremena relaksacije fazne memorije i veći eksponent s iz prilagodbe izraza (5.2) određeni u staklastom uzorku etanola s obzirom na kristalasti etanol za sve duljine trajanja primijenjenih impulsa. Ta opažanja sugeriraju da je vrijeme relaksacije fazne memorije osjetljiva eksperimentalna mjera neuređenosti sustava.

a)



b)



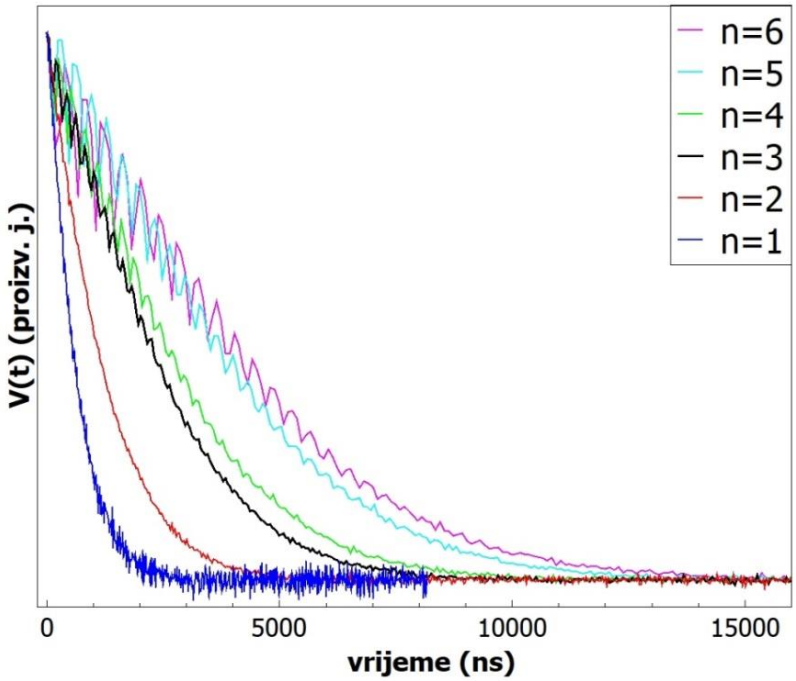
Slika 6.6 Analiza 2P_ESEEM mjerenja pri 40 K za TEMPO ugrađen u staklasti i kristalasti etanol prema relaciji (5.2). (a) Ovisnost vremena relaksacije fazne memorije T_m i (b) eksponenta s o duljini trajanja impulsa $\pi/2$.

6.1.4 CPMG mjerenja

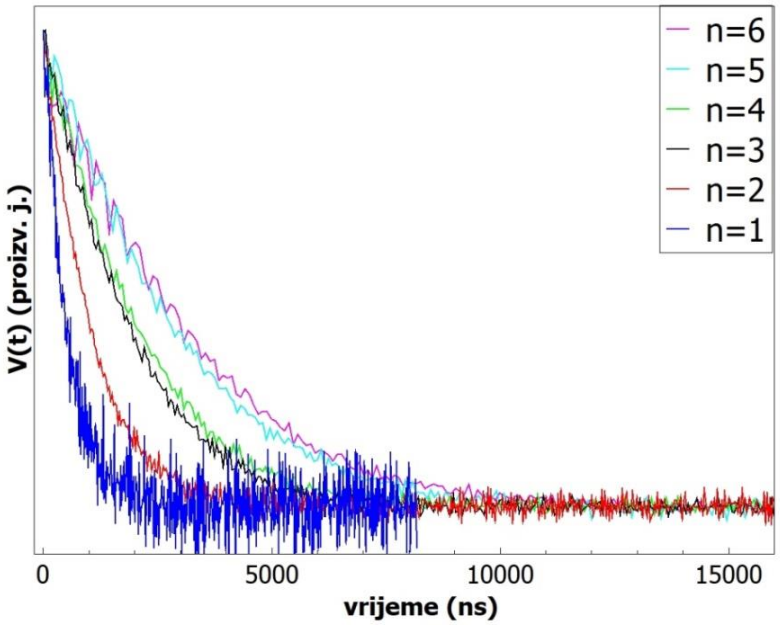
Centralni eksperiment ovog doktorskog rada predstavljaju mjerenja CPMG impulsnog slijeda. Naime, pod pretpostavkom da je hiperfino međudjelovanje glavni mehanizam gubitka fazne koherencije elektronskih spinova, postavlja se pitanje efikasnosti dinamičkog rasprezanja s obzirom na neuređenost promatrane matrice. Primjenom CPMG impulsnog slijeda potiskuje se hiperfino međudjelovanje između spinova elektrona nitroksilnog radikala i spinova protona etanola. Vremenska ovisnost signala spinske jeke prikazana je na slici 6.7. Može se primijetiti da se primjenom više od jednog π impulsa u slijedu produžuje vremensko trajanje signala spinske jeke. Analiza signala snimljenih na temperaturama od 5-40 K (Slika C4 dodatka C) koristeći izraz (5.2) ne pokazuje značajne razlike za temperature od 5 K do 20 K. Ovo opažanje sugerira da se u tom intervalu temperatura ne pojavljuju novi relaksacijski mehanizmi spina elektrona što je u suglasnosti s rezultatima prikazanim na slici C2 dodatka C. Zbog toga se u daljnjem razmatranju usmjeravamo na analizu eksperimentalnih podataka detektiranih pri 20 K koje karakterizira bolji omjer signal/šum u odnosu na npr. 5 K.

Vrijeme relaksacije fazne memorije i eksponent s dobiveni prilagodbom jednadžbe (5.2) na mjerenja CPMG-CT impulsnih sljedova kao funkcije broja primijenjenih π impulsa na temperaturi 20 K za kristalasti i staklasti etanol prikazani su na slici 6.8. Kako primjena većeg broja impulsa vodi na efikasnije potiskivanje utjecaja nuklearne spektralne difuzije, vrijeme relaksacije fazne memorije T_m raste s brojem π impulsa. U eksperimentu s jednim primijenjenim π impulsom, koji odgovara standardnoj Hahnovoj spinskoj jeci, zabilježen je najkraći T_m i to s najvećom pogreškom. Pretpostavljamo da do te velike pogreške dolazi zbog izuzetno dugačkog vremenskog intervala t_1 (Tablica 1.) u odnosu na ostale eksperimente, koji je potreban da bi se u svim CPMG-CT eksperimentima ostvarilo isto vrijeme detekcije ESR signala. U ovom slučaju, $n = 1$, magnetizacija se nepovratno smanjuje uslijed dugotrajnog djelovanja nuklearne spektralne difuzije.

a)

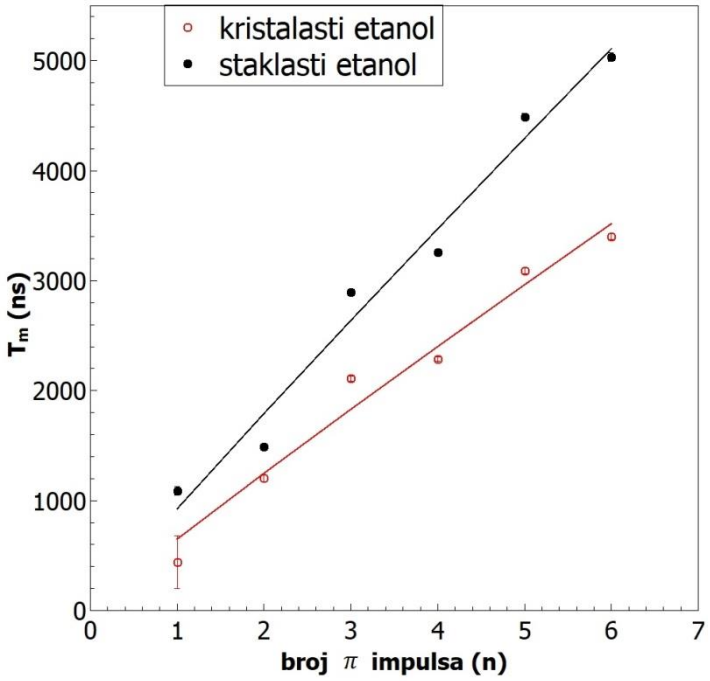


b)

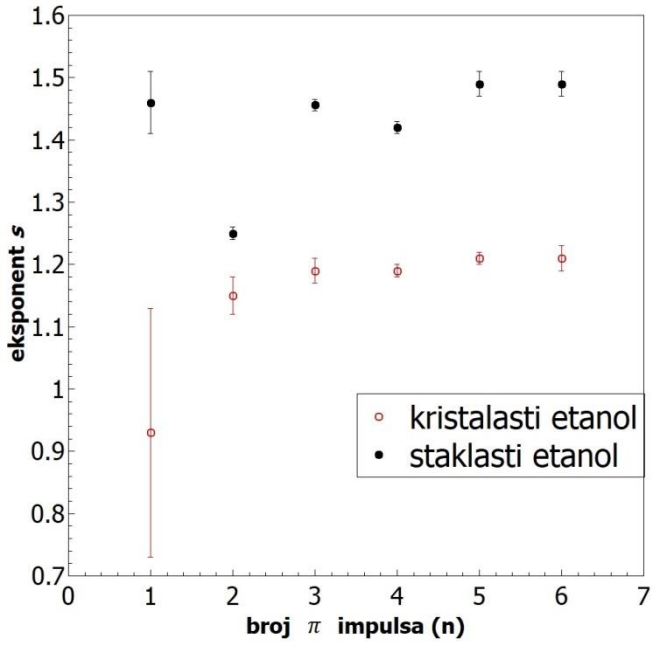


Slika 6.7. Vremenska ovisnost signala elektronske spinske jeke izmjerena CPMG-CT impulsnim slijedom za TEMPO ugrađen u (a) staklasti i (b) kristalasti etanol pri 20 K. Broj primijenjenih π impulsa prema slici 5.10 označen je kao $n = 1, \ldots, 6$

a)



b)



Slika 6.8 a) Vrijeme relaksacije fazne memorije T_m i b) eksponent *s* izmjereni pri 20 K za TEMPO ugrađen u staklasti i kristalasti etanol u ovisnosti o broju π impulsa u CPMG-CT eksperimentu. Primijenjen je izraz (5.2) za modeliranje eksperimentalnih podataka. Linije (crna za staklasti, crvena za kristalasti etanol) predstavljaju najbolju prilagodbu relacije (6.1) na eksperimentalne podatke uz dobivene parametre prikazane u tablici 2.

Općenito se može primijetiti veći eksponent s u vremenskom trnjenju spinske jeke prema izrazu (5.2) za TEMPO u staklastom u usporedbi s kristalastim etanolom (Slika 6.8.b). To povezujemo s različitim tipovima korelacija nuklearnih spinova u dvjema strukturalno različitim matricama etanola [93]. U našim istraživanjima nije opažena varijacija eksponenta u ovisnosti o parnosti broja primijenjenih π impulsa [93].

Provodimo prilagodbu funkcije

$$T_m = An^b \tag{6.1}$$

na eksperimentalne podatke prikazane na slici 6.8.a. Dobiveni parametri prilagodbe potencijske ovisnosti, prikazani u tablici 2, sugeriraju gotovo linearnu ovisnost vremena relaksacije fazne memorije T_m o broju π impulsa u slijedu. Izraženija ovisnost vremena relaksacije fazne memorije o broju primijenjenih impulsa sugerira veći doprinos mehanizma nuklearne spektralne difuzije koja uzrokuje gubitak fazne koherencije spinova elektrona u staklastom u odnosu na kristalasti etanol. Potrebno je istaknuti da je linearna ovisnost T_m o broju π impulsa eksperimentalno uočena datost i nije nužno posljedica teorijskog očekivanja CMPG dinamičkog rasprezanja hiperfinog međudjelovanja. Zbog toga je u izrazu (6.1) eksponent b ostavljen slobodnim. Ovo opažanje kao takvo je prihvaćeno u znanstvenoj zajednici [95]. Zanimljivo je napomenuti da je prestižna ESR grupa iz Švicarske objavila sličnu linearnu ovisnost uz $s > 1$ pola godine kasnije za nitroksid ugrađen u o-terpenil staklu mjerenjima na $0.17\ T_g$ za sličnu koncentraciju nitroksilnog radikala, također bez objašnjenja uočene linearnosti [90]. Ti autori su, slično podacima prikazanim na slici 6.8.a, također dobili dinamičkim rasprezanjem povećanje T_m za faktor cca. 5 u istom rasponu primijenjenih π impulsa. Posljedično, uočena linearnost ostaje predmet daljnjeg istraživanja.

Dakle, CPMG-CT mjerenja dovela su nas do zaključka da je glavni mehanizam relaksacije spinova elektrona radikla TEMPO u etanolu nuklearna spektralna difuzija, a vrijeme relaksacije fazne memorije predstavlja dobru eksperimentalnu mjeru za opis neuređenosti sustava.

Tablica 2. Analiza ovisnosti vremena relaksacije fazne memorije T_m o broju n primijenjenih impulsa u slijedu prema relaciji (6.1) za TEMPO ugrađen u staklasti i kristalasti etanol. Mjerenja su provedena pri 20 K.

uzorci etanola	A (ns)	b
Staklasti	(930 ± 100)	(0.95 ± 0.09)
kristalasti	(650 ± 100)	(0.94 ± 0.10)

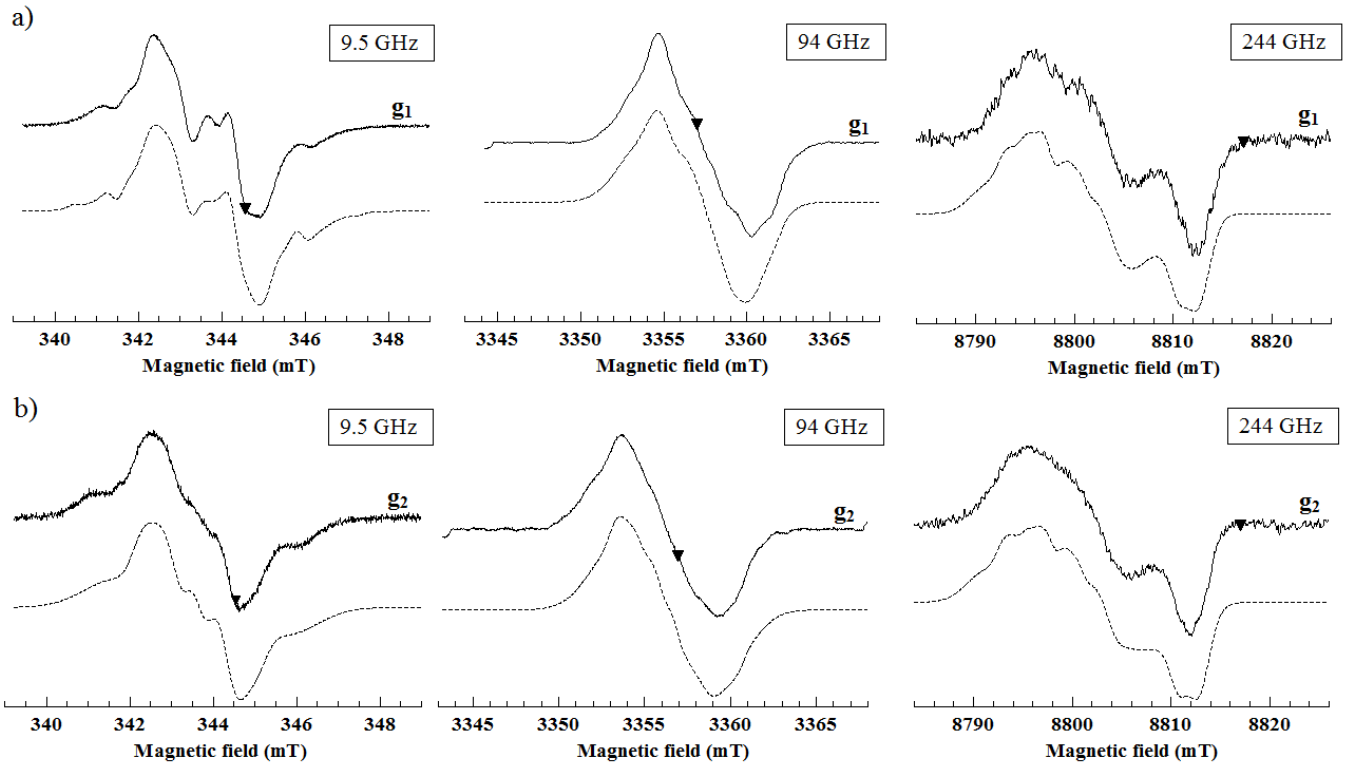
6.2 ESR spektroskopija staklaste i kristalaste trehaloze

Proveli smo također istraživanja kristalastog i staklastog stanja šećera trehaloze. U tim uzorcima paramagnetske centre nismo ugradili kao neke strane paramagnetske molekule već su oni bili inducirani γ-zračenjem kao ionizacijsko oštećenje polaznih molekula trehaloze. Promatrajući CW-ESR spektre staklaste i kristalaste trehaloze, prikazane na slici 5.7, možemo uočiti složenost tih spektara, kao i njihovu veliku različitost s obzirom na stupanj neuređenosti trehaloze. Pitanje je da li je njihova složenost posljedica različite neuređenosti matrice i/ili je uzrokovana induciranjem različitih vrsta radikala u tim uzorcima djelovanjem γ-zračenja. Zbog toga smo simulacijama pokušali asignirati radikale u uzorcima bezvodne trehaloze ozračene dozom od 10 kGy (Slike 6.9 i 6.10).

6.2.1 Asignacija radikala induciranih u bezvodnoj trehalozi

Koristeći CW-ESR spektroskopiju proučavali smo spektralne razlike s obzirom na radikale inducirane γ-zračenjem u kristalastoj (b_1) i staklastoj trehalozi (g_1). Razmatrali smo da li drugačiji stupanj neuređenosti trehaloze utječe na vrstu induciranih radikala. Mjerenja su provedena osim na ESR frekvenciji od 9.5 GHz i na višim ESR frekvencijama (94 GHz i 244 GHz) kako bismo poboljšali rezoluciju anizotropije g-tenzora i time pojednostavili analizu složenih ESR spektara. Proveli smo spektralne simulacije eksperimentalnih podataka računalnim programom EasySpin [99]. Kao prva aproksimacija radikala u šećernoj matrici poslužila nam je objavljena asignacija radikala u sukrozi [100]. Međutim, pretpostavljajući tri tipa radikala sukroze nismo bili u mogućnosti u potpunosti reproducirati eksperimentalne spektre trehaloze. Zbog toga smo uveli u razmatranje i četvrti radikal kako bismo poboljšali slaganje simulacija s eksperimentima.

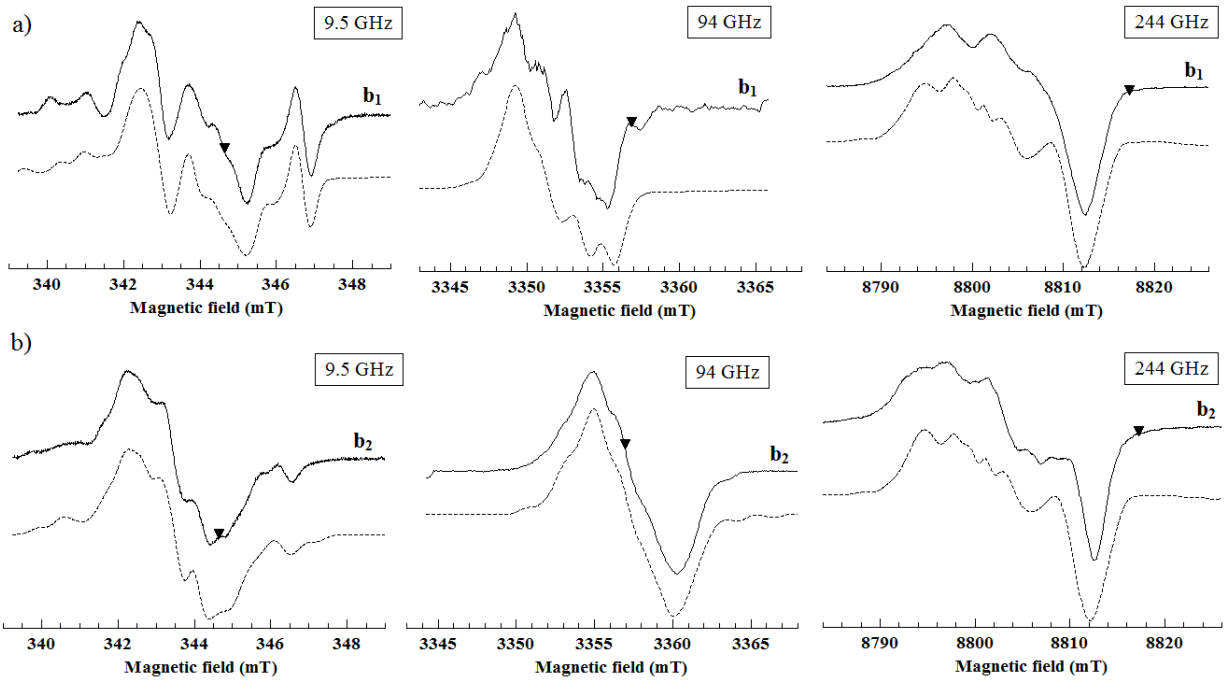
Simulacije eksperimentalnog spektra započeli smo podacima dobivenim pri frekvenciji 244 GHz kako bismo utvrdili komponente g-tenzora. Te vrijednosti fiksirane su za sljedeće korake spektralne dekompozicije pri nižim frekvencijama. Tenzori hiperfinog vezanja procijenjeni su iz spektara izmjerenih na frekvenciji od 9.5 GHz te su daljnjim koracima modificirani pri višim frekvencijama kako bismo uspostavili konzistentan set spektralnih parametara za sve tri promatrane frekvencije [Tablice D1 i D2 u dodatku D]. Dakle, dekompozicija eksperimentalnih spektara reproducirana je za obje matrice trehaloze pretpostavljajući četiri tipa radikala R_1, R_2, R_3 i R_4. Samo jedan od pretpostavljenih radikala, R_2, pokazao se prisutan i u staklastoj i kristalastoj trehalozi.



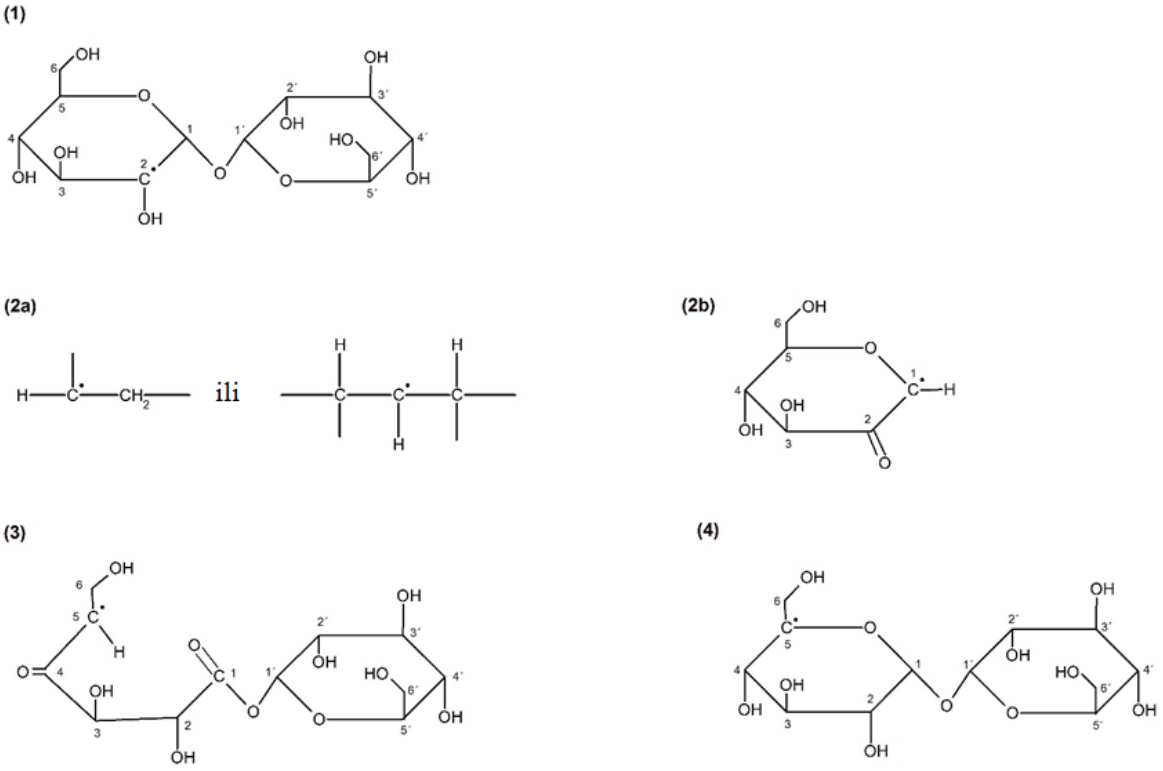
Slika 6.9 Usporedba eksperimentalnih i simuliranih ESR spektara staklastih uzoraka trehaloze g_1 i g_2 ozračenih dozom od 10 kGy pri ESR frekvencijama 9.5 GHz, 94 GHz i 244 GHz i sobnoj temperature [84]. Referentna g-vrijednost $g = 2.00101$ označena je simbolom trokuta. Uzorak g_2, za razliku od uzorka g_1, dodatno je napuštan na $T = 363$ K dva sata.

Kako bismo smanjili broj radikala u uzorcima i time pojednostavili spektralnu analizu, uzorci su termički napuštani na 363 K. Na taj način ESR spektar staklaste trehaloze (g_2) mogao se dobro teorijski reproducirati pretpostavljajući prisutnost samo tri tipa radikala, dok su za kristalastu trehalozu (b_2) bila potrebna četiri tipa radikala. Usporedba eksperimentalnih i simuliranih ESR spektara za kristalaste (b_1 i b_2) i staklaste (g_1 i g_2) uzorke trehaloze, s obzirom na tri eksperimentalne frekvencije (Slike 6.9 i 6.10), upućuje da udio neuređenosti u materijalu utječe na stvaranje vrste i stabilnost radikala induciranih γ-zračenjem.

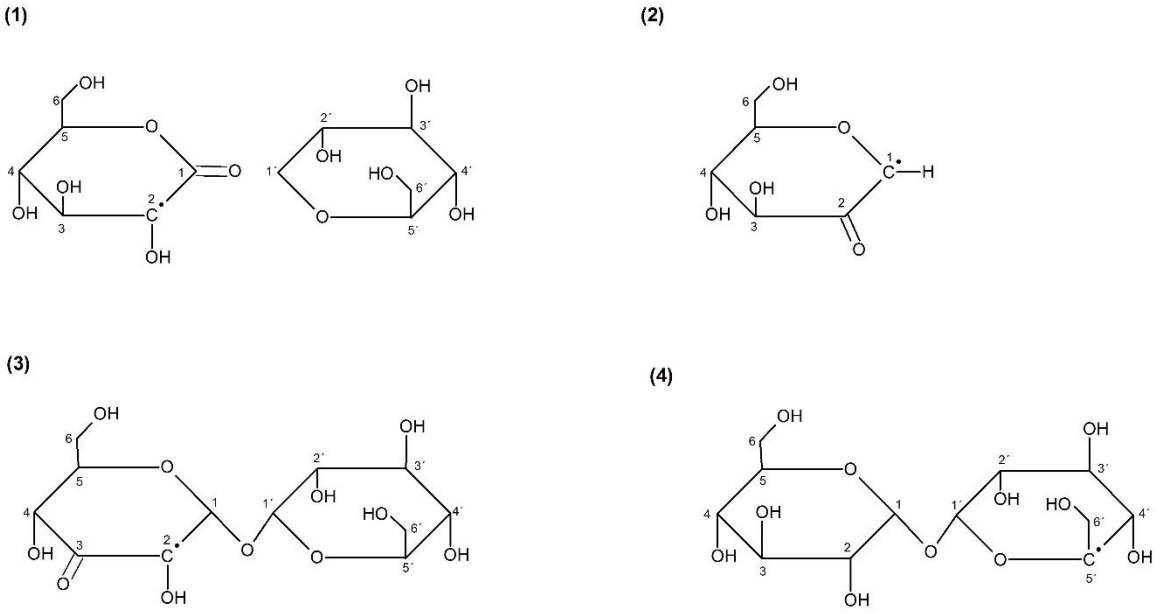
Na temelju dobivenih podataka i pregleda literature, pretpostavljene strukture radikala prikazane su na slikama 6.11 i 6.12 [84]. Ovaj zaključak predstavlja tek početak složenog procesa asignacije radikala u bezvodnoj trehalozi i izvan je opsega ovog doktorskog rada.



Slika 6.10 Usporedba eksperimentalnih i simuliranih ESR spektara kristalastih uzoraka trehaloze b_1 i b_2 ozračenih dozom od 10 kGy pri ESR frekvencijama 9.5 GHZ, 94 GHz i 244 GHz i sobnoj temperaturi [84]. Referentna g-vrijednost $g = 2.00101$ označena je simbolom trokuta. Uzorak b_2, za razliku od uzorka b_1, dodatno je napuštan na $T = 363$ K tijekom 17 sati.



Slika 6.11 Predložene vrste radikala R_1 (1), R_2 (2a ili 2 b), R_3 (3) i R_4 (4) u staklastoj trehalozi (Tablica D1) [84].



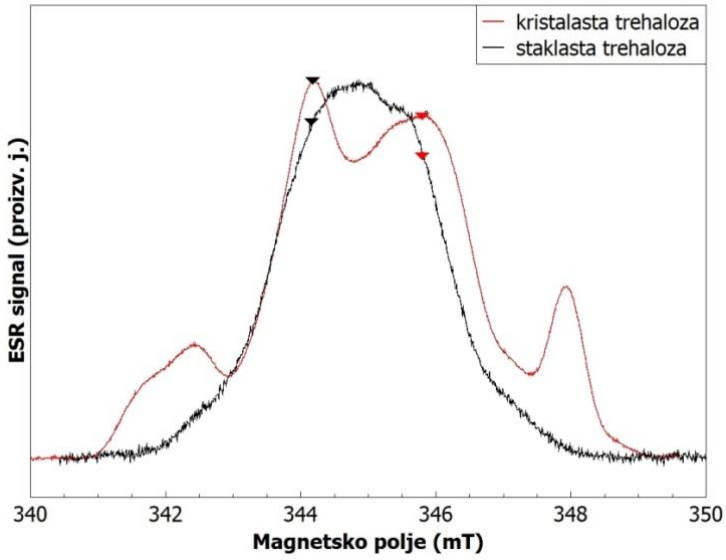
Slika 6.12 Predložene vrste radikala R_1 (1), R_2 (2a ili 2 b), R_3 (3) i R_4 (4) u kristalastoj trehalozi (Tablica D2) [84].

6.2.2 CPMG mjerenja

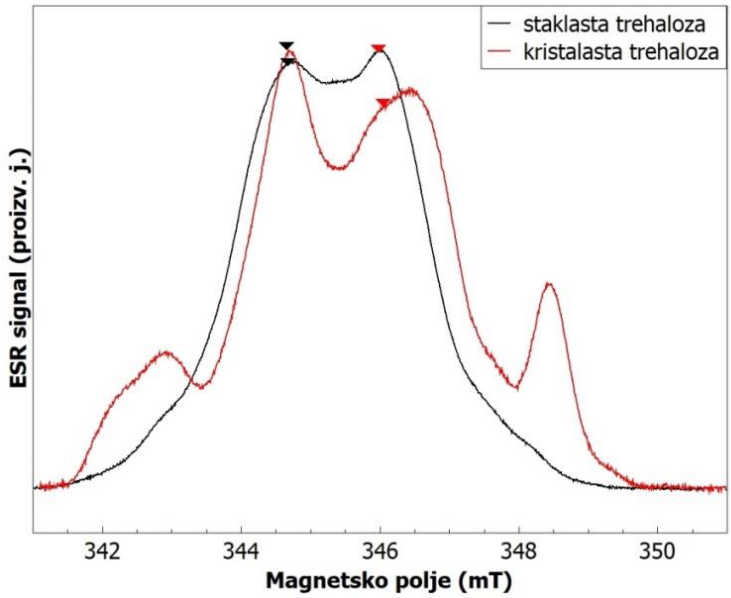
U impulsnim ESR eksperimentima polazimo od FSE eksperimenta (Slika 6.13). Određene su pozicije magnetskog polja koje odgovaraju g-vrijednostima $g = 2.01173$ ($B_L \approx 344.5\ mT$) i $g = 2.00136$ ($B_D \approx 346.1\ mT$) na kojima su mjerena vremena relaksacije fazne memorije induciranih paramagnetskih centara u polimorfima trehaloze. Naime, spektralna pozicija centralnog magnetskog polja pokazala se neprimjerenom za eksperimente Hahnove spinske jeke jer je ustanovljena drastična promjena spektralne linije u ovisnosti o vremenu između primijenjenih impulsa u CPMG impulsnom slijedu. Dodatno, ta pozicija u spektralnoj liniji pokazala se problematičnom također i s obzirom na temperaturnu ovisnost signala elektronske spinske jeke (usporedba slike 6.13 i slike E1 dodatka E).

Za izvođenje CPMG mjerenja od izuzetne je važnosti poznavanje vremena relaksacije T_1 kako bismo ispravno izabrali vrijeme ponavljanja impulsnog slijeda (kriterij „5· T_1“, poglavlje 6.1). U tu svrhu poslužili su nam objavljeni rezultati [10], a sama mjerenja su prikazana na slici E2 dodatka E. Može se primijetiti, da slično poput etanola, staklastu trehalozu karakterizira kraće vrijeme relaksacije T_1 induciranih paramagnetskih centara s obzirom na kristalastu trehalozu, što se objašnjava kao posljedica efikasnije izmjene energije između spinskog sustava i rešetke u staklastoj trehalozi s obzirom na kristalastu. Valja zamijetiti da je općenito vrijeme spin-rešetka relaksacije T_1 za krutu trehalozu izuzetno dugačko u odnosu na kruti etanol. Tako na primjer, dostiže vrijednost reda veličine 1 s na temperaturi od 5 K. To predstavlja veliki eksperimentalni problem jer prelazi mogućnosti eksperimentalnog postava. Sama instrumentacija pri tim mjerenjima ne daje optimalan rezultat, mjerenja su izuzetno dugotrajna te je upitna stabilnost postavljenih mjernih parametara kao i dobiveni rezultati. Uvidom u temperaturnu ovisnost vremena relaksacije fazne memorije u intervalu 20-80 K (Slika E3 u dodatku E), može se uočiti varijacija vrijednosti T_m unutar 20%. S obzirom da temperatura od 20 K predstavlja temperaturu od $0.05 \cdot T_g$ trehaloze, izabiremo ju u radu kao pogodnu temperaturu za daljnja niskotemperaturna eksperimentalna mjerenja.

a)



b)



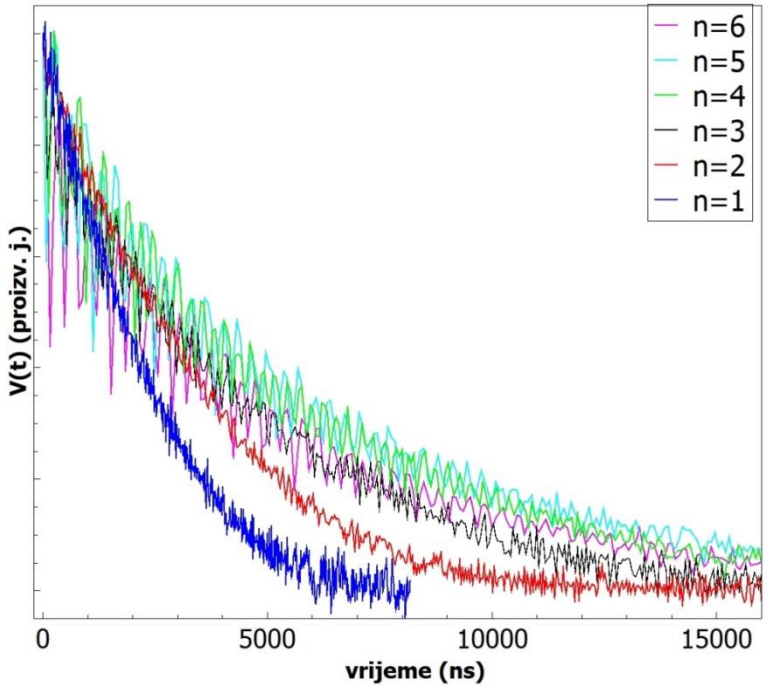
Slika 6.13 Signal elektronske spinske jeke snimljen pri 80 K kao funkcija magnetskog polja, FSE, kristalaste i staklaste trehaloze ozračene dozama od (a) 5 kGy i (b) 10 kGy. Provedena su ESR mjerenja pri frekvenciji od 9.5 GHz. Simbolima su označene pozicije magnetskog polja g-vrijednosti $g = 2.01173, B_L \approx 344.5\, mT$ (crni trokuti) i $g = 2.00136,\ B_D \approx 346.0\, mT$ (crveni trokuti) na kojima su izmjerena vremena relaksacije fazne memorije induciranih paramagnetskih centara u polimorfima trehaloze.

Provodimo CPMG-CT eksperimente na polimorfima trehaloze kako bismo utvrdili utjecaj neuređenosti matrice na vrijeme relaksacije fazne memorije inducranih paramagnetskih radikala. Vremenska ovisnost signala spinske jeke ukazuje na duže vremensko trajanje signala uz primjenu većeg broja π impulsa (Slika 6.14). Interesantno je primijetiti da, neovisno o broju primijenjenih π impulsa, vremenska ovisnost signala spinske jeke paramagnetskih centara induciranih u staklastoj i kristalastoj trehalozi slijedi monoeksponencijalno trnjenje signala u vremenu (Slika F1 dodatka F). Prilagodba izraza 5.2, modela nategnutog eksponenta, na eksperimentalno uočeno trnjenje signala spinske jeke (Tablica 3.) paramagnetskih radikala induciranih u staklastoj i kristalastoj trehalozi ozračenih dozom od 5 i 10 kGy potvrđuje monoeksponencijalno trnjenje signala spinske jeke te opravdanost korištenja izraza 5.1. Dobivena vremena relaksacije fazne memorije u oba polimorfa trehaloze i za obje primijenjene doze zračenja u ovisnosti o broju π impulsa prikazana su na slici 6.15. Interesantno je primijetiti da je trehaloza ozračena dozom od 10 kGy karakterizirana dužim vremenom relaksacije fazne memorije u kristalastom stanju u odnosu na staklasto. Međutim, trehaloza ozračena dozom od 5 kGy pokazuje upravo obratan odnos T_m vrijednosti različitih polimorfa. Naime, staklasta trehaloza ozračena manjom dozom zračenja pokazuje duže vrijeme relaksacije fazne memorije u odnosu na kristalastu, poput slučaja nitroksilnog radikala u etanolu (Slika 6.8.a).

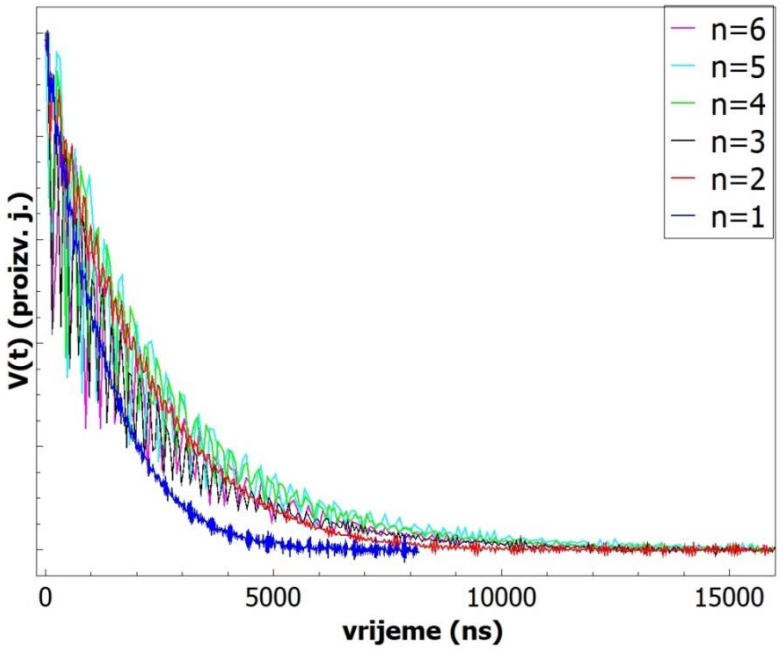
Tablica 3. Eksponent *s* prilagodbe modela nategnutog eksponenta prema izrazu 5.2 na eksperimentalno detektirano trnjenje signala spinske jeke (Slika 6.14) paramagnetskih centara induciranih u staklastoj i kristalastoj trehalozi ozračenih dozama od 5 i 10 kGy za eksperiment CPMG-CT. Mjerenja su provedena pri 20 K.

uzorci trehaloze (doza)	s
staklasti (5 kGy)	(1.1 ± 0.2)
kristalasti (5 kGy)	(1.0 ± 0.2)
staklasti (10 kGy)	(0.9 ± 0.2)
kristalasti (10 kGy)	(1.0 ± 0.2)

a)

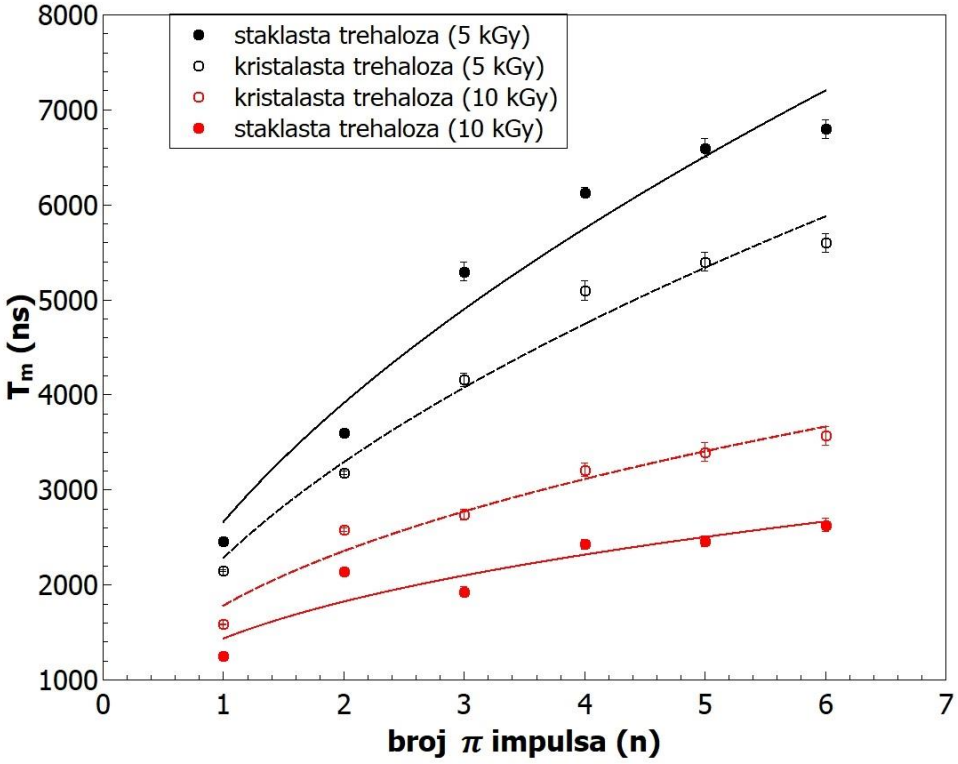


b)



Slika 6.14 Vremenska ovisnost signala elektronske spinske jeke izmjerena pri 20 K CPMG-CT impulsnim slijedom za staklastu trehalozu ozračenu dozom od (a) 5 kGy i (b) 10 kGy. $n = 1, \ldots, 6$ označava broj primijenjenih π impulsa.

Sukladno slici 6.14 dobivamo da vrijeme relaksacije fazne memorije raste s primjenom većeg broja π impulsa za oba polimorfa trehaloze te za obje primijenjene doze zračenja (Slika 6.15). Međutim, ova pojava ne pokazuje linearnu ovisnost o broju n primijenjenih π impulsa u slijedu već općenito potencijsku ovisnost kako je prikazano u tablici 4. Usporedba vremena relaksacije fazne memorije za mjerenja $n = 1$ prema $n = 6$ za staklastu trehalozu pokazuje porast za faktor 3 (manja primijenjena doza), odnosno faktor 2 (veća primijenjena doza). Kristalasta trehaloza slijedi sličan trend (Tablica 4.).



Slika 6.15 Vrijeme relaksacije fazne memorije T_m dobiveno prema izrazu 5.1 za CPMG-CT eksperimente izmjerene pri 20 K za paramagnetske centre inducirane u staklastoj (ispunjeni simboli) i kristalastoj (neispunjeni simboli) trehalozi ozračenim dozama od 5 kGy (crni simboli) i 10 kGy (crveni simboli) u ovisnosti o broju π impulsa n. Eksperimenti su provedeni na poziciji magnetskog polja B_L (Slika 6.13). Linije označavaju prilagodbu izraza 6.1 na prikazane podatke, a dobiveni parametri su u tablici 4.

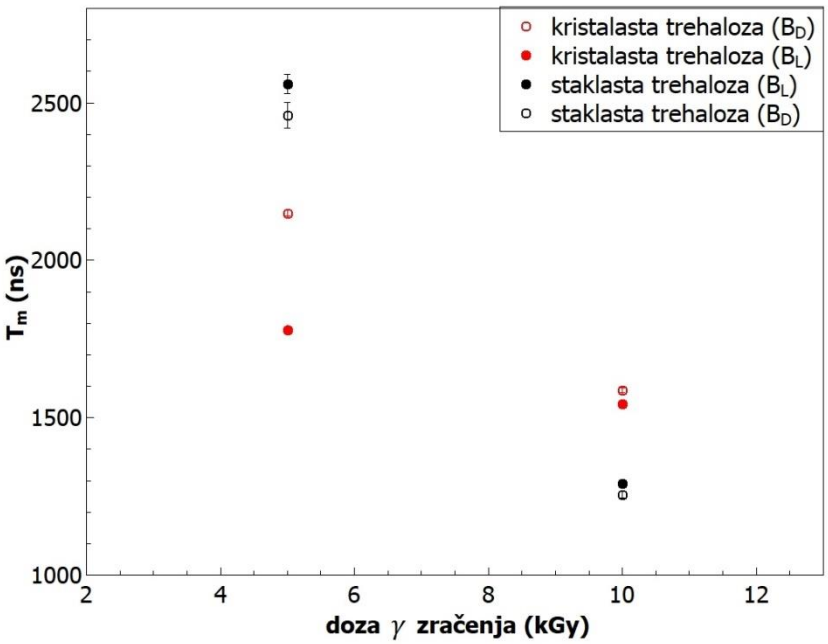
Tablica 4. Analiza ovisnosti vremena relaksacije fazne memorije T_m o broju n primijenjenih impulsa u slijedu prema relaciji (6.1) za paramagnetske centre inducirane u staklastoj i kristalastoj trehalozi ozračenoj dozom od 5 i 10 kGy. Mjerenja su provedena pri 20 K.

uzorci trehaloze (doza)	A (ns)	b
staklasti (5 kGy)	(2700 ± 300)	(0.56 ± 0.07)
kristalasti (5 kGy)	(2300 ± 200)	(0.53 ± 0.05)
staklasti (10 kGy)	(1400 ± 200)	(0.35 ± 0.08)
kristalasti (10 kGy)	(1800 ± 100)	(0.40 ± 0.08)

Dobiveni rezultati sugeriraju da je djelovanje primijenjenog dinamičkog rasprezanja, koje efikasno potiskuje hiperfino međudjelovanje, slabije u usporedbi s rezultatima dobivenim u krutom etanolu. Ovo opažanje sugerira mogućnost da u promatranom sustavu postoji još neki drugi mehanizam relaksacije spinova elektrona osim nuklearne spektralne difuzije koji ne može biti zanemaren u ovoj vrsti uzoraka pri ovim koncentracijama radikala induciranih zračenjem.

6.2.3 Ovisnost vremena relaksacije fazne memorije o dozi γ-zračenja

Kako bismo ispitali koji se relaksacijski mehanizmi spinova elektrona osim nuklearne spektralne difuzije javljaju u staklastoj i kristalastoj trehalozi, promatramo ovisnost vremena relaksacije fazne memorije o primijenjenoj dozi zračenja (Slika 6.16). Opaža se kraće vrijeme relaksacije fazne memorije za uzorke trehaloze ozračene dozom od 10 kGy s obzirom na uzorke trehaloze ozračene dozom od 5 kGy. To možemo shvatiti na način da veća doza zračenja stvara veću koncentraciju radikala u materijalu te zbog njihovog međusobnog međudjelovanja, koje Hahnova spinska jeka ne potiskuje, opažamo kraće vrijeme relaksacije fazne memorije. Može se također opaziti da se odnos vremena relaksacije fazne memorije u ovisnosti o primijenjenoj dozi mijenja za trehalozu u staklastom stanju s obzirom na kristalasto stanje. Specifično, za veću primijenjenu dozu zračenja T_m kristalaste trehaloze je veći od onog u staklastoj, dok se za manju dozu uočava obrnuti odnos.

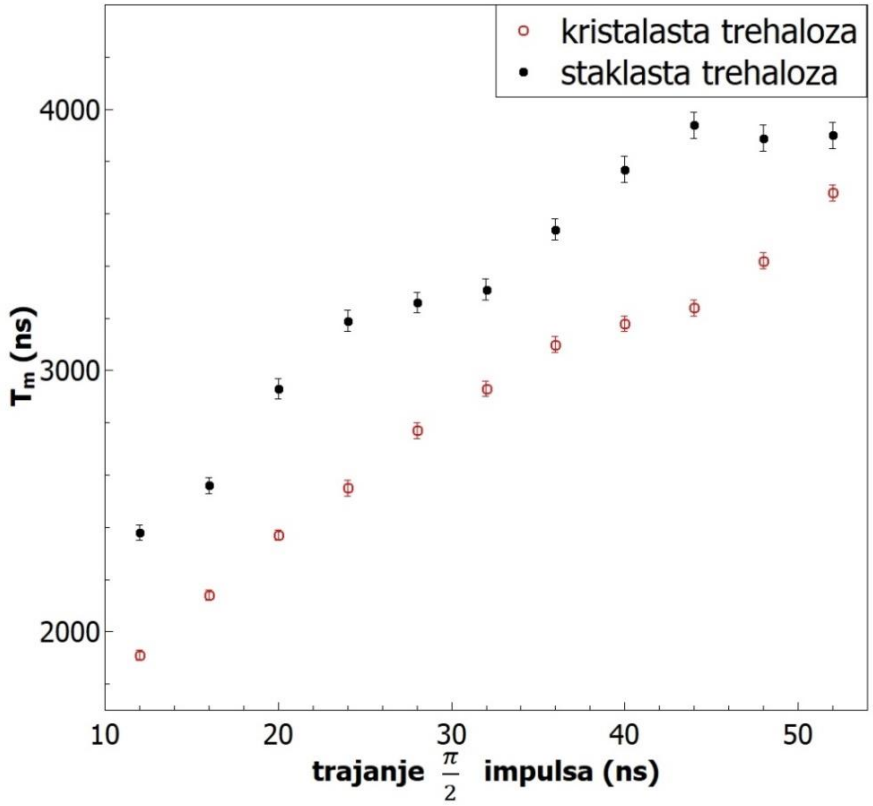


Slika 6.16 Ovisnost o dozi zračenja vremena relaksacije fazne memorije paramagnetskih centara induciranih u staklastoj i kristalastoj trehalozi. Prikazani su podaci za CPMG-CT eksperiment, $n = 1$ (Tablica 1.), pri 20 K. Puni (prazni) simboli označavaju pozicije magnetskog polja $B_L(B_D)$ spektralne linije eksperimenta za provedene eksperimente prema slici 6.13.

6.2.4 Ovisnost vremena relaksacije fazne memorije o duljini $\pi/2$ impulsa

Promatrali smo ovisnost vremena relaksacije fazne memorije paramagnetskih centara induciranih u polimorfima trehaloze o duljini vremenskog trajanja $\frac{\pi}{2}$ impulsa u eksperimentu Hahnove spinske jeke. Na slici 6.17 uočavamo da u staklastoj i kristalastoj trehalozi ozračenoj dozom od 5 kGy vrijeme relaksacije fazne memorije induciranih paramagnetskih centara raste s duljinom vremenskog trajanja $\frac{\pi}{2}$ impulsa. Tako u staklastoj (kristalastoj) trehalozi npr. za $\frac{\pi}{2} = 12$ ns dobivamo vrijednost $T_m = 2380$ ns (1910 ns), a za $\frac{\pi}{2} = 52$ ns vrijednost $T_m = 3900$ ns (3680 ns). Povećanje vremena relaksacije fazne memorije s porastom duljine trajanja impulsa tumači se kao potvrda utjecaja trenutne difuzije [62, 63] uslijed elektronskog dipolarnog međudjelovanja A spinova, kao značajnog relaksacijskog mehanizma u polimorfima trehaloze. Naime, djelovanje različito dugačkog $\frac{\pi}{2}$ impulsa mijenja omjer tzv. A i B spi-

nova (Poglavlje 3.), pri čemu su u ovom eksperimentu B spinovi elektronski spinovi paramagnetskih centara induciranih zračenjem.



Slika 6.17 Ovisnost vremena relaksacije fazne memorije T_m induciranih paramagnetskih centara o duljini vremenskog trajanja $\frac{\pi}{2}$ impulsa u eksperimentu Hahnove spinske jeke. Polimorfi trehaloze ozračeni su dozom 5 kGy, a ESR eksperiment je proveden pri temperaturi od 40 K.

6.2.5 Izračun koncentracije pobuđenih elektronskih spinova

Sukladno činjenici da veća doza zračenja inducira veću koncentraciju paramagnetskih centara u uzorcima trehaloze, odlučili smo procijeniti koncentraciju elektronskih spinova u uzorcima trehaloze pobuđenih mikrovalnim zračenjem [63]. Naime, pri velikim koncentracijama radikala važan postaje doprinos elektron-elektron spinskog dipolarnog međudjelovanja između paramagnetskih centara (trenutna difuzija) koje smo detektirali analizom utjecaja mikrovalnog impulsa na T_m kako je prikazano u prethodnom poglavlju.

Trenutna difuzija osim o duljini primijenjenih impulsa ovisi i o koncentraciji pobuđenih spinova te se brzina relaksacije fazne memorije može izraziti kao [63]

$$\frac{1}{T_{m,i}} \approx A + B \sin^2 \theta_i \tag{6.2}$$

pri čemu A ne ovisi o koncentraciji paramagnetskih centara i može se povezati s NSD, a B s trenutnom difuzijom [63, 101] i dan je izrazom

$$B = \left(\frac{4\pi^2\gamma^2\hbar C}{9\sqrt{3}}\right) = b \cdot C; \qquad b = 8.2 \cdot 10^{-13}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}, \tag{6.3}$$

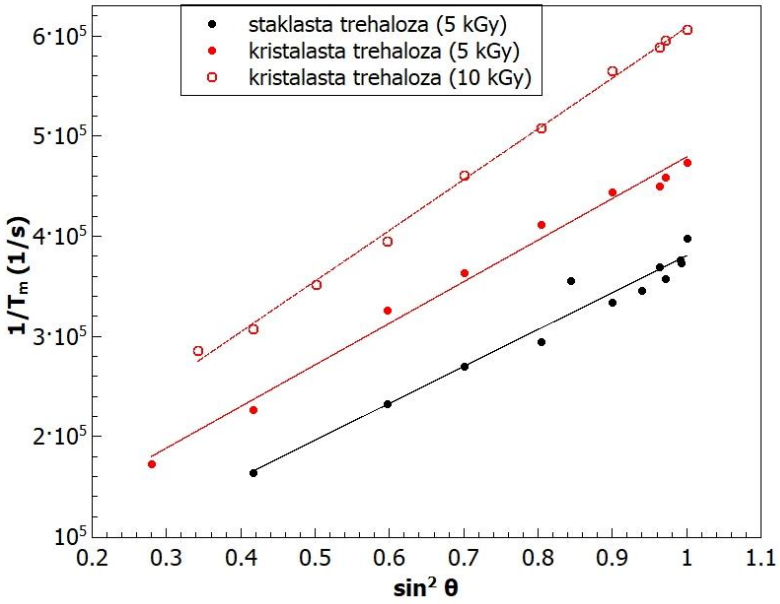
gdje C označava koncentraciju pobuđenih spinova. Pri tome je

$$\theta_i = \gamma B_1 t_{mv,i} \tag{6.4}$$

kut zakreta vektora magnetizacije mikrovalnom pobudom.

Mjerenja se provode na način da se primjenjuju mikrovalni impulsi u eksperimentu Hahnove spinske jeke koji zakreću vektor magnetizacije za različite kutove θ_i. U svakom eksperimentu se odredi $T_{m,i}$ s obzirom na θ_i (Slika 6.18) te se cijeli niz vrijednosti $\theta_i = \theta_1, .. \theta_n$ analizira prilagodbom relacije (6.2) na eksperimentalne podatke iz čega slijedi procjena koncentracije C pobuđenih spinova (Tablica 5.). Za staklastu i kristalastu trehalozu ozračenu dozom od 5 kGy i 10 kGy dobivamo manje vrijednosti parametra A od parametra B, što ukazuje da je doprinos trenutne difuzije veći od doprinosa nuklearne spektralne difuzije relaksaciji spina elektrona [63]. Veća koncentracija elektronskih spinova detektirana je u kristalastoj trehalozi s obzirom na staklastu, što je u skladu s činjenicom da je kristalasto stanje gušće pakirano. Također, može se primijetiti da podaci iz tablice 5. ne slijede linearnu ovisnost broja induciranih spinova elektrona u uzorcima trehaloze o primijenjenoj dozi zračenja.

Valja istaknuti da opisana metoda ne daje egzaktnu ukupnu koncentraciju elektronskih spinova u promatranim uzorcima. Naime, na opisani način dobiva se broj spinova elektrona pobuđen primijenjenim mikrovalnim impulsom koji djeluje samo na dio spektralne linije. Dakle, dobiveni rezultat predstavlja grubu aproksimaciju koncentracije elektronskih spinova u eksperimentu. Procjena ukupnog broja spinova elektrona u uzorku može se dobiti korekcijom rezultata, uzimajući u obzir dio pobuđene spektralne linije s obzirom na cijelu spektralnu liniju [101].



Slika 6.18 Ovisnost brzine relaksacije fazne memorije induciranih paramagnetskih centara o kutu zakreta vektora magnetizacije u staklastoj i kristalastoj trehalozi, ozračenih dozom od 5 kGy i 10 kGy, u eksperimentu Hahnove spinske jeke. Mjerenja su provedena na poziciji magnetskog polja B_D spektralne linije (Slika 6.13) pri temperaturi od 80 K. Linije označavaju linearnu prilagodbu prema relaciji (6.2).

Tablica 5. Analiza brzine relaksacije fazne memorije paramagnetskih centara induciranih u polimorfima trehaloze prema izrazima (6.2-3). Mjerenja T_m provedena su u eksperimentu Hahnove spinske jeke pri 80 K.

Uzorak (doza)	Pozicija mag. polja u ESR spektru	A [s^{-1}]	B [s^{-1}]	Koncentracija [spin/cm^3]
TRE_g (5 kGy)	B_L	$(1.3 \pm 0.9) \cdot 10^4$	$(3.7 \pm 0.2) \cdot 10^5$	$(4.5 \pm 0.3) \cdot 10^{17}$
	B_D	$(6 \pm 4) \cdot 10^4$	$(3.1 \pm 0.2) \cdot 10^5$	$(3.7 \pm 0.2) \cdot 10^{17}$
TRE_β (5 kGy)	B_L	$(5 \pm 1) \cdot 10^4$	$(5.0 \pm 0.2) \cdot 10^5$	$(6.0 \pm 0.4) \cdot 10^{17}$
	B_D	$(6 \pm 1) \cdot 10^4$	$(4.2 \pm 0.2) \cdot 10^5$	$(5.0 \pm 0.4) \cdot 10^{17}$
TRE_β (10 kGy)	B_L	$(8 \pm 1) \cdot 10^4$	$(6.4 \pm 0.2) \cdot 10^5$	$(7.8 \pm 0.4) \cdot 10^{17}$
	B_D	$(1.0 \pm 0.6) \cdot 10^5$	$(5.1 \pm 0.4) \cdot 10^5$	$(6.2 \pm 0.8) \cdot 10^{17}$
TRE_g (10 kGy)	B_L	-	-	$(5.1 \pm 0.3) \cdot 10^{17}$*
	B_D	-	-	$(4.2 \pm 0.3) \cdot 10^{17}$*

* Procjena koncentracije usporedbom integriranih FSE spektralnih linija uzoraka staklaste trehaloze ozračene dozom od 10 kGy uzimajući kao referentan uzorak ozračen dozom 5 kGy.

Također, važno je napomenuti da je u proračunu koncentracije pobuđenih spinova elektrona korišten izraz (6.2) u kojemu je vrijednost koeficijenta *b* dana teorijskim modelom (6.3) [32]. Taj način predstavlja opće prihvaćenu metodu proračuna koncentracije pobuđenih elektronskih spinova [58, 59, 63], iako eksperimentalna opažanja na različitim uzorcima stakla sugeriraju različite vrijednosti koeficijenta *b* [58, 63, 102]. Tako bi primjena eksperimentalno dobivenih koeficijenata *b* za slične staklaste uzorke posljedično dovela do povećanja broja procijenjenih elektronskih spinova u uzorcima trehaloze za faktor 2 [63] ili za faktor 8 [58, 102]. Dakle, uzimajući u obzir nemogućnost pobude cijele spektralne linije mikrovalnim impulsom te diskrepanciju između eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti koeficijenta *b* korištenog u izrazu (6.2), dobiveni rezultati predstavljaju grubu procjenu koncentracije broja elektronskih spinova u uzorcima trehaloze. Potrebno je uzeti u obzir i mogućnost da raspodjela paramagnetskih centara u promatranim uzorcima trehaloze nije homogena jer radikale u tim uzorcima induciramo γ-zračenjem [101].

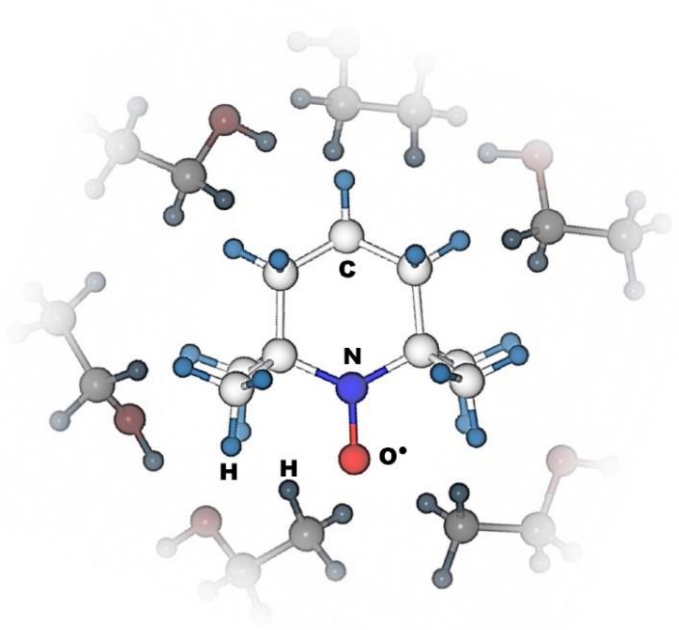
7. RASPRAVA

U ovom radu proučavali smo faznu koherenciju spinova elektrona kako bismo istražili poveznicu spinske dinamike i neuređenosti materijala. Već je samo postojanje ESR signala na niskim temperaturama dokaz da postoji spinska dinamika i npr. na 5 K, koja je odgovorna za postizanje termodinamičke ravnoteže spinskog sustava nakon mikrovalne pobude. U protivnom, sustav bi bio saturiran i ESR signal ne bi postojao. Na temperaturama ispod 40 K libracije molekulskih segmenata i kvantno-mehaničko tuneliranje su dominantni mehanizmi molekulske dinamike odgovorni za relaksaciju spinskog sustava unutar spinskih stupnjeva slobode [43-45]. Naša razmatranja stavili smo u taj kontekst te smo istražili kako drugačiji geometrijski prostor dostupan za tu dinamiku utječe na spinsku dinamiku sustava različite neuređenosti. Dakle, ono što je novo u ovom radu je istraživanje utjecaja dostupne geometrije različito uređenih stanja na efikasnost molekulske dinamike u relaksaciji spinskog sustava u termodinamičku ravnotežu s obzirom na procese gubitka fazne koherencije spinova.

Istraživanje smo proveli na dva modelna sustava stakla, krutom etanolu i trehalozi. Rezultate smo uspoređivali s mjerenjima na kristalastim uzorcima istih materijala. Ti modelni sustavi izabrani su temeljem poznavanja njihovih faznih dijagrama. Zanimalo nas je kako se u niskotemperaturnom području ispod temperature stakliša neuređenost sustava odražava na vrijeme relaksacije fazne memorije. Razlike u vremenima relaksacije fazne memorije između staklastih i kristalastih uzoraka istog materijala nastaju zbog različite spinske dinamike u uzorcima različite neuređenosti. Naime, jezgre u materijalu svojom specifičnom spinskom dinamikom kroz hiperfino međudjelovanje utječu na elektronsku spinsku dinamiku koju detektiramo u eksperimentu. Istraživanja smo mogli provesti za oba tipa uzoraka do temperature od $0.05\ T_g$. Zbog postizanja optimalnog eksperimentalnog postava određivanja gubitka fazne koherencije elektronskih spinova uslijed hiperfinog međudjelovanja, mjerenja za kruti etanol analizirali smo na temperaturi od $0.2\ T_g$, a za primjer bezvodne trehaloze analizu smo proveli na temperaturi od $0.05\ T_g$. Budući da su oba modelna sustava dijamagnetska, morali smo ih paramagnetski obilježiti. S obzirom na specifičnost faznog dijagrama i temperature stakliša ($T_g = 97$ K za etanol, $T_g = 403$ K za trehalozu), koristili smo različite eksperimentalne pristupe, a koji se uobičajeno primjenjuju u ESR spektroskopiji. Stanje staklastog etanola postigli smo naglim hlađenjem kapljevine u kojoj je otopljen nitroksilni radikal TEMPO. Interesantno je primijetiti da termičkim napuštanjem staklastog etanola tijekom ESR eksperimenta postižemo kristalizaciju pri kojoj se paramagnetski centri ne agregiraju, tj.

ostaju integralnim dijelom kristalaste matrice. Ovu pojavnost objašnjavamo specifičnošću faznog dijagrama prema kojem je u hladnoj kristalizaciji translacijska difuzija paramagnetskih centara zanemariva. Ovaj zaključak podupiremo činjenicom da su ESR signali staklaste i kristalaste faze etanola sličnog intenziteta. Također, T_1 relaksacijsko vrijeme za kristalasto stanje je dulje od T_1 za staklo, što dokazuje da nema agregacije paramagnetskih centara.

Nasuprot tome, ovakav pristup paramagnetskog obilježavanja ne možemo primijeniti za uvođenje paramagnetskog centra u bezvodnu trehalozu. Naime, prema faznom dijagramu najprije izrastamo kristalasto stanje trehaloze na visokoj temperaturi nakon čega staklo nastaje naglim hlađenjem njegove taline. Čak kada bi i na toj visokoj temperaturi nitrokislni radikal zadržao paramagnetska svojstva, paramagnetski centri bi pri kristalizaciji bili uklonjeni iz kristalaste rešetke i agregirani. Stoga paramagnetske centre u uzorcima trehaloze induciramo γ-zračenjem. Rendgenskom difrakcijom praha i Ramanovom spektroskopijom dokazali smo staklasto i kristalasto stanje materijala, ujedno smo pokazali da primijenjeno γ-zračenje ne uzrokuje neuređenost u kristalastom uzorku trehaloze [84]. Svaki od primijenjenih načina ugradnje paramagnetskog centra u dijamagnetsku matricu ima svoje prednosti i mane. Ugradnja strane reporterske molekule u promatrani sustav iziskuje odgovore na nekoliko pitanja. Ono na što ne možemo utjecati je sumjerljivost nitroksilnog radikala s molekulom etanola jer je molekula radikala TEMPO veća od molekule etanola (Slika 7.1). Također je bilo potrebno dokazati da informacije koje dobivamo analizom ESR spektara odražavaju svojstva materijala, a ne nitroksilnog radikala. Međutim, prednost ovog pristupa je ugradnja samo jednog tipa paramagnetskog centra te potpuna kontrola koncentracije u promatranim uzorcima. Na taj način moguće je koristiti isti uzorak i u staklastom i kristalastom stanju. Dakle, jedina razlika u mjerenjima ta dva stanja krutog etanola je u različitoj spinskoj dinamici zbog različite distribucije paramagnetskih centara u uzorcima različitog stupnja neuređenosti matrice u koju je TEMPO ugrađen.



Slika 7.1 Skica molekule nitroksilnog radikala TEMPO ($C_9H_{18}NO$) okružene molekulama etanola (CH_3CH_2OH) [103].

Prednost induciranja paramagnetskih centara γ-zračenjem trehaloze eliminira problem sumjerljivosti nastalih radikala s obzirom na molekule matrice. Naime, vrlo mali broj molekula matrice je modificiran ionizirajućim zračenjem u smislu nastajanja radikala izvorne molekule. Međutim, ovaj pristup sadrži neizostavno barem nekoliko problema. Općenito je upitna uniformna raspodjela paramagnetskih centara s obzirom na uniformnost djelovanja γ-zračenja na uzorak. Dodatno, γ-zračenje inducira stvaranje različitih vrsta radikala u uzorcima trehaloze koje je komplicirano nedvosmisleno asignirati. Primjerice, za trehalozu koja sadrži vodu asignacija paramagnetskih vrsta razvijala se kroz deset godina uključujući i teorijske verifikacije eksperimentalno pretpostavljenih paramagnetskih centara te do danas nije zaključena [28, 80, 104]. Stoga, prijedlog mogućih tipova paramagnetskih centara induciranih γ-zračenjem u bezvodnoj trehalozi po prvi puta uopće u okviru ovog doktorskog rada predočen znanstvenoj zajednici mora se smatrati tek inicijatorom daljnjih opsežnih istraživanja [84].

Spinsku dinamiku koja nam posredno daje informacije o molekulskoj dinamici sustava istraživali smo proučavajući gubitak fazne koherencije spinova elektrona uslijed njihovog međudjelovanja sa spinovima jezgara koje tvore promatrani materijal. Pri tome smo koristili razne impulsne tehnike ESR spektroskopije. Primijetili smo da T_m za oba promatrana sustava ne pokazuje značajnu temperaturnu ovisnost ispod 40 K [11, 74] (dodaci C i E). Ovo opažanje direktno upućuje na zanemariv doprinos spin-rešetka relaksacije gubitku fazne koherencije

spinova elektrona [60]. Sva međudjelovanja koja dovode do gubitka fazne koherencije odvijaju se preraspodjelom energije unutar samog spinskog sustava bez fononskog doprinosa, tj. bez prijenosa na rešetku. Taj zaključak dodatno podupiru mjerenja spin-rešetka vremena relaksacije koja su na temperaturama nižim od 20 K izuzetno dugačka (cca. 1 s), čime su nekoliko redova veličine duža od T_m te ih nije potrebno dodatno razmatrati [12, 13, 22, 71]. Općenito se opaža kraći T_m za uzorke etanola s obzirom na uzorke trehaloze čime se potvrđuje efikasnost kvantno-mehaničkog tuneliranja metilnih rotora kao relaksacijskog mehanizma [45]. Naime, molekula trehaloze ne sadrži metilnu grupu, dok je ona sastavni dio molekule etanola kao i nitroksilnog radikala TEMPO.

Gubitak fazne koherencije elektronskih spinova uslijed neuređenosti krutog etanola

ESEEM eksperimentima provedenim na uzorcima etanola dokazali smo da ESR spektroskopijom doista promatramo svojstva materijala u koji je ugrađen nitroksilni radikal TEMPO, a ne svojstva samog radikala. Iz modulacije ESEEM signala dokazali smo da protoni etanola međudjeluju sa spinovima elektrona paramagnetskog centra. U 2P_ESEEM mjerenjima opazili smo razlike u specifičnoj modulaciji signala staklastog s obzirom na kristalasti etanol, a koje ukazuju na razlike u anizotropnom hiperfinom međudjelovanju zbog različite neuređenosti u pakiranju nuklearnih spinova u ta dva kruta stanja etanola. Konačan dokaz tih zaključaka dobiven je iz 3P_ESEEM eksperimenata u kojima smo primijenili izotopnu izmjenu protona deuteronima. Dakle, nepobitno smo dokazali međudjelovanje spina elektrona sa spinovima protona matrice i pokazali da se ESR eksperimentima može proučavati utjecaj neuređenosti materijala na spinsku, odnosno molekulsku dinamiku.

U sljedećem koraku smo eksperimentalno dokazali da ne postoji ovisnost vremena relaksacije fazne memorije o koncentraciji nitroksilnog radikala TEMPO u uzorcima etanola kao niti o duljini trajanja $\pi/2$ impulsa. Tim standardnim metodama [62] dokazali smo da trenutna difuzija ne doprinosi relaksaciji spinova elektrona u oba promatrana uzorka etanola. Da je hiperfino međudjelovanje spinova važno pri relaksaciji spinova elektrona, potvrdili smo mjerenjima izotopno izmijenjenih uzoraka. Neovisno o koncentraciji nitroksilnog radikala TEMPO opazili smo razliku vremena relaksacije T_m između deuteriranog i protoniranog etanola gotovo za faktor 2. Opaženi dulji T_m u deuteriranim u odnosu na protonirane uzorke etanola objašnjavamo manjim magnetskim momentom deuterona uslijed njegove veće mase, što pos-

ljedično dovodi do slabije sprege tih jezgara s okolinom. Kako je jednak broj paramagnetskih centara prisutan u staklastom i kristalastom etanolu, opažene razlike proizlaze iz različitih hiperfinih međudjelovanja zbog drugačijeg molekulskog pakiranja protonskih spinova. Time smo dokazali da je dipolarno međudjelovanje spinova elektrona i jezgara u ovom tipu eksperimenta dominantan relaksacijski mehanizam elektronskih spinova. Smatra se da je na temperaturama ispod 40 K u organskim otapalima, koja sadrže metilne grupe, dominantan mehanizam gubitka fazne koherencije spinova elektrona paramagnetskih centara dinamika hiperfinog međudjelovanja s protonima upravo tih grupa [45]. Pri tome spinska dinamika uključuje kvantno-mehaničko tuneliranje metilnih rotora [45], što je u slučaju uzoraka etanola prihvatljiv relaksacijski mehanizam [45].

CPMG-CT je postavljen kao centralni eksperiment našeg rada jer nam omogućuje uvid u spinsku dinamiku u prisutnosti/eliminaciji hiperfinog međudjelovanja. Taj impulsni slijed predstavlja dokaz utjecaja hiperfinog međudjelovanja. Naime, ako se ovim dinamičkim rasprezanjem produžuje vremensko trajanje signala spinske jeke, to je upravo dokaz efikasnosti potiskivanja hiperfinog međudjelovanja spinova elektrona paramagnetskog centra i spinova jezgara matrice. Detaljna analiza CPMG-CT eksperimenta je provedena na temperaturi od 20 K koja odgovara $0.2\ T_g$. Mjerenja provedena na nižim temperaturama do $0.05\ T_g$ nisu ukazivala na drugačiji gubitak fazne koherencije elektronskih spinova, a omjer signal/šum je bio lošiji.

Primjenom većeg broja π impulsa u CPMG slijedu uočili smo da se vremensko trajanje signala spinske jeke produžuje kao jasan dokaz efikasnog dinamičkog rasprezanja. Opazili smo da je primjenom šest π impulsa u CPMG slijedu vrijeme relaksacije fazne memorije i u staklastom i u kristalastom etanolu poraslo za cca. faktor 5, što se slaže s opažanjima na staklu o-terpenila koja govore o produljenju za faktor 4.4 uz primjenu 5 impulsa u slijedu [62]. Dakle, efikasno potiskivanje hiperfinog međudjelovanja ovim tipom dinamičkog rasprezanja za oba uzorka etanola potvrđuje nuklearnu spektralnu difuziju kao dominantni relaksacijski mehanizam spinova elektrona. Dobiveni parametri prilagodbe potencijske ovisnosti (Tablica 2.) sugeriraju gotovo linearnu ovisnost vremena relaksacije fazne memorije T_m o broju π impulsa u slijedu za oba tipa uzoraka etanola. Potrebno je istaknuti da se linearna ovisnost T_m o broju π impulsa u slijedu eksperimentalno opaža [62, 95]. Međutim, u literaturi se taj fenomen ne komentira već ostaje mogućom temom daljnjih istraživanja.

Ovisnost vremena relaksacije fazne memorije o broju primijenjenih impulsa, izračunata kao

$$\frac{\Delta T_m}{n} = \left(\frac{T_m(n=6) - T_m(n=1)}{6}\right) \tag{7.1}$$

upućuje na veći doprinos mehanizma nuklearne spektralne difuzije u staklastom prema kristalastom uzorku. Naime, dinamičko rasprezanje je 40% (Slika 6.8.a) efikasnije u staklastom prema kristalastom uzorku. Dakle, efikasnije dinamičko rasprezanje u staklastom s obzirom na kristalasti uzorak etanola, upućuje na veći doprinos mehanizma nuklearne spektralne difuzije u gubitku fazne koherencije spinova elektrona u staklastom nego u kristalastom etanolu. Kako je jednak broj paramagnetskih centara prisutan u oba uzorka etanola, opažene razlike između staklastog i kristalastog materijala nastaju zbog različite spinske dinamike u uzorcima različite neuređenosti. Naime, protoni u materijalu svojom specifičnom spinskom dinamikom kroz hiperfino međudjelovanje utječu na elektronsku spinsku dinamiku koju opažamo mjereći vrijeme relaksacije fazne memorije. U uzorcima različite neuređenosti različita spinska dinamika posljedica je različitih steričkih barijera geometrije promatranih sustava. Dakle, NSD kao dinamički spinski fenomen odražava neuređenost promatranog sustava. Dinamičkim rasprezanjem u ESR eksperimentu NSD se može kontrolirati te vrijeme relaksacije fazne memorije postaje dobra eksperimentalna mjera spinske/molekulske dinamike neuređenih sustava.

Opažena nategnuta eksponencijala kao model vremenskog trnjenja signala spinske jeke ($s > 1$, izraz (5.2)) dodatno potvrđuje pretpostavku nuklearne spektralne difuzije kao dominantnog relaksacijskog mehanizma spinova elektrona [59, 62, 91, 93, 95]. Budući da nema podataka u literaturi koji uspoređuju staklasto i kristalasto stanje istog materijala, usporedba se može provesti samo s dostupnim podacima za različita stakla. Nategnuti eksponent za staklasti etanol u CPMG-CT eksperimentima je $s = 1.43 \pm 0.09$ što odgovara intervalu eksponenata $1.0 < s \leq 3.0$ zapaženim za različite uzorke stakala [59, 62, 93]. Interesantno je primijetiti da je u slučaju kristalastog etanola dobiven nategnuti eksponent različit od 1 ($s = 1.15 \pm 0.09$). Postavlja se pitanje kako je to moguće? Jedan od mogućih odgovora je da u našim istraživanjima eksperimente provodimo na polikristalastom uzorku etanola, a ne na monokristalu etanola kao referentnom sustavu. Prema navodima u literaturi, čak i u monokristalu moguća je pojavnost neuređenosti [105].

Činjenicu da je zabilježen veći nategnuti eksponent u staklastom s obzirom u kristalasti etanol povezujemo s većom neuređenošću takvih sustava s obzirom na kristalaste [95]. Naime, prema novijim teorijskim razmatranjima neuređenost promatranog materijala može se proučavati kroz različitu korelaciju dinamičkih stupnjeva slobode nuklearnih spinova opisanih međudjelovanjem mnoštva tijela [94, 106, 107]. Ti teorijski pristupi se još uvijek razvijaju i u konačnici bi morali rezultirati interpretacijom nategnutog eksponenta s obzirom na broj nuklearnih spinova u klasteru (2, 3, 4…) koji međudjeluje s elektronskim spinom, a kojeg promatramo u ESR eksperimentu. Kako to efektivno lokalno magnetsko polje nuklearnih spinova putem hiperfinog međudjelovanja djeluje na elektronske spinove ovisi o specifičnosti klastera nuklearnih spinova [94]. Također, taj fenomen bi se mogao eksperimentalno uočiti kroz ovisnost dinamičkog rasprezanja o parnosti broja primijenjenih impulsa u CPMG-CT eksperimentu [93]. S obzirom da u našim eksperimentima nismo opazili ovisnost nategnutog eksponenta o parnosti primijenjenog broja impulsa u CPMG-CT eksperimentu, moguće je da je u polikristalastim i staklastim uzorcima etanola korelacija dinamike nuklearnih spinova u klasterima, koja posredno odražava molekulsku dinamiku materijala, složenija od teorijskih predviđanja [92, 93, 95].

Gubitak fazne koherencije elektronskih spinova uslijed neuređenosti bezvodne trehaloze

Slično istraživanje spinske dinamike kao za kruti etanol proveli smo za polimorfe bezvodne trehaloze. Trehalozu smo proučavali kao atraktivan uzorak zbog visokog staklišta te njezinog biološkog značaja, ali ona i dalje ostaje kompleksan sustav za proučavanje baš zbog načina induciranja radikala i broja njihovih vrsta. Upravo zbog toga smo pokušali asignirati inducirane radikale u uzorcima trehaloze. Mjerenja su provedena uz ESR frekvenciju od 9.5 GHz, također i na višim frekvencijama (94 GHz i 244 GHz) kako bismo poboljšali rezoluciju *g*-tenzora i time eventualno uspjeli razlučiti paramagnetske centre u složenim ESR spektrima. Da bi pojednostavili ESR spektre uzoraka trehaloze, termički smo ih napuštali na temperaturi od 363 K pokušavajući dokinuti neki od paramagnetskih centara. U tome nismo u potpunosti uspjeli te stoga trehaloza i dalje sa stanovišta ESR spektroskopije predstavlja kompleksan sustav. Također smo razmatrali da li stupanj neuređenosti trehaloze utječe na vrstu induciranih radikala. Ustanovili smo da neuređenost materijala utječe na stvaranje specifičnog tipa i stabilnosti radikala induciranih zračenjem, a što je tek prvi korak za daljnja istraživanja eksperimentalnih i teorijskih pristupa njihove asignacije. Budući da smo neosporno utvrdili da je

više od jedne vrste paramagnetskih centara inducirano u materijalu, pokazali smo da mjerenja gubitka fazne koherencije spinova elektrona ovise o poziciji mikrovalne pobude u spektralnoj liniji, što je izuzetno važno u interpretaciji rezultata.

U CPMG mjerenjima staklaste i kristalaste trehaloze provedenim pri $0.05\,T_g$ uočili smo produljenje vremenskog trajanja signala spinske jeke primjenom većeg broja π impulsa u impulsnom slijedu. Najbolju prilagodbu vremenskog opadanja signala spinske jeke paramagnetskih centara induciranih γ-zračenjem postigli smo monoeksponencijalnom funkcijom (Tablica 3., dodatak F, slika F1) što nije slučaj za uzorke etanola (dodatak B, slika B1). Moguće objašnjenje je u prisutnosti više vrsta induciranih paramagnetskih centara s približno jednakim g-faktorom ($g\approx2$). U uzorcima koji sadrže više vrsta paramagnetskih centara moguće je da preklapanje doprinosa spinske dinamike pojedinih vrsta uzrokuje usrednjeni efektivni eksponent koji se ne može pripisati konkretno samo jednoj vrsti paramagnetskih centara nego njihovom ukupnom doprinosu. Zanimljivo je istaknuti da se fenomen monoeksponencijalnog opadanja signala spinske jeke navodi i kada je trenutna difuzija nezanemariv relaksacijski mehanizam spinova elektrona [59, 63, 91], a što ćemo kasnije detaljnije raspraviti.

Nadalje, u CPMG-CT mjerenjima, slično uzorcima etanola, opazili smo da vremena relaksacije fazne memorije T_m ovise o broju primijenjenih π impulsa u slijedu. Međutim, za razliku od etanola u uzorcima trehaloze izostaje linearnost vremena relaksacije fazne memorije o broju impulsa u slijedu (Slika 6.14). Naime, uočeno je da se porast vremena relaksacije fazne memorije s brojem impulsa u slijedu saturira. Primijenjeno dinamičko rasprezanje, koje efikasno potiskuje hiperfino međudjelovanje, nije dovoljno jer postoji dodatni mehanizam relaksacije elektronskih spinova koji nije dinamički raspregnut. Uočeno je da vrijeme relaksacije fazne memorije bitno ovisi o dozi zračenja. Naime, vrijeme relaksacije fazne memorije u kristalastoj trehalozi ozračenoj dozom od 10 kGy je veće od onog u staklastoj, dok je za manju primijenjenu dozu primijećen obrnuti odnos sukladan opažanjima na etanolu. Navedena opažanja ukazuju na doprinos još nekog relaksacijskog mehanizma spinova elektrona osim nuklearne spektralne difuzije.

Ovu pojavu razjasnili smo promatranjem ovisnosti vremena relaksacije fazne memorije o duljini trajanja $\frac{\pi}{2}$ impulsa u eksperimentu Hahnove spinske jeke. Opažena ovisnost sugerira doprinos trenutne difuzije [62, 63] pri relaksaciji spinova elektrona u uzorcima trehaloze uz mehanizam nuklearne spektralne difuzije kojeg CPMG impulsni slijed efikasno dinamički

raspreže. Doprinos trenutne difuzije, kao jedan od relaksacijskih mehanizama spinova elektrona, posljedica je nezanemarivog doprinos elektronskog dipolarnog međudjelovanja. Potvrda tog zapažanja slijedi iz procjene koncentracije elektronskih spinova u uzorcima trehaloze. Dobivene vrijednosti koncentracije od $3.7 - 7.8 \cdot 10^{17}$ spinova/cm^3 (Tablica 5.) potvrđuju nezanemariv doprinos tog međudjelovanja spinova elektrona u uzorcima trehaloze jer se u literaturi navode koncentracije od 10^{18} spinova/cm^3 za koje je doprinos trenutne difuzije dominantan mehanizam relaksacije spinova elektrona [63, 101]. Veći doprinos trenutne difuzije naspram doprinosa nuklearne spektralne difuzije (koeficijenti B i A u tablici 5.), dobiven korištenjem izraza (6.2), se u znanstvenoj zajednici smatra nepobitnim dokazom nezanemarivog doprinosa trenutne difuzije relaksaciji spinova elektrona [59, 63, 101].

Moramo napomenuti da nam korištena metoda procjene koncentracije paramagnetskih centara induciranih zračenjem daje broj elektronskih spinova pobuđen primijenjenim mikrovalnim impulsom, a ne općenito koncentraciju paramagnetskih centara u uzorku. Kako primjenom mikrovalne pobude ne uspijevamo pobuditi cijelu spektralnu liniju, ne možemo niti točno odrediti kolika je ukupna koncentracija elektronskih spinova u uzorcima. Duljina trajanja primijenjenih impulsa, tj. širina mikrovalne pobude u frekventnoj domeni, određuje koji udio spinova elektrona će se pobuditi u viša energetska stanja dok ostali elektronski spinovi ostaju nepobuđeni. Zbog nemogućnosti pobude cijele spektralne linije te prisutnosti različitih vrsta paramagnetskih centara u uzorcima, broj pobuđenih spinova elektrona ovisit će o poziciji u FSE spektru koju pobuđujemo primijenjenim mikrovalnim impulsima [59, 63, 101] te će se to odraziti u detektiranim vremenima relaksacije fazne memorije. Isto tako valja istaknuti da se paramagnetski centri u trehalozi induciraju γ-zračenjem, što ostavlja otvorenim pitanje njihove uniformnosti i homogenosti distribucije u uzorcima, kao i utjecaja granuliranosti uzoraka (staklo/polikristal) na samu apsorpciju zračenja. Naime, pokazano je da se ESR signal induciran γ-zračenjem smanjuje povećanjem veličine granula praškastog šećera [108]. Sukladno tome, ne mora se nužno opaziti linearna ovisnost broja induciranih spinova elektrona o primijenjenoj dozi zračenja. U našim mjerenjima primjenom dvostruko veće doze zračenja trehaloze nismo dobili dvostruko veću koncentraciju radikala paramagnetskih centara. Štoviše, u našim eksperimentima primijetili smo pojavu saturacije povećanja koncentracije induciranih paramagnetskih centara s primijenjenom dozom zračenja. U literaturi se takvo odstupanje od linearne ovisnosti ispituje u ovisnosti o specifičnom promatranom materijalu. Tako se navodi da u uzorcima bezvodne trehaloze saturacija nastupa tek za doze zračenja veće od 10 kGy [82], ali je opaženo da se za uzorke trehaloze dihidrata saturacija pojavljuje već za doze

veće od 4 kGy [109]. Za nešto drugačije uzorke, npr. amonijev tartarat, opaža se linearnost povećanja koncentracije induciranih paramagnetskih centara o primijenjenoj dozi zračenja do 5 kGy jer su do te doze efekti rekombinacije i saturacije radikala zanemarivi [101]. Za niže doze zračenja primjećuje se rast lokalne koncentracije spinova elektrona, što upućuje na stvaranje klastera radikala u uzorcima, tj. njihovu neuniformnu raspodjelu [101]. Opažanja te vrste materijala [101] konzistentna su s našim opažanjem da povećanje koncentracije pobuđenih spinova nije popraćeno linearnim smanjenjem vremena relaksacije fazne memorije. Linearna ovisnost bi se pojavila samo u slučaju da je trenutna difuzija dominantan doprinos relaksaciji spinova elektrona [63, 101]. Međutim, u našim eksperimentima uz trenutnu difuziju i nuklearna spektralna difuzija predstavlja bitan relaksacijski mehanizam spinova elektrona. Dakle, naša opažanja sugeriraju da se doprinos trenutne difuzije s obzirom na doprinos nuklearne spektralne difuzije relaksaciji spinova elektrona ne smije zanemariti. Potrebno je naglasiti da doprinos trenutne difuzije onemogućuje direktan zaključak o utjecaju sustava na spinsku dinamiku jer interferira s utjecajem nuklearne spektralne difuzije u gubitku fazne koherencije elektronskih spinova koju detektiramo dinamičkim rasprezanjem u CPMG-CT eksperimentima. U tom slučaju potrebno je provesti mjerenja na uzorcima manje koncentracije paramagnetskih centara, tj. ozračenih manjom doza γ-zračenja.

U konačnici možemo zaključiti da kada je nuklearna spektralna difuzija dominantan relaksacijski mehanizam elektronskih spinova, njezinim efikasnim dinamičkim rasprezanjem dobivamo pouzdanu informaciju o neuređenosti sustava te posljedično utjecaj na spinsku/molekulsku dinamiku. Naime, spinska dinamika nuklearnih spinova odražava molekulsku dinamiku protonske matrice kao gradbenog elementa materijala kojeg promatramo, a stupanj neuređenosti materijala direktno se reflektira u svojstvima hiperfinog međudjelovanja. Izborom dinamičkog rasprezanja koje eliminira hiperfino međudjelovanje dipolarnog tipa između elektronskih i nuklearnih spinova dokazali smo različitu spinsku dinamiku kristalastog i staklastog stanja materijala. Naime, pokazano je da je utjecaj NSD veći u staklastoj nego u kristalastoj matrici pri temperaturi od 20 K. U slučaju prisutnosti drugih relaksacijskih mehanizama, poput trenutne difuzije, odgovor o tipu neuređenosti promatranog materijala ne slijedi direktno iz rezultata eksperimenta dinamičkog rasprezanja hiperfinog međudjelovanja. U tom slučaju potrebno je:

a) razviti drugačija dinamička rasprezanja, poput rasprezanja dipolarnog međudjelovanja između elektronskih spinova,
b) naprosto smanjiti koncentraciju elektronskih spinova.

Dakle, izborom predstavljenih eksperimentalnih modela pokazali smo tipične primjere utjecaja nuklearne spektralne i trenutne difuzije na relaksaciju elektronskih spinova u materijalima različite neuređenosti. Možemo pretpostaviti da bismo u slučaju materijala nepoznate uređenosti mogli razlučiti doprinose ta dva mehanizma s obzirom na različite rezultate dinamičkog rasprezanja te ovisnosti vremena relaksacije fazne memorije paramagnetskih centara o duljini primijenjenih π impulsa. S obzirom da smo pokazali da ESR spektroskopija može jasno razlučiti uzorke materijala različite uređenosti s obzirom na prethodno navedene mehanizme, postavljamo hipotezu da bi daljnjim razvojem ovakvog pristupa u konačnici bilo moguće odrediti nepoznati stupanj neuređenosti materijala ako prethodno postoje podaci za kristalasto stanje. U tom slučaju očekivali bismo to veći utjecaj mehanizma nuklearne spektralne difuzije, tj. odstupanje od parametara za kristalasto stanje npr. vremena relaksacije fazne memorije, što je veća neuređenost materijala. Na ovaj način moglo bi se dalje proučavati molekulsku dinamiku kao funkciju steričkih barijera dinamike elektronskog spinskog sustava ugrađenih paramagnetskih centara.

8. ZAKLJUČAK

U ovom radu promatrali smo molekulsku dinamiku u staklima na niskim temperaturama putem spinske dinamike metodom ESR spektroskopije. Istraživanje smo proveli na dva modelna sustava stakla, krutom etanolu i bezvodnoj trehalozi, pri temperaturama $T \leq 0.2T_g$. Kako za dinamička svojstva stakala na niskim temperaturama ne postoji usuglašeni teorijski opis, željeli smo istražiti eksperimentalne mogućnosti opisa neuređenosti stakala s obzirom na spin-spin međudjelovanje u okviru ESR spektroskopije. S obzirom na specifičnost eksperimentalnog pristupa, koji zahtijeva postojanje paramagnetskog centra u promatranom materijalu, prednost izabrane metode je u proučavanju sustava na lokalnoj razini, a ne usrednjavanjem promatranog svojstva po cijelom materijalu. Proučavali smo hiperfino međudjelovanje spina elektrona paramagnetskog centra i spinova protona materijala u staklastom, odnosno kristalastom stanju. Pri tome se utjecaj dinamike spinova jezgara na spin elektrona detektirao kao gubitak fazne koherencije elektronskih spinova. Proces je karakteriziran vremenom relaksacije fazne memorije spinova elektrona kao aproksimacije spin-spin relaksacijskog vremena. Eksperimenti su dizajnirani tako da dokazuju utjecaj nuklearne spektralne difuzije na preraspodjelu energije unutar spinskog sustava tijekom povratka u termodinamičku ravnotežu nakon pobude u više energetske razine. U oba modelna sustava pokazano je kako nuklearna spektralna difuzija, ako nije zasjenjena nekim drugim relaksacijskim mehanizmima spinova elektrona, može poslužiti kao fenomen čijim dinamičkim rasprezanjem dobivamo dobru mjeru za opis neuređenosti sustava/matrice u kojoj je ugrađen paramagnetski centar. Različita vremena relaksacije fazne memorije sugeriraju različitu spinsku dinamiku u staklastom i kristalastom stanju istog materijala što je direktna posljedica različitog stupnja neuređenosti tih stanja.

Utvrđeno je da je u staklastom stanju etanola, kao sustavu kojeg karakterizira neuređenost upravo zbog načina dobivanja tog stanja, veći doprinos nuklearne spektralne difuzije gubitku fazne koherencije elektronskih spinova u odnosu na kristalasti etanol. Međutim, u modelnom sustavu trehaloze utvrđeno je da zaključak nije jednoznačan. Utjecaj neuređenosti na spinsku dinamiku ne može se direktno evaluirati iz ESR eksperimenta jer je dokazano da osim hiperfinog međudjelovanja postoji još i dipolano međudjelovanje elektronskih spinova uslijed velike koncentracije paramagnetskih centara. U tom slučaju za ispravan zaključak o utjecaju neuređenosti sustava na spinsku dinamiku s obzirom na utjecaj nuklearne spektralne difuzije u gubitku fazne koherencije elektronskih spinova bilo je potrebno provesti dodatna ESR

mjerenja. Naime, bilo je potrebno razumjeti ovisnost relaksacijskog vremena fazne memorije o koncentraciji spinova elektrona te smanjiti koncentraciju paramagnetskih centara kako bi se utjecaj neuređenosti sustava na spinsku dinamiku mogao ispravno diskutirati.

U ovom radu ostvaren je sljedeći izvorni znanstveni doprinos:

- Gubitak fazne koherencije elektronskih spinova po prvi puta je istraživan u staklu i polikristalu istog materijala (modelni sustavi krutog etanola i bezvodne trehaloze);

- Utjecaj nuklearne spektralne difuzije na spinsku dinamiku sustava po prvi puta je istraživan dinamičkim rasprezanjem hiperfinog međudjelovanja elektronskih spinova i spinova jezgara u staklastoj matrici;

- U dva modelna sustava, koji se razlikuju po tipovima paramagnetskih centara koje sadrže, dokazano je da nuklearna spektralna difuzija predstavlja fenomen koji možemo kontrolirati dinamičkim rasprezanjem i pri tome dobiti eksperimentalnu mjeru za opis neuređenosti sustava koje promatramo kroz različitu spinsku/molekulsku dinamiku u staklu i kristalu.

Poznavanje dinamičkih svojstava nuklearnih spinova, koja detektiramo putem hiperfinog međudjelovanja, direktno odražavaju dinamička svojstva promatranog materijala čime se dopunjuje poznavanje molekulske dinamike dostupne iz proučavanja spin-rešetka relaksacije. Očekujemo da će naša eksperimentalna opažanja poslužiti kao osnova za razvoj modela nuklearnog dipolarnog međudjelovanja koje utječe na elektronske spinove putem hiperfinog međudjelovanja kako bi se u konačnici mogla objasniti anomalna molekulska dinamika (višak vibracijske gustoće stanja tj. bozonski vršak) u staklima s obzirom na Debyeovu teoriju.

Za daljnja razmatranja, kako bismo dobili kompletnu sliku, osim hiperfinog međudjelovanja i elektronskog dipolarnog međudjelovanja trebalo bi uzeti u obzir utjecaj nuklearnog dipolarnog međudjelovanja, tj. kako dinamika spregnutih nuklearnih spinova utječe na efektivno lokalno magnetsko polje koje djeluje na elektronski spin. Specifično, potrebno je razviti formalizam opisa na koji način jezgre međusobno međudjeluju što prelazi okvire ovog doktorskog rada. Dakle, specifičnost nuklearnog rezervoara (staklastog/ kristalastog materijala) dana je dipolarnim međudjelovanjem spinova protona te načinom kako takvi nuklearni klasteri spinova (dva, tri, itd.) protona ulaze u hiperfino međudjelovanje sa spinom elektrona [92]. Naši eksperimenti predstavljaju eksperimentalnu osnovu za daljnja

teorijska razmatranja takovih modela molekulske dinamike u neuređenom materijalu sa stanovišta gubitka fazne koherencije elektronskih spinova.

Naime, razvoj modela nuklearnog spinskog međudjelovanja u slici nuklearnih klastera spinova koji međudjeluju [93, 94] upućuje na relevantnost modela tzv. mekog potencijala (eng. soft potential model) [47, 110, 111] u odnosu na ostale teorijske modele koji objašnjavaju fenomen bozonskog vrška. Naime, taj model pretpostavlja postojanje mekih lokaliziranih modova efektivne mase u amorfnim krutinama, što bi se moglo povezati s različitim tipovima klastera nuklearnih spinova koji putem hiperfinog međudjelovanja utječu na elektronsku spinsku dinamiku.

Dakle, istraživanja provedena u ovom doktorskom radu dokazuju da i za temperature $T \leq 20\ \mathrm{K}$ molekulska dinamika efikasno spreže spinske stupnjeve slobode i rešetku kao i da omogućuje preraspodjelu energije unutar spinskih stupnjeva slobode. Na taj način, proučavanjem spinske dinamike kroz mjerenje fazne koherencije spina elektrona, možemo zaključiti o razlici steričkih barijera neuređenih s obzirom na uređene kristalaste materijale.

DODATAK A

Formalizam produkta operatora

Zbog praktičnosti izračuna impulsnih sljedova u području magnetskih rezonancija uvodi se formalizam produkta operatora. Naime, operator matrice gustoće rastavlja se u linearnu kombinaciju ortogonalnih operatora koji čini potpun skup, tj. bazu. Tako na primjer, za jedan elektronski spin projekcije spina $S = \frac{1}{2}$ Kartezijeva baza sastoji se od četiri ortonormirana operatora baze, S_x, S_y i S_z te operatora identiteta **I**. Za sustav vezanih spinova potpuni skup dobiva se kao tenzorski produkt potpunih skupova pojedinih spinova. Tako na primjer, za sustav dvaju spinova, elektronskog projekcije spina $S = \frac{1}{2}$ i nuklearnog projekcije spina $I = \frac{1}{2}$, takav potpun skup dan je tenzorskim produktom spinskih operatora

$$\{A_1, A_2, \dots A_{16}\} = \{S_x, S_y, S_z, \mathbf{I}\} \otimes \{I_x, I_y, I_z, \mathbf{I}\}. \qquad (A.1)$$

Nakon normalizacije dobiva se baza takvog potpunog skupa spinskih operatora

$$\{A_1, A_2, \dots A_{16}\}$$
$$= \left\{\frac{1}{2}\mathbf{I}, S_x, S_y, S_z, I_x, I_y, I_z, 2S_xI_x, 2S_xI_y, 2S_xI_z, 2S_yI_x, 2S_yI_y, 2S_yI_z, 2S_zI_x, 2S_zI_y, 2S_zI_z\right\} \qquad (A.2)$$

koja se sastoji od 16 operatora. Takav pristup omogućava prikladan opis evolucije spinskog sustava u ESR eksperimentu kako je pokazano nadalje u dodatku. Naime, detektirani signal u ESR eksperimentu proporcionalan je magnetizaciji duž npr. y-osi [112] te vrijedi:

$$M_y(t) \propto \left(\langle \overline{I_y} \rangle + \langle \overline{S_y} \rangle\right) = \mathrm{tr}\left(\left(I_y + S_y\right)\sigma(t)\right). \qquad (A.3)$$

Razvojem operatora matrice gustoće prema izrazu (A.2) uz (1.3.13) izračun (A.3) se bitno pojednostavljuje.

Djelovanje mikrovalnih impulsnih sljedova na sustav spinova elektrona

Donosimo pregled djelovanja izabranih impulsnih sljedova te pokazujemo kako mikrovalni impulsi djeluju na vremensku evoluciju sustava elektronskih spinova. U vremenima između impulsa promatramo tri slučaja u kojima pretpostavljamo 1) Zeemanovo elektronsko međudjelovanje, 2) hiperfino međudjelovanje ili 3) elektronsko spinsko međudjelovanje kao dominantan doprinos spinskog hamiltonijana u tim vremenskim intervalima.

Prije djelovanja mikrovalne pobude, sustav se nalazi u termodinamičkoj ravnoteži. Vektor magnetskog polja $\vec{B}_0$ usmjeren je duž z-osi u laboratorijskom sustavu. Moment sile dovodi do precesije magnetizacije Larmorovom frekvencijom oko $\vec{B}_0$. Vektor magnetizacije $\vec{M}$ zakreće se oko vektora Larmorove frekvencije $\vec{\omega}_s$ suprotno od kretanja kazaljke na satu. Vektor Larmorove frekvencije je paralelan s $\vec{B}_0$. Tijekom slobodne spinske evolucije vektor magnetizacije rotira suprotno od smjera kazaljke na satu oko $\vec{B}_0$. Tijekom mikrovalnog impulsa, frekvencija

$$\vec{\omega}_1 = g_e \mu_B \vec{B}_1 / \hbar \tag{A.4}$$

je paralelna vektoru mikrovalnog polja $\vec{B}_1$ te vektor magnetizacije rotira suprotno od kazaljke na satu oko $\vec{\omega}_1$. Pokazali smo da je operator matrice gustoće u termodinamičkoj ravnoteži proporcionalan $-\overrightarrow{S_z}$. Za elektronske spinove, predznak vektora magnetizacije je suprotan predznaku pripadajućeg operatora produkta, npr. M_z odgovara slučaju $\sigma = -S_z$ [32]. U konačnici, nakon djelovanja svih impulsnih sljedova i vremena slobodne precesije, uz zanemarivanje relaksacijskih procesa, na sustav spregnutih spinova, detektirani signal proporcionalan je magnetizaciji duž y-osi u laboratorijskom sustavu

$$M_y(t) \propto \langle \overline{S_y} \rangle = \mathrm{tr}\left\{ S_y \sigma(t) \right\}. \tag{A.5}$$

A.1 Djelovanje mikrovalnog impulsa $\frac{\pi}{2}\Big|_x$ na sustav elektronskih spinova

Promotrit ćemo što se događa kad na sustav spinova elektrona djeluje mikrovalni impuls $\left(\theta_1 = \frac{\pi}{2}\Big|_x\right)$ koji zakreće vektor magnetizacije oko x-osi za 90°. Hamiltonijan koji opisuje djelovanje tog impulsa dan je izrazom

$$H = \mu_e B_1 = \hbar \omega_x S_x \tag{A.6}$$

uz $\omega_x = \omega_1$. Kako bismo riješili problem evolucije operatora matrice gustoće polazeći od $\sigma(0) = -S_z$ uz propagator $U(t) = e^{-\frac{iHt}{\hbar}} = e^{-i\omega_x S_x t_{mv}}$ slijedi

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_x S_x t_{mv}}(-S_z)e^{i\omega_x S_x t_{mv}}. \tag{A.7}$$

Koristimo komutatorske relacije operatora spina

$$\left[\vec{S}_x, \vec{S}_y\right] = i\vec{S}_z,\ \left[\vec{S}_y, \vec{S}_z\right] = i\vec{S}_x,\ \left[\vec{S}_z, \vec{S}_x\right] = i\vec{S}_y, \tag{A.8}$$

$$\left[\vec{I}_z\vec{S}_z, \vec{S}_y\right] = -i\vec{I}_z\vec{S}_x,\ \left[\vec{I}_z\vec{S}_z, \vec{I}_z\vec{S}_x\right] = i(\vec{I}_z)^2\vec{S}_y = i\,\frac{1}{4}\vec{S}_y, \tag{A.9}$$

$$\left[\vec{S}_x, (-\vec{S}_z)\right] = -\left[\vec{S}_x, \vec{S}_z\right], \qquad \left[\vec{S}_z, \vec{S}_x\right] = -\left[\vec{S}_x, \vec{S}_z\right], \qquad \left[\vec{S}_x, \left[\vec{S}_x, (-\vec{S}_z)\right]\right] = -\vec{S}_z. \tag{A.10}$$

uz Baker-Hausdorffovu formulu

$$e^{i\lambda B}Ae^{-i\lambda B} = A + i\lambda[B, A] + \frac{(i\lambda)^2}{2!} + \left[B, [B, A]\right] + \frac{(i\lambda)^3}{3!} + \left[B, \left[B, [B, A]\right]\right] + \cdots \tag{A.11}$$

te razvoj trigonometrijskih funkcija u red

$$\cos\phi = 1 - \frac{\phi^2}{2!} + \frac{\phi^4}{4!} + \cdots, \qquad \sin\phi = \phi - \frac{\phi^3}{3!} + \frac{\phi^5}{5!} + \cdots. \tag{A.12}$$

U slučaju impulsa $\frac{\pi}{2}\Big|_x$, u izrazu (A.11) koeficijenti A i B poprimaju vrijednost:

$$A = -S_z, \qquad B = S_x.$$

Dolazimo do izraza

$$\sigma(t) = (-S_z) + i\lambda[S_x, (-S_z)] + \frac{(i\lambda)^2}{2!}\left[S_x, [S_x, (-S_z)]\right] + \frac{(i\lambda)^3}{3!}\left[S_x, \left[S_x, [S_x, (-S_z)]\right]\right] \tag{A.13}$$

gdje je $\lambda = \omega_x t_{mv}$. Vrijeme trajanja mikrovalne pobude na sustav elektronskih spinova označeno je t_{mv}. Za slučaj $\lambda = \frac{\pi}{2}$ dobivamo rješenje

$$\sigma(t) = (-S_z)\cos\lambda + S_y \sin\lambda \xrightarrow{\lambda=\frac{\pi}{2}} +S_y. \tag{A.14}$$

Dakle, djelovanje mikrovalnog impulsa $\frac{\pi}{2}\Big|_x$ na sustav spinova elektrona dovodi do usmjeravanja vektora magnetizacije duž y-osi.

A.2 Slobodna spinska precesija

Nakon što na sustav prestaje djelovati mikrovalni impuls nastupa razdoblje slobodne spinske precesije u kojem je dominantan doprinos spinskom hamilitonijanu dan Zeemanovim međudjelovanjem

$$H = \mu_s B_0 = \omega_s \hbar S_z \tag{A.15}$$

Rješavamo evoluciju operatora matrice gustoće

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_s S_z t}\left(+S_y\right)e^{i\omega_s S_z t} \tag{A.16}$$

uvrštavajući $A = S_y,\ B = S_z$ u izraz (A.11).

Iz toga slijedi

$$\sigma(t) = +S_y + i\lambda\left[S_z, S_y\right] + \frac{(i\lambda)^2}{2!}\left[S_z, \left[S_z, \left(S_y\right)\right]\right] + \frac{(i\lambda)^3}{3!}\left[S_z, \left[S_z, \left[S_z, \left(+S_y\right)\right]\right]\right] \quad \text{(A.17)}$$

te uz $\lambda = \omega_s t$ dobivamo

$$\sigma(t) = S_y \cos\lambda - S_x \sin\lambda \quad \text{(A.18)}$$

Dakle, djelovanje Zeemanovog međudjelovanja na sustav elektronskih spinova u vremenu $t = \tau$ vodi na operator matrice gustoće:

$$\sigma(\tau) = S_y \cos(\omega_s \tau) - S_x \sin(\omega_s \tau) \quad \text{(A.19)}$$

A.3. Djelovanje hiperfinog međudjelovanja na sustav elektronskih spinova

Sada razmatramo djelovanje izotropnog hiperfinog međudjelovanja na sustav elektronskih spinova opisano hamiltonijanom

$$H = a_{iso}\vec{S}_z\vec{I}_z \quad \text{(A.20)}$$

pri čemu je a_{iso} izotropna konstanta hiperfinog međudjelovanja. Evoluciju operatora matrice gustoće računamo nakon prvotnog $\frac{\pi}{2}\Big|_x$ impulsa koji ostavlja sustav elektrona opisan relacijom (A.14)

$$\sigma(t) = e^{-ia_{iso}S_zI_zt}\left(+S_y\right)e^{ia_{iso}S_zI_zt}. \quad \text{(A.21)}$$

Nakon što uvrstimo $A = S_y,\ B = S_zI_Z$ u izraz (A.11) rješavamo izraz

$$\sigma(t) = S_y + i\lambda\underbrace{\left[S_zI_Z, S_y\right]}_{\underbrace{[S_z,S_y]I_Z}_{-iS_xI_Z}} + \frac{(i\lambda)^2}{2!}\underbrace{\left[S_zI_Z, \left[S_zI_Z, \left(S_y\right)\right]\right]}_{-i\underbrace{[S_zI_Z,S_xI_Z]}_{iS_yI_Z{}^2}} + \frac{(i\lambda)^3}{3!}\left[S_zI_Z, \left[S_zI_Z, \left[S_zI_Z, \left(+S_y\right)\right]\right]\right] \quad \text{(A.22)}$$

te uz ${I_Z}^2 = \frac{1}{4}$ dobivamo u vremenu $t = \tau$

$$\sigma(\tau) = S_y \cos\left(\frac{a_{iso}\tau}{2}\right) - S_xI_z \sin\left(\frac{a_{iso}\tau}{2}\right). \quad \text{(A.23)}$$

pri čemu je $\lambda = a_{iso}t$.

A.4. Djelovanje elektron-elektron spinskog međudjelovanja na sustav elektronskih spinova

Razmatramo djelovanje elektron-elektron vezanja na sustav elektronskih spinova koje je opisano hamiltonijanom

$$H = \omega_{ee}\vec{S}_z^A\vec{S}_z^B \quad \text{(A.24)}$$

Razmatranje nastavljamo nakon što je prvotni mikrovalni $\frac{\pi}{2}\Big|_x$ impuls generirao operator spina na dvaju promatranih elektrona „a“ i „b“ duž y-osi u skladu s izrazom (A.14):

$$-S_z^{a,b} \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\Big|_x} +S_y^{a,b}. \tag{A.25}$$

Dakle, elektron-elektron međudjelovanje evoluira spinski sustav prema izrazu

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_{ee}S_z^a S_z^b t}\left(+S_y\right)e^{i\omega_{ee}S_z^a S_z^b t} \tag{A.26}$$

koristeći Baker- Hausdorffovu relaciju (A.11), u koju uvrštavamo $A = S_y,\ B = S_z^a S_z^b$, slijedi

$$\sigma(t) = S_y^a + i\lambda\underbrace{\underbrace{\left[S_z^a S_z^b, \left(S_y^a\right)\right]}_{[S_z^a, S_y^a]S_z^b}}_{-iS_x^a S_z^b} + \frac{(i\lambda)^2}{2!}\underbrace{\left[S_z^a S_z^b, \left[S_z^a S_z^b, S_y^a\right]\right]}_{-i\underbrace{[S_z^a S_z^b, S_x^a S_z^b]}_{iS_y^a {S_z^b}^2}} + \frac{(i\lambda)^3}{3!}\left[S_z^a S_z^b, \left[S_z^a S_z^b, \left[S_z^a S_z^b, S_y^a\right]\right]\right] \tag{A.27}$$

uz $\lambda = \omega_{ee}t$ i ${S_z^b}^2 = \frac{1}{4}$ te možemo zaključiti da elektron-elektron međudjelovanje evoluira operator gustoće elektronskog spina „a“ do izraza

$$\sigma(\tau) = S_y^a \cos(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}) - S_x^a S_z^b \sin\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right). \tag{A.28}$$

Analogno vrijedi i za elektronski spin „b“

$$\sigma(\tau) = S_y^b \cos(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}) - S_x^b S_z^a \sin\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right). \tag{A.29}$$

A.5 Djelovanje impulsnog slijeda $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_x - \tau$ na sustav elektronskih spinova

Provjerit ćemo što se događa i tijekom nekoliko impulsnih sljedova

$$\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_{x,y} - \tau, \tag{A.30a}$$

$$\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_{x,y} - 2\tau - \pi\Big|_{x,y} - \tau. \tag{A.30b}$$

Za impulsni slijed $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_x - \tau$ promatramo kako $\pi\Big|_x$ impuls utječe na evoluciju operatora matrice gustoće nakon vremena slobodne spinske precesije τ nakon prvog impulsa $\frac{\pi}{2}\Big|_x$ koji sustav ostavlja u stanju opisanim s izrazom (A.19):

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_x S_x t_{mv}}\left(S_y\cos(\omega_s\tau) - S_x\sin(\omega_s\tau)\right)e^{i\omega_x S_x t_{mv}}. \tag{A.31}$$

Uvrštavajući $A = S_y\cos(\omega_s\tau) - S_x\sin(\omega_s\tau)\,,\ B = S_x$ u (A.7) rješavamo

$$\sigma(t) = S_y + i\lambda\left[S_x, S_y\right] + \tfrac{(i\lambda)^2}{2!}\left[S_x, \left[S_x, S_y\right]\right] + \tfrac{(i\lambda)^3}{3!}\left[S_x, \left[S_x, \left[S_x, S_y\right]\right]\right] \tag{A.32}$$

uz $\lambda = \omega_x t_{mv} = \pi$. Znajući da svaki spinski operator komutira sa samim sobom $[S_x, S_x] = 0$ dobivamo

$$\sigma(t) = -S_y \cos(\omega_s t) - S_x \sin(\omega_s t). \tag{A.33}$$

Tijekom slobodne spinske precesije nakon $\pi\Big|_x$ impulsa razmatramo evoluciju operatora matrice gustoće

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_s S_z t}\left(\underbrace{-S_y \cos(\omega_s \tau)}_{1}\underbrace{-S_x \sin(\omega_s \tau)}_{2}\right)e^{i\omega_s S_z t}. \tag{A.34}$$

Za prvi član u zagradi izraza (A.34) uvrštavamo $A = -S_y,\ B = S_z$ u relaciju (A.11). Dobivamo sljedeći razvoj

$$\sigma(t,1)) = (-S_y) + i\lambda[S_z,(-S_y)] + \frac{(i\lambda)^2}{2!}\left[S_z,[S_z,(-S_y)]\right] + \frac{(i\lambda)^3}{3!}\left[S_z,\left[S_z,[S_z,(-S_y)]\right]\right]. \tag{A.35}$$

Za drugi član u zagradi izraza(A.31) uvrštavamo $A = -S_x,\ B = S_z$ u relaciju (A.7):

$$\sigma(t,2) = (-S_x) + i\lambda[S_z,(-S_x)] + \frac{(i\lambda)^2}{2!}\left[S_z,[S_z,(-S_x)]\right] + \frac{(i\lambda)^3}{3!}\left[S_z,\left[S_z,[S_z,(-S_x)]\right]\right]. \tag{A.36}$$

Za oba slučaja dobivamo

$$\sigma(t,1) = -S_y \cos(\omega_s \tau)\cos(\omega_s t) + S_x \sin(\omega_s \tau)\sin(\omega_s t) \tag{A.37}$$

i

$$\sigma(t,2) = -S_y \sin(\omega_s \tau)\cos(\omega_s t) - S_x \cos(\omega_s \tau)\sin(\omega_s t). \tag{A.38}$$

Zbrajanjem prethodnih izraza (A.37) i (A.38) uz korištenje relacija

$$\cos(\alpha \pm \beta) = \cos\alpha\cos\beta \mp \sin\alpha\sin\beta, \tag{A.39}$$

$$\sin(\alpha \pm \beta) = \sin\alpha\cos\beta \pm \sin\alpha\cos\beta. \tag{A.40}$$

dobivamo

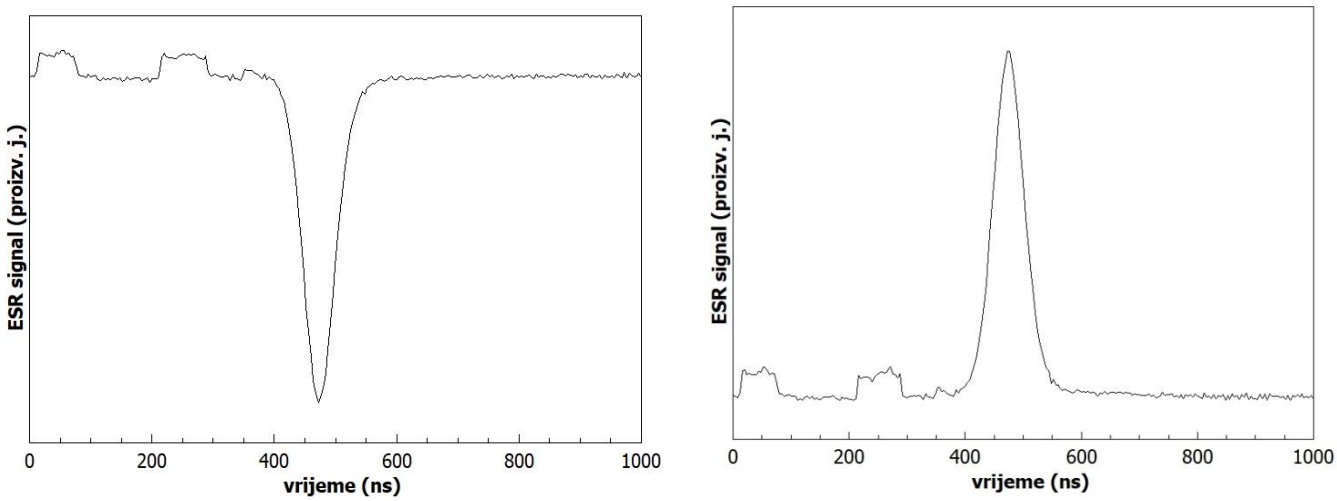
$$\sigma(t) = -S_y \cos(\omega_s(t-\tau)) + S_x \sin(\omega_s(t-\tau)) \tag{A.41}$$

Valja opaziti da impulsni slijed $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_x - \tau$ vodi na detekciju maksimalnog signala duž y-osi u vremenu $t = \tau$ nakon $\pi\Big|_x$ impulsa kao što je prikazano na slici A.1.a)

$$\sigma(\tau) = -S_y \underbrace{\cos\overbrace{(\omega_s(t-\tau))}^{0}}_{1} + S_x \underbrace{\sin\overbrace{(\omega_s(t-\tau))}^{0}}_{0} \rightarrow \hat{\sigma}(\tau) = -S_y \tag{A.42}$$

što odgovara originalnim opažanjima Hahnove spinske jeke.

a) b)



Slika A.1 Eksperimentalni prikaz djelovanja impulsnih sljedova: a) $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_x - \tau$, b) $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - \tau$ na sustav spinova koji vodi do detekcije maksimalnog signala u vremenu $t = \tau$ nakon posljednjeg impulsa u slijedu.

A.6 Djelovanje impulsnog slijeda $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - \tau$ na sustav elektronskih spinova

Analogni postupak ponavljamo za djelovanje impulsnog slijeda $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - \tau$. Krećemo od izraza (A.16) te razmatramo djelovanje impulsa $\pi\Big|_y$ uvrštavajući $A = S_y\cos(\omega_s\tau) - S_x\sin(\omega_s\tau)$, $B = S_y$ u izraz (A.11)

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_y S_y t_{mv}}\big(S_y\cos(\omega_s\tau) - S_x\sin(\omega_s\tau)\big)e^{i\omega_y S_y t_{mv}}. \quad (A.43)$$

Dobivamo rješenje

$$\sigma(\tau) = S_y\cos(\omega_s\tau) + S_x\sin(\omega_s\tau). \quad (A.44)$$

Slijedi slobodna spinska precesije nakon $\pi\Big|_y$ impulsa

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_s S_z t}\big(S_y\cos(\omega_s\tau) + S_x\sin(\omega_s\tau)\big)e^{i\omega_s S_z t} \quad (A.45)$$

za koju uvrštavamo $A = S_y, B = S_z$ u (A.7) te $A = S_x, B = S_z$. Zbroj tih dvaju doprinosa vodi na izraz

$$\sigma(t) = S_y\cos(\omega_s(t-\tau)) - S_x\sin(\omega_s(t-\tau)). \quad (A.46)$$

Impulsni slijed $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - \tau$ također vodi na detekciju maksimalnog signala duž y-osi za $t = \tau$ (Slika A.1b)

$$\sigma(t = \tau) = S_y. \tag{A.47}$$

A.7 Djelovanje hiperfinog međudjelovanja tijekom slijeda $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_x - \tau$ na sustav elektronskih spinova

Promotrit ćemo djelovanje hiperfinog međudjelovanja tijekom $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_x - \tau$ impulsnog slijeda. Evoluciju operatora matrice gustoće nastavljamo nakon što na njega djelujemo $\pi\Big|_x$ impulsom krećući od izraza (A.24)

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_x S_x t_{mv}}\left(S_y \cos(\tfrac{a_{iso}\tau}{2}) - 2S_x I_z \sin\left(\tfrac{a_{iso}\tau}{2}\right)\right) e^{i\omega_x S_x t_{mv}} \tag{A.48}$$

Uvrštavajući za prvi član u prethodnom izrazu $A_1 = S_y$ i za drugi član $A_2 = -2S_x I_z$ uz $B = S_x$ u (A.11) dobivamo

$$\sigma(t) = -S_y \cos\left(\tfrac{a_{iso}\tau}{2}\right) - 2S_x I_z \sin\left(\tfrac{a_{iso}\tau}{2}\right). \tag{A.49}$$

Hiperfino međudjelovanje dovodi do evolucije sustava nakon impulsa $\pi\Big|_x$ prema

$$\sigma(t) = e^{-ia_{iso}S_z I_z t}\left(-S_y \cos\left(\tfrac{a_{iso}\tau}{2}\right) - 2S_x I_z \sin\left(\tfrac{a_{iso}\tau}{2}\right)\right) e^{ia_{iso}S_z I_z t} \tag{A.50}$$

te dobivamo

$$\sigma(t) = -S_y \cos\left(\tfrac{a_{iso}}{2}(t - \tau)\right). \tag{A.51}$$

Pritom smo u obzir uzimali samo članove koji vode na magnetizaciju koju direktno opažamo u eksperimentu. Dakle, impulsni slijed $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_x - \tau$ u potpunosti eliminira djelovanje hiperfinog međudjelovanja i maksimalni signal se detektira duž y-osi

$$\sigma(t = \tau) = -S_y \tag{A.52}$$

u vremenu $t = \tau$.

A.8 Djelovanje hiperfinog međudjelovanja tijekom slijeda $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - \tau$ na sustav elektronskih spinova

Ako zamijenimo $\pi\Big|_x$ impuls s $\pi\Big|_y$ impulsom, koji rotira vektor magnetizacije oko y-osi u smjeru suprotnom od kazaljke na satu, dobivamo sličnu situaciju. Krećemo od izraza

(A.24) i promatramo kako impuls $\pi\Big|_y$ impulsnog slijeda $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - \tau$ utječe na evoluciju sustava

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_y S_y t_{mv}}\left(S_y \cos(\tfrac{a_{iso}\tau}{2}) - 2S_x I_z \sin\left(\tfrac{a_{iso}\tau}{2}\right)\right) e^{i\omega_y S_y t_{mv}}. \quad \text{(A.53)}$$

Dolazimo do izraza

$$\sigma(\tau) = S_y \cos\left(\tfrac{a_{iso}\tau}{2}\right) + 2S_x I_z \sin\left(\tfrac{a_{iso}\tau}{2}\right). \quad \text{(A.54)}$$

Nakon $\pi\Big|_y$ impulsa hiperfino međudjelovanje djeluje na evoluciju sustava

$$\sigma(t) = e^{-ia_{iso}S_z I_z t}\left(S_y \cos(\tfrac{a_{iso}\tau}{2}) + 2S_x I_z \sin\left(\tfrac{a_{iso}\tau}{2}\right)\right) e^{ia_{iso}S_z I_z t} \quad \text{(A.55)}$$

te koristeći komutatorske relacije (A.5-6) i uzimajući u obzir samo članove koji vode na magnetizaciju koju direktno opažamo u eksperimentu dobivamo

$$\sigma(t) = S_y \cos\left(\tfrac{a_{iso}}{2}(t-\tau)\right). \quad \text{(A.56)}$$

Dakle, možemo zaključiti da impulsni slijed $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - \tau$ u potpunosti eliminira djelovanje hiperfinog međudjelovanja te maksimalni signal dobivamo duž y-osi za $t = \tau$

$$\sigma(t = \tau) = S_y.$$

A.9 Djelovanje elektron-elektron spinskog međudjelovanja tijekom impulsnog slijeda $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_x - \tau$ na sustav elektronskih spinova

Promotrit ćemo djelovanje elektron-elektron spinskog međudjelovanja tijekom impulsnog slijeda $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_x - \tau$. Evoluciju operatora matrice gustoće nastavljamo od izraza (A.30) pod utjecajem hamiltonijana (A.3) nakon što na njega djelujemo prvim impulsom

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_x S_x t_{mv}}\left(S_y^a \cos(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}) - 2S_x^a S_z^b \sin\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right)\right) e^{i\omega_x S_x t_{mv}} \quad \text{(A.57)}$$

iz čega dobivamo

$$\sigma(t) = -S_y^A \cos\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) + 2S_x^A S_z^B \sin\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right). \quad \text{(A.58)}$$

Nakon $\pi\Big|_x$ impulsa u slijedu elektron-elektron spinsko međudjelovanje, čiji je hamiltonijan dan izrazom (A.25), utječe na evoluciju sustava na sljedeći način

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_{ee}S_z^a S_z^b t}\left(-S_y^a \cos\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) + 2S_x^a S_z^b \sin\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right)\right) e^{i\omega_{ee}S_z^a S_z^b t} \quad \text{(A.59)}$$

te dobivamo za elektron „a“, uzimajući u obzir samo članove koji vode na magnetizaciju koju direktno opažamo u eksperimentu,

$$\sigma(t) = -S_y^a \cos\left(\frac{\omega_{ee}}{2}(t+\tau)\right). \tag{A.60}$$

Analogan izraz vrijedi za elektron „b“ s kojim elektron „a“ spinski interagira

$$\sigma(t) = -S_y^B \cos\left(\frac{\omega_{ee}}{2}(t+\tau)\right). \tag{A.61}$$

Ukupni operator matrice gustoće u vremenu $t = \tau$ nakon $\pi\Big|_x$ impulsa jednak je zbroju prethodna dva izraza

$$\sigma(\tau) = -\left(S_y^A + S_y^B\right)\cos\omega_{ee}\,\tau. \tag{A.62}$$

Opservabla eksperimenta dana je izrazom

$$M_y(t) \propto \langle\overline{S_y}\rangle = \mathrm{tr}\left\{\left(S_y^A + S_y^B\right)\hat{\sigma}(\tau)\right\} \tag{A.63}$$

što vodi na

$$M_y(t) \sim -\cos\omega_{ee}\,\tau\,\mathrm{tr}\left\{\left(S_y^A + S_y^B\right)\left(S_y^A + S_y^B\right)\right\} \tag{A.64}$$

$$M_y(t) \sim -\cos\omega_{ee}\,\tau\,\mathrm{tr}\left\{\left(S_y^A\right)^2 + \left(S_y^A\right)^2 + S_y^A S_y^B + S_y^B S_y^A\right\}. \tag{A.65}$$

Spinski operator elektrona dan je izrazom

$$\overrightarrow{S_y} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{A.66}$$

i vrijedi

$$\mathrm{tr}\left(S_y^2\right) = \frac{\hbar^2}{2},\ \mathrm{tr}\left(S_y^A S_y^B\right) = \mathrm{tr}(S_y^B S_y^A) = 0. \tag{A.67}$$

To nas dovodi do zaključka da impulsni slijed $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_x - \tau$ ne eliminira djelovanje elektron - elektron spinskog međudjelovanja u slijedu Hahnove spinske jeke

$$M_y(t) \sim -\cos\omega_{ee}\,\tau. \tag{A.68}$$

A.10 Djelovanje elektron-elektron spinskog međudjelovanja tijekom slijeda $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - \tau$ na sustav elektronskih spinova

Prilikom impulsnog slijeda $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - \tau$ nastavljamo evoluciju operatora matrice gustoće, danog izrazom (A.30), nakon što na njega djelujemo prvim $\frac{\pi}{2}\Big|_x$ impulsom. Djelovanje $\pi\Big|_y$ impulsa

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_y S_y t_{mv}} \left(S_y^a \cos(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}) - 2S_x^a S_z^b \sin\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right)\right) e^{i\omega_y S_y t_{mv}} \quad \text{(A.69)}$$

vodi na izraz

$$\sigma(t) = S_y^a \cos\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) - 2S_x^a S_z^b \sin\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right). \quad \text{(A.70)}$$

Nakon $\pi\Big|_y$ impulsa elektron-elektron spinsko međudjelovanje, dano hamiltonijanom (A.25), djeluje na evoluciju sustava

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_{ee} S_z^A S_z^B t} \left(S_y^A \cos\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) - 2S_x^A S_z^B \sin\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right)\right) e^{i\omega_{ee} S_z^A S_z^B t} \quad \text{(A.71)}$$

te dobivamo za promatrani elektronski spin „a“, uzimajući u obzir samo članove koji vode na magnetizaciju koju direktno opažamo u eksperimentu,

$$\sigma(t) = S_y^a \cos\left(\tfrac{\omega_{ee}}{2}(t+\tau)\right). \quad \text{(A.72)}$$

Analogan izraz vrijedi za elektronski spin „b“

$$\sigma(t) = S_y^b \cos\left(\tfrac{\omega_{ee}}{2}(t+\tau)\right). \quad \text{(A.73)}$$

Za sustav dvaju elektrona ukupni operator matrice gustoće u vremenu $t = \tau$ nakon impulsa $\pi\Big|_y$ jednak je

$$\sigma(\tau) = \cos\omega_{ee}\,\tau\left(S_y^a + S_y^b\right) \quad \text{(A.74)}$$

Na analogan način kao u prethodnom slučaju opažamo da vrijedi

$$M_y(t) \sim \cos\omega_{ee}\,\tau \quad \text{(A.75)}$$

te zaključujemo da impulsni slijed $\tfrac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - \tau$ također ne eliminira utjecaj elektron-elektron spinskog međudjelovanja.

A.11 Djelovanje elektron-elektron spinskog međudjelovanja tijekom impulsnog slijeda $\tfrac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \tfrac{\pi}{2}\Big|_y - \tau$ na sustav elektronskih spinova

Valja primijetiti da se član $2S_x^a S_z^b \sin\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right)$ iz izraza (A.70) prilikom djelovanja mikro-valnog $\phi\Big|_y$ impulsa evoluira

$$2S_x^a S_z^b \sin\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) \xrightarrow{\phi|_y} (2S_x^a S_z^b \cos\phi + 2S_z^a S_x^b \sin\phi)\sin\left(\tfrac{\omega_{ee}\tau}{2}\right), \quad \text{(A.76)}$$

tj. za $\phi = \pi$ se dobiva

$$-2S_x^a S_z^b \sin\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right), \tag{A.77}$$

a za $\phi = \pi/2$

$$2S_z^a S_x^b \sin\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right). \tag{A.78}$$

Dakle, ako promatramo impulsni slijed $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \frac{\pi}{2}\Big|_y - \tau$, nakon $\frac{\pi}{2}\Big|_y$ impulsa elektron-elektron spinsko međudjelovanje djeluje na evoluciju sustava

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_{ee}S_z^a S_z^b t}\left(S_y^a \cos\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) + 2S_z^a S_x^b \sin\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right)\right) e^{i\omega_{ee}S_z^a S_z^b t} \tag{A.79}$$

te dobivamo za elektronski spin „a“, uzimajući u obzir samo članove koji vode na magnetizaciju koju direktno opažamo u eksperimentu,

$$\sigma(t) = S_y^a \cos\left(\frac{\omega_{ee}t}{2}\right)\cos\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) + S_y^b \sin\left(\frac{\omega_{ee}t}{2}\right)\sin\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) \tag{A.80}$$

te analogno za elektronski spin „b“

$$\sigma(t) = S_y^{\boldsymbol{b}} \cos\left(\frac{\omega_{ee}t}{2}\right)\cos\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) + S_y^a \sin\left(\frac{\omega_{ee}t}{2}\right)\sin\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right). \tag{A.81}$$

Prethodni izrazi (A.77) i (A.78) zajedno daju ukupni operator matrice gustoće sustava dvaju elektronskih spinova

$$\sigma(t) = \left(S_y^{\boldsymbol{a}} + S_y^{\boldsymbol{b}}\right)\cos\left(\frac{\omega_{ee}(t-\tau)}{2}\right) \tag{A.82}$$

iz čega zaključujemo da impulsni slijed $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \frac{\pi}{2}\Big|_y - \tau$ eliminira djelovanje elektron-elektron spinskog međudjelovanja u vremenu $t = \tau$ kad se detektira maksimalni signal

$$\sigma(\tau) = \left(S_y^{\boldsymbol{a}} + S_y^{\boldsymbol{b}}\right). \tag{A.83}$$

A.12 Djelovanje impulsnog slijeda $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - 2\tau - \pi\Big|_y - \tau$ na sustav elektronskih spinova

Promatramo što se događa dodavanjem trećeg impulsa u impulsne sljedove u vremenu 2τ nakon $\pi\Big|_{x,y}$ impulsa u slijedu

$$\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_{x,y} - 2\tau. \tag{A.84}$$

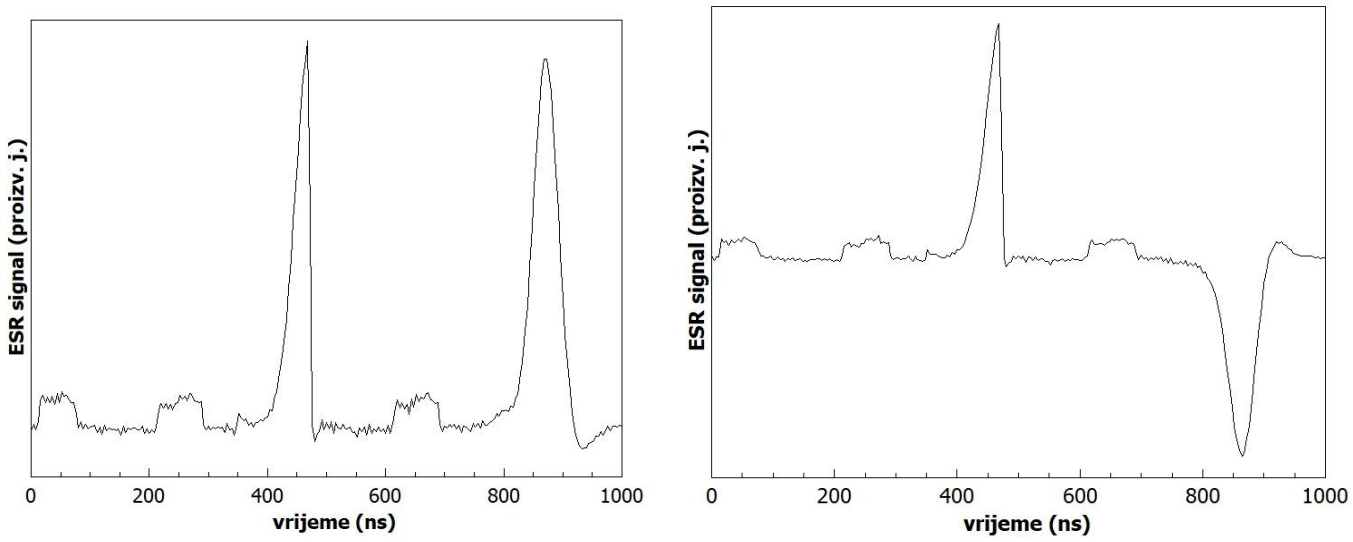
Tada u vremenu $t = 2\tau$ nakon djelovanja prvog $\pi\Big|_y$ impulsa u slijedu

$$\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - 2\tau - \pi\Big|_y$$

operator matrice gustoće iz (A.43) poprima oblik

$$\sigma(t = 2\tau) = S_y \cos(\omega_s \tau) - S_x \sin(\omega_s \tau). \tag{A.85}$$

a) b)



Slika A.2 Eksperimentalni prikaz djelovanja impulsnog slijeda: a) $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - 2\tau - \pi\Big|_y - \tau$, b) $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - 2\tau - \pi\Big|_x - \tau$ na sustav elektronskih spinova koji vodi do detekcije maksimalnog signala u vremenu $t = \tau$ nakon posljednjeg impulsa u slijedu.

Pod djelovanjem hamiltonijana (A.3), uz zamjenu $x \to y$, drugog impulsa $\pi\Big|_y$ u impulsnom slijedu $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - 2\tau - \pi\Big|_y - \tau$ rješavamo

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_y S_y t_{mv}}\big(S_y \cos(\omega_s \tau) + S_x \sin(\omega_s \tau)\big)e^{i\omega_y S_y t_{mv}} \tag{A.86}$$

što nas dovodi do rezultata nakon $\pi\Big|_y$ ukupno trećeg impulsa u slijedu

$$\sigma(t) = S_y \cos(\omega_s \tau) + S_x \sin(\omega_s \tau). \tag{A.87}$$

Pod djelovanjem hamiltonijana (A.15) tijekom slobodne spinske precesije nakon posljednjeg $\pi\Big|_y$ impulsa u slijedu

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_s S_z t}\big(S_y \cos(\omega_s \tau) + S_x \sin(\omega_s \tau)\big)e^{i\omega_s S_z t} \tag{A.88}$$

dobivamo

$$\sigma(t) = S_y \cos(\omega_s (t-\tau)) - S_x \sin(\omega_s (t-\tau)). \tag{A.89}$$

Dakle, impulsni slijed $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - 2\tau - \pi\Big|_y - \tau$ dovodi do detekcije maksimalnog signala duž y-osi u vremenu $t = \tau$ nakon primijenjenog trećeg mikrovalnog impulsa (Slika A.2a)

$$\sigma(t = \tau) = S_y \tag{A. 90}$$

A.13 Djelovanje impulsnog slijeda $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - 2\tau - \pi\Big|_x - \tau$ na sustav elektronskih spinova

U slučaju impulsnog slijeda $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - 2\tau - \pi\Big|_x - \tau$ promatramo djelovanje $\pi\Big|_x$ impulsa na operator matrice gustoće

$$\sigma(t = 2\tau) = S_y \cos(\omega_s \tau) - S_x \sin(\omega_s \tau). \tag{A.91}$$

Rješavanjem

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_x S_x t_{mv}}\big(S_y \cos(\omega_s \tau) - S_x \sin(\omega_s \tau)\big)e^{i\omega_x S_x t_{mv}}, \tag{A.92}$$

te koristeći komutatorske relacije operatora spina (A.8-10) i Baker-Hausdorffovu relaciju (A.11) dobivamo

$$\sigma(t) = -S_y \cos(\omega_s \tau) - S_x \sin(\omega_s \tau). \tag{A.93}$$

Nakon slobodne spinske precesije nakon $\pi\Big|_x$ impulsa

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_s S_z t}\big(-S_y \cos(\omega_s \tau) - S_x \sin(\omega_s \tau)\big)e^{i\omega_s S_z t} \tag{A.94}$$

dobivamo

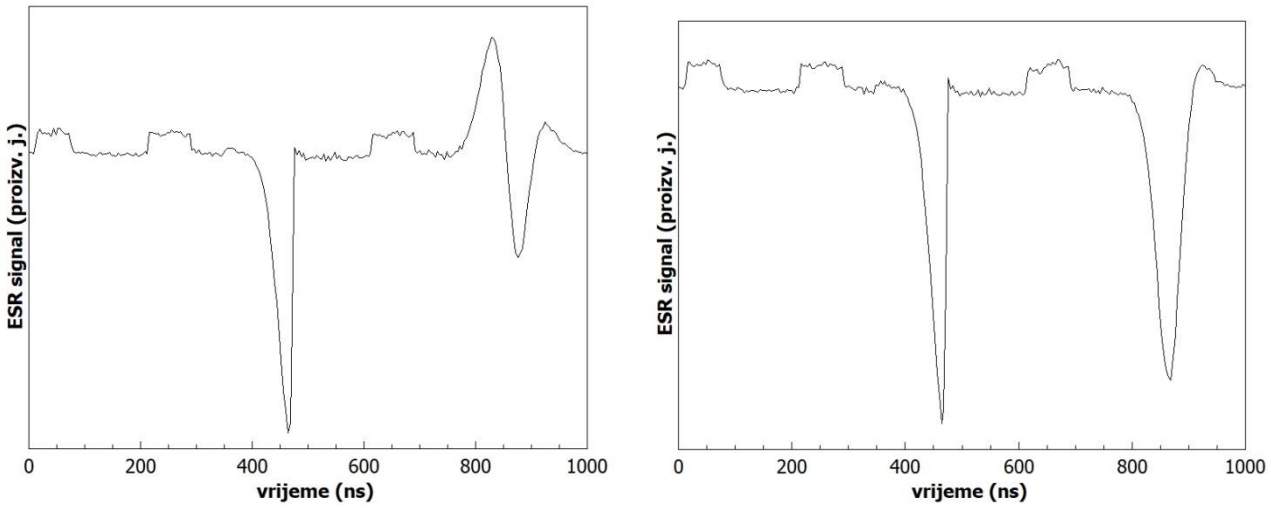
$$\sigma(t) = -S_y \cos(\omega_s (t-\tau)) + S_x \sin(\omega_s (t-\tau)) \tag{A.95}$$

što vodi na detekcije maksimalnog signala duž y-osi u vremenu $t = \tau$ nakon $\pi\Big|_x$ impulsa (Slika A.2.b)

$$\sigma(t = \tau) = -S_y. \tag{A.96}$$

Dakle, impuls $\pi\big|_x$ dovodi do $S_y \xrightarrow{\pi|_x} -S_y$.

a) b)



Slika A.3 Eksperimentalni prikaz djelovanja impulsnog slijeda: a) $\frac{\pi}{2}\big|_x - \tau - \pi\big|_x - 2\tau - \pi\big|_x - \tau$, b) $\frac{\pi}{2}\big|_x - \tau - \pi\big|_x - 2\tau - \pi\big|_y - \tau$ na sustav spinova elektrona koji vodi do detekcije maksimalnog signala u vremenu $t = \tau$ nakon posljednjeg impulsa u slijedu.

A.14 Djelovanje impulsnog slijeda $\frac{\pi}{2}\big|_x - \tau - \pi\big|_x - 2\tau - \pi\big|_x - \tau$ na sustav elektronskih spinova

U vremenu $t = 2\tau$ nakon primjene prvog $\pi\big|_x$ impulsa u slijedu $\frac{\pi}{2}\big|_x - \tau - \pi\big|_x - 2\tau - \pi\big|_x - \tau$, iz izraza (A.39) primjećujemo da operator matrice gustoće poprima oblik

$$\sigma(t = 2\tau) = -S_y \cos(\omega_s \tau) + S_x \sin(\omega_s \tau). \tag{A.97}$$

Pod djelovanjem hamiltonijana (A.6) dominantnog pri drugom $\pi\big|_x$ impulsu u impulsnom slijedu operator matrice gustoće glasi

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_x S_x t_{mv}}\left(-S_y \cos(\omega_s \tau) + S_x \sin(\omega_s \tau)\right)e^{i\omega_x S_x t_{mv}}, \tag{A.98}$$

te dobivamo

$$\sigma(t) = S_y \cos(\omega_s \tau) + S_x \sin(\omega_s \tau). \tag{A.99}$$

Tijekom slobodne spinske precesije nakon posljednjeg $\pi\big|_x$ impulsa djeluje hamiltonijan (A.15)

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_s S_z t}\big(S_y \cos(\omega_s \tau) + S_x \sin(\omega_s \tau)\big)e^{i\omega_s S_z t} \tag{A.100}$$

te dobivamo

$$\sigma(t) = S_y \cos(\omega_s(t-\tau)) - S_x \sin(\omega_s(t-\tau)). \tag{A.101}$$

Uočavamo da se maksimalni signal detektira duž y-osi u vremenu $t = \tau$

$$\sigma(t = \tau) = +S_y \tag{A.102}$$

što je prikazano na slici A.3.a. Ovaj rezultat je jednak rezultatu za impulsni slijed $\frac{\pi}{2}\big|_x - \tau - \pi\big|_y - 2\tau - \pi\big|_y - \tau$. U simulaciji realnog eksperimenta potrebno bi bilo još uzeti efekte relaksacije i faznog cikliranja impulsa uslijed njihove nesavršenosti kako bi se izbjegli artefakti prikazani na slici A.3.a.

A.15 Djelovanje impulsnog slijeda $\frac{\pi}{2}\big|_x - \tau - \pi\big|_x - 2\tau - \pi\big|_y - \tau$ na sustav elektronskih spinova

Primjenu impulsnog slijeda $\frac{\pi}{2}\big|_x - \tau - \pi\big|_x - 2\tau - \pi\big|_y - \tau$ na sustav elektronskih spinova analiziramo promatrajući evoluciju operatora matrice gustoće nakon $\pi\big|_x$ impulsa i 2τ vremena slobodne spinske precesije. Djelovanjem hamiltonijana (A.6), uz zamjenu $x \to y$, impulsa $\pi\big|_y$

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_y S_y t_{mv}}\big(-S_y \cos(\omega_s \tau) + S_x \sin(\omega_s \tau)\big)e^{i\omega_y S_y t_{mv}} \tag{A.103}$$

dobivamo

$$\sigma(t) = -S_y \cos(\omega_s \tau) - S_x \sin(\omega_s \tau). \tag{A.104}$$

Ekvivalentna situacija dobiva se i nakon primijene $\pi\big|_x$ impulsa u slijedu $\frac{\pi}{2}\big|_x - \tau - \pi\big|_y - 2\tau - \pi\big|_x - \tau$. Pod djelovanje hamiltonijana (A.15) slobodne spinske precesije

$$\sigma(t) = e^{-i\omega_s S_z t}\big(-S_y \cos(\omega_s \tau) - S_x \sin(\omega_s \tau)\big)e^{i\omega_s S_z t} \tag{A.105}$$

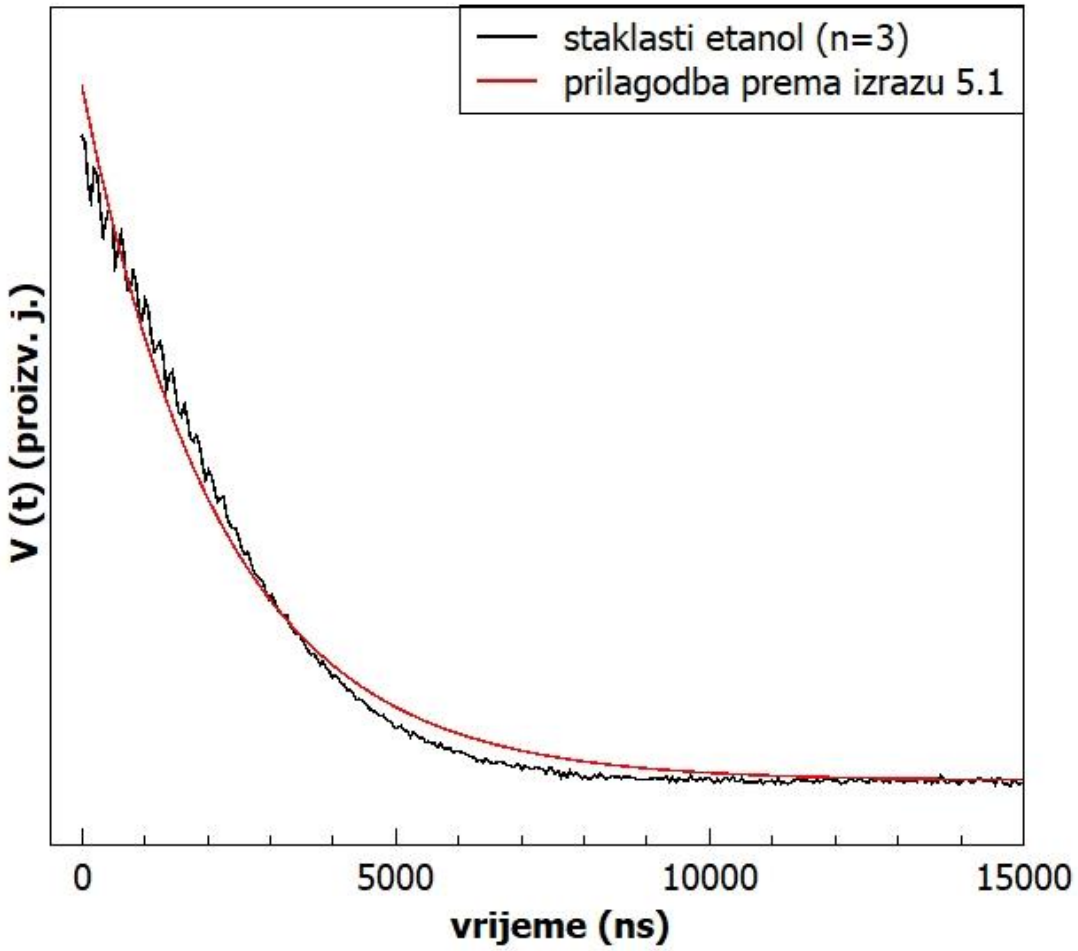
dobivamo

$$\sigma(t) = -S_y \cos(\omega_s(t-\tau)) + S_x \sin(\omega_s(t-\tau)) \xrightarrow{t=\tau} -S_y \tag{A.106}$$

tj. detektira se maksimalni signal duž y-osi u vremenu $t = \tau$ (Slika A.3.b). Impulsni slijed $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_x - 2\tau - \pi\Big|_y - \tau$ daje jednak rezultat koji se dobiva i za impulsni slijed $\frac{\pi}{2}\Big|_x - \tau - \pi\Big|_y - 2\tau - \pi\Big|_x - \tau$.

DODATAK B

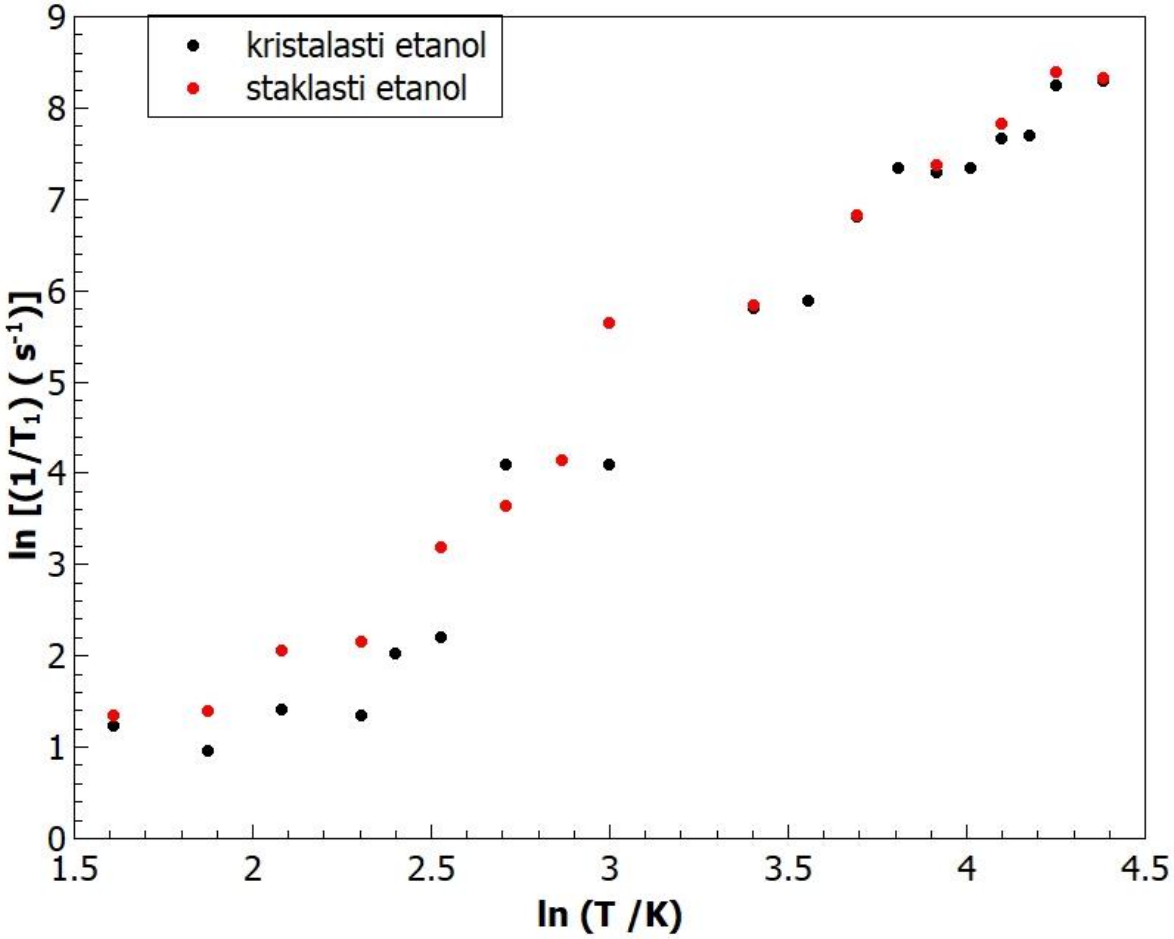
Monoeksponencijalna funkcija u opisu CPMG-CT eksperimenta staklastih uzoraka etanola



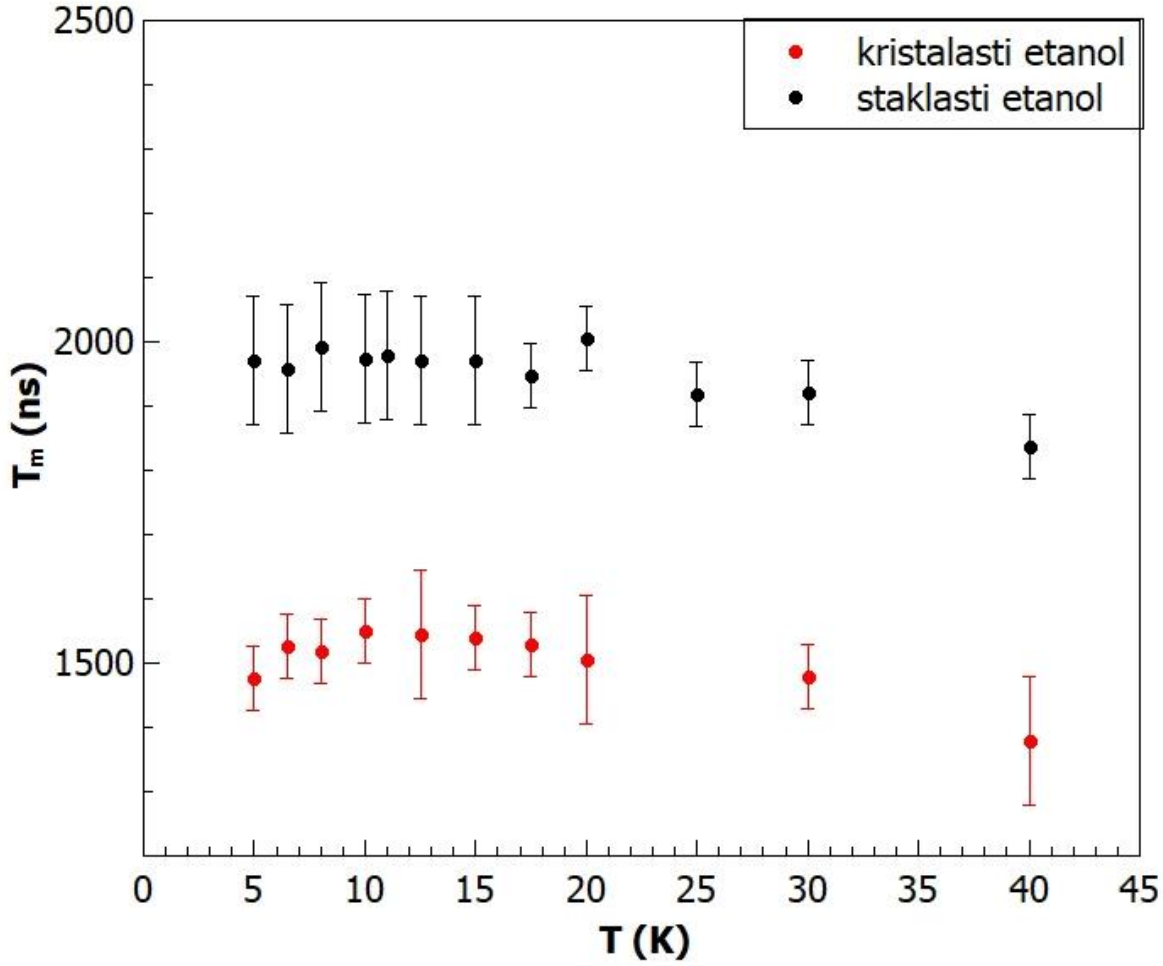
Slika B1 Vremensko trajanje signala spinske jeke nitroskilnog radikala TEMPO ugrađenog u staklasti etanol za CPMG-CT eksperiment u slučaju 3 primijenjena impulsa ($n = 3$) pri 20 K . Crvena linija označava prilagodbu prema izrazu 5.1.

DODATAK C

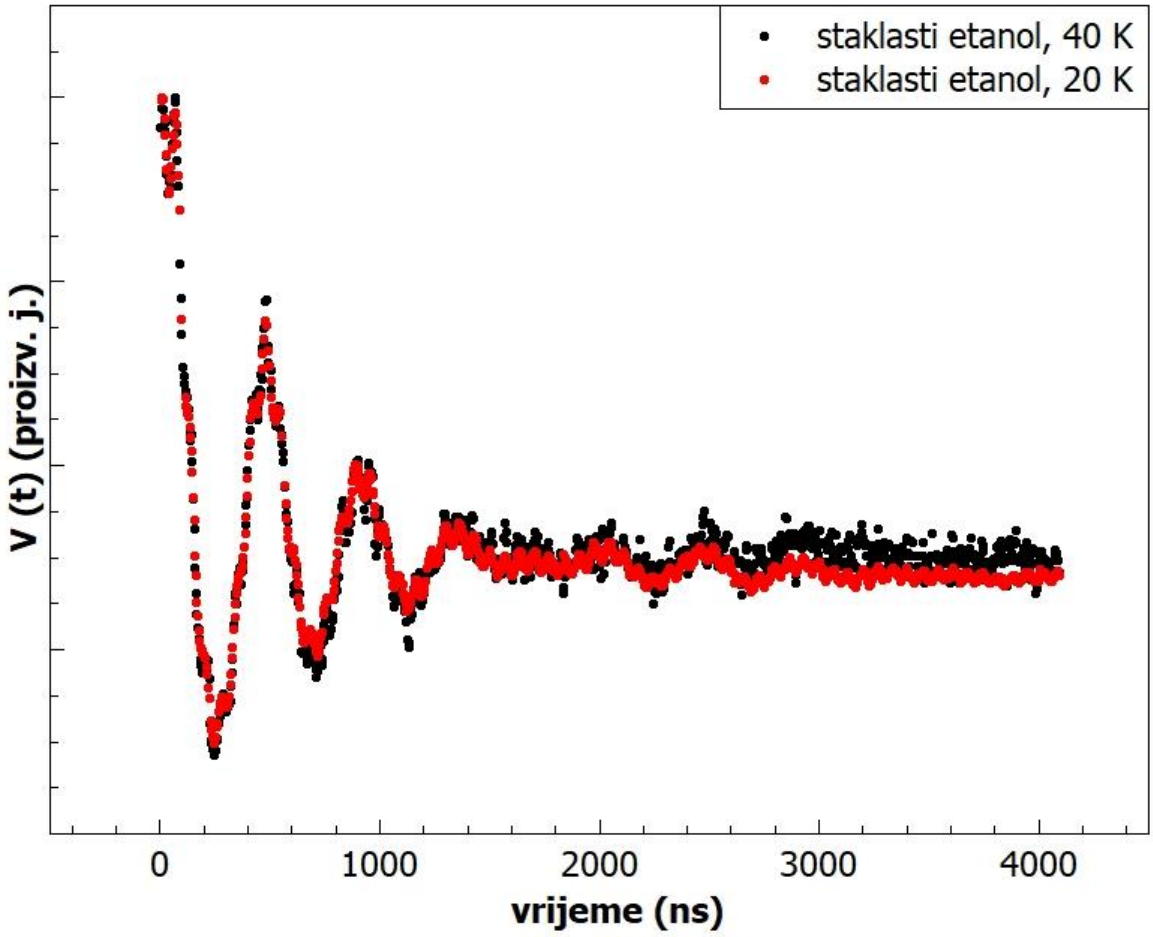
Mjerenje vremena relaksacije nitroksilnog radikala TEMPO u uzorcima etanola



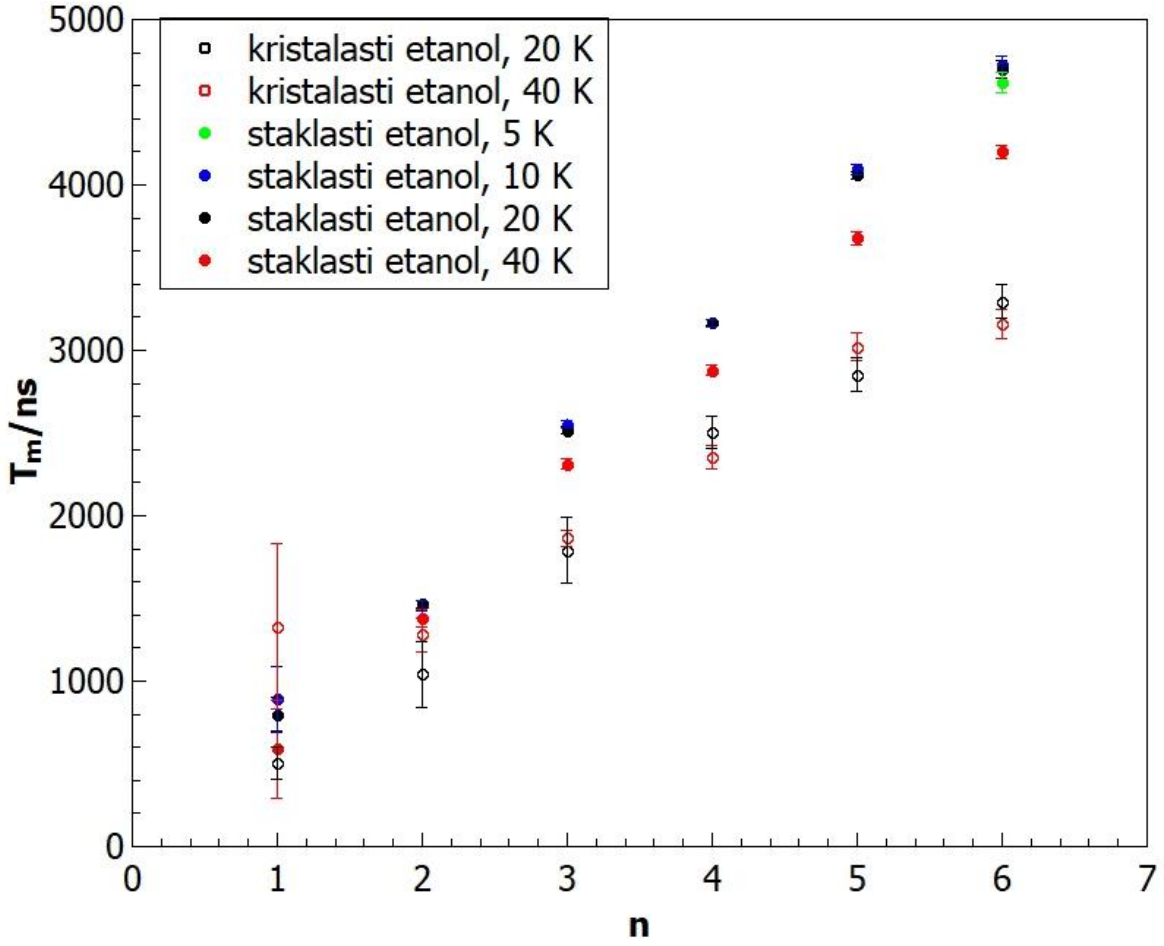
Slika C1 Temperaturna ovisnost brzine spin-rešetka relaksacije $\frac{1}{T_1}$ nitroksilnog radikala TEMPO u staklastom i kristalastom etanolu metodom inverzije magnetizacije [11].



Slika C2 Temperaturna ovisnost vremena relaksacije fazne memorije T_m deuteriranog nitroksilnog radikala TEMPO u staklastom i kristalastom etanolu dobivena u eksperimentima Hahnove spinske jeke prema izrazu (5.2).



Slika C3 Vremenska domena 3P_ESEEM eksperimenta nitroksilnog radikala TEMPO u staklastom uzorku etanola. Deuterirani nitroksilni radikal TEMPO ugrađen je u protonirani staklasti etanol.

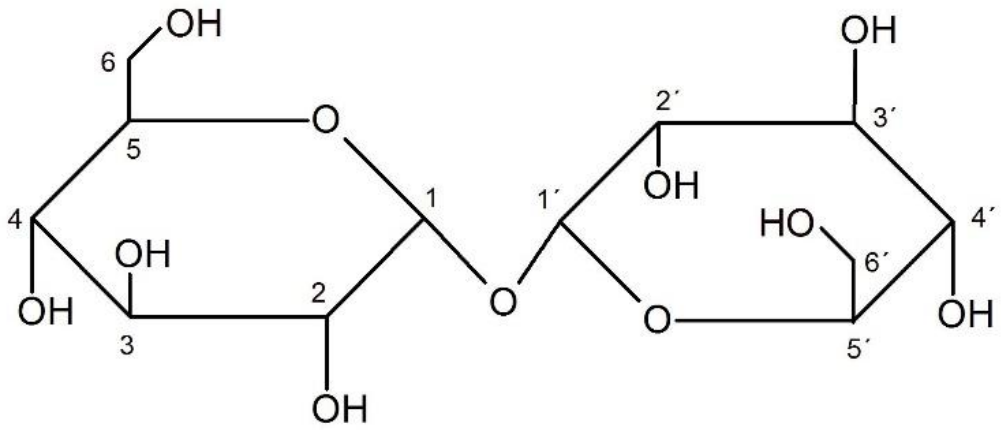


Slika C4 Vrijeme relaksacije fazne memorije T_m nitroksilnog radikala TEMPO ugrađenog u staklastom i kristalastom etanolu dobiveno pri različitim temperaturama u CPMG-CT eksperimentima prema izrazu (5.2).

DODATAK D

Tablice parametara asigniranih radikala R_1, R_2, R_3 i R_4 u trehalozi dobivenih iz simuliranih spektara

Za jednostavniju interpretaciju radikala induciranih γ-zračenjem moguće pozicije paramagnetskih centara u molekuli trehaloze, dane u tablicama D1 i D2, odnose se na atome numerirane prema slici D1.



Slika D1 Struktura molekule trehaloze s označenom numeracijom atoma.

Tablica D1. Parametri dobiveni simulacijom ESR spektara programskim paketom EasySpin [99]. Paramagnetski centri inducirani γ-zračenjem u staklastoj trehaloze g_1 i g_2 analizirani na ESR frekvencijama 9.5 GHz, 94 GHz i 244 GHz. Prikazane su glavne vrijednosti g-tenzora i tenzora hiperfinog cijepanja, hf, za protone pretpostavljenih radikala R_1, R_2, R_3 i R_4. Uzorak g_2 za razliku od uzorka g_1 dodatno je napuštan na $T = 363$ K dva sata. Podvučena znamenka u broju označava nepreciznost decimalnog mjesta.

Model	os	g	hf tenzor (MHz) H1 atom	hf tenzor (MHz) H2 atom	hf tenzor (MHz) H3 atom	težina*	
						n (GHz)	%
$\mathbf{R_1}^{g_1}$	x	2.00617	59.7	9.3	33.9	9.5	31
	y	2.00447	72.9	11.4	-6.1	94	10
	z	2.00221	67.2	12.1	5.3	244	50
			(H1 na C3)	(H2 na C1)	(H3 na O2)		
$\mathbf{R_1}^{g_2}$	x	2.00617	59.7	9.3	33.9	9.5	42
	y	2.00447	72.9	11.4	-6.1	94	42
	z	2.00221	67.2	12.1	5.3	244	42
			(H1 na C3)	(H2 na C1)	(H3 na O2)		
$\mathbf{R_2}^{g_1}$	x	2.00694	34.5	4.0	16.1	9.5	41
	y	2.00388	40.2	-5.2	12.7	94	80
	z	2.00232	-3.1	11.3	16.7	244	39
			(H1 na C1)	(H2 na C3)	(H3 na C5)		
$\mathbf{R_2}^{g_2}$	x	2.00694	34.5	4.0	16.1	9.5	48
	y	2.00388	40.2	-5.2	12.7	94	48
	z	2.00232	-3.1	11.3	16.7	244	48
			(H1 na C1)	(H2 na C3)	(H3 na C5)		
$\mathbf{R_3}^{g_1}$	x	2.00586	67.8	12.0	17.3	9.5	23
	y	2.00508	51.7	9.0	-17.4	94	11
	z	2.00211	12.7	0.1	35.3	244	10
			(H1 na C5)	(H2 na C6)	(H3 na O6)		
$\mathbf{R_3}^{g_2}$	x	2.00586	67.8	12.0	17.3	9.5	11
	y	2.00508	51.7	9.0	-17.4	94	11
	z	2.00211	12.7	0.1	35.3	244	11
			(H1 na C5)	(H2 na C6)	(H3 na O6)		
$\mathbf{R_4}^{g_1}$	x	2.00786	54.0	48.0	54.0	9.5	5
	y	2.00537	41.0	52.0	31.0	94	0.01
	z	2.00112	48.0	42.0	67.0	244	0.2
			(H1 na C4)	(H2 na C6)	(H3 na C6)		

* procijenjen postotni doprinos pojedine komponente ukupnom simuliranom spektra

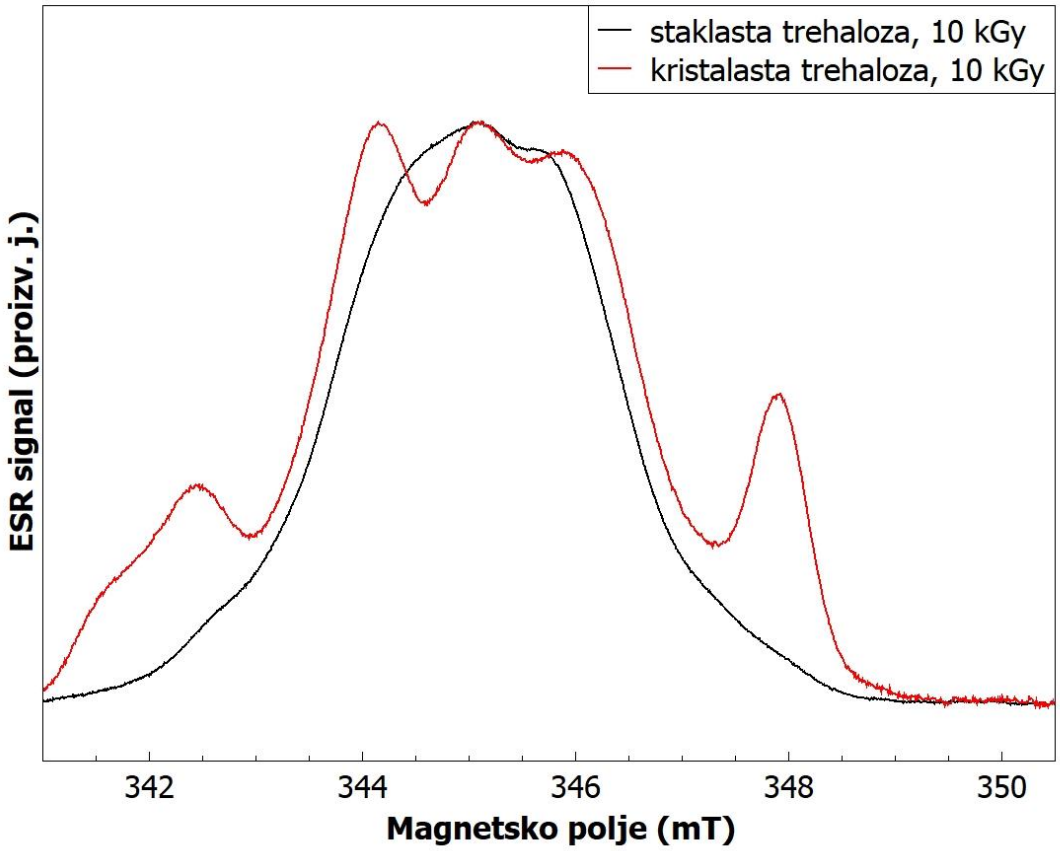
Tablica D2. Parametri dobiveni simulacijom ESR spektara programskim paketom EasySpin [99]. Paramagnetski centri inducirani γ-zračenjem u kristastoj trehaloze b_1 i b_2 analizirani na ESR frekvencijama 9.5 GHz, 94 GHz i 244 GHz. Prikazane su glavne vrijednosti g-tenzora i tenzora hiperfinog cijepanja, hf, za protone pretpostavljenih radikala R_1, R_2, R_3 i R_4. Uzorak b_2 za razliku od uzorka b_1 dodatno je napuštan 17 sati na $T = 363$ K. Podvučena znamenka u broju označava nepreciznost decimalnog mjesta.

Model	os	g	hf tenzor (MHz) H1 atom	hf tenzor (MHz) H2 atom	hf tenzor (MHz) H3 atom	težina*	
						n (GHz)	%
$\mathbf{R_1}^{\mathbf{b_1}}$	x	2.00613	47.0	12.0	3.0	9.5	45
	y	2.00237	36.0	39.0	19.0	94	20
	z	2.00229	76.0	-9.0	14.0	244	37
			(H1 na ?)	(H2 na ?)	(H3 na ?)		
$\mathbf{R_1}^{\mathbf{b_2}}$	x	2.00613	45.1	12.2	7.1	9.5	37
	y	2.00237	42.9	23.2	13.8	94	37
	z	2.00229	30.6	5.2	13.4	244	37
			(H1 na C3)	(H2 na O2)	(H3 na O3)		
$\mathbf{R_2}^{\mathbf{b_1}}$	x	2.00543	43.1	13.8	5.2	9.5	20
	y	2.00477	16.5	-5.0	24.2	94	26
	z	2.00164	25.5	13.6	23.0	244	9
			(H1 na C1)	(H2 na C3)	(H3 na C5)		
$\mathbf{R_2}^{\mathbf{b_2}}$	x	2.00543	43.1	13.8	5.2	9.5	9
	y	2.00477	16.5	-5.0	24.2	94	9
	z	2.00164	25.5	16.6	23.0	244	9
			(H1 na C1)	(H2 na C3)	(H3 na C5)		
$\mathbf{R_3}^{\mathbf{b_1}}$	x	2.00620	24.2	2.5	4.5	9.5	18
	y	2.00400	24.6	3.0	4.7	94	40
	z	2.00258	24.5	3.2	4.7	244	42
			(H1 na C1)	(H2 na O2)	(H3 na C4)		
$\mathbf{R_3}^{\mathbf{b_2}}$	x	2.00620	30.9	-4.1	13.2	9.5	42
	y	2.00400	24.6	4.0	0.8	94	42
	z	2.00258	19.7	5.4	2.9	244	42
			(H1 na C1)	(H2 na O2)	(H3 na C4)		
$\mathbf{R_4}^{\mathbf{b_1}}$	x	2.00699	70.2	77.2	22.1	9.5	17
	y	2.00398	80.7	82.5	-12.1	94	14
	z	1.99918	90.9	50.9	28.7	244	12
			(H1 na C4′)	(H2 na C6′)	(H3 na C6′)		
$\mathbf{R_4}^{\mathbf{b_2}}$	x	2.00699	81.3	67.3	5.2	9.5	12
	y	2.00398	78.2	79.1	18.6	94	12
	z	1.99918	76.6	65.6	17.5	244	12
			(H1 na C4′)	(H2 na C6′)	(H3 na C6′)		

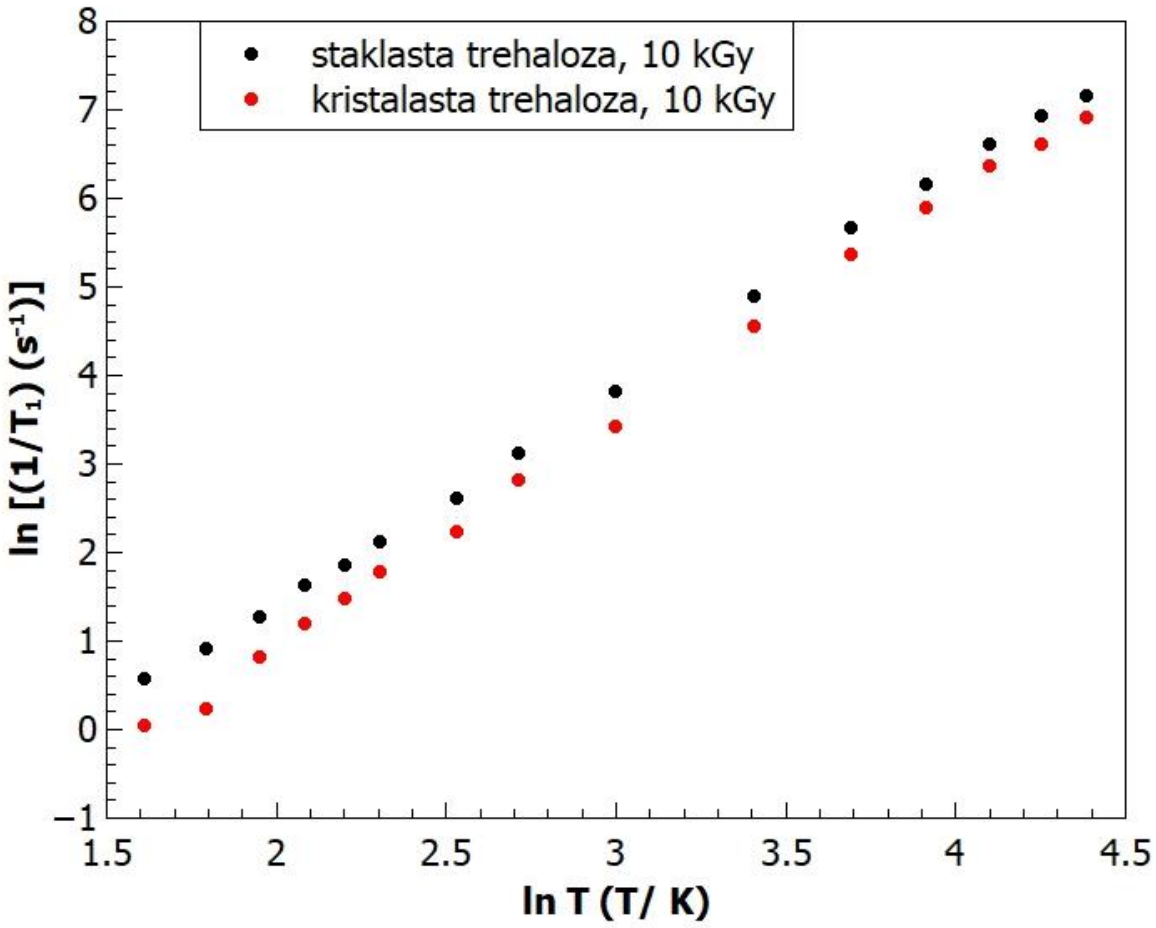
* procijenjen postotni doprinos pojedine komponente ukupnom simuliranom spektra

DODATAK E

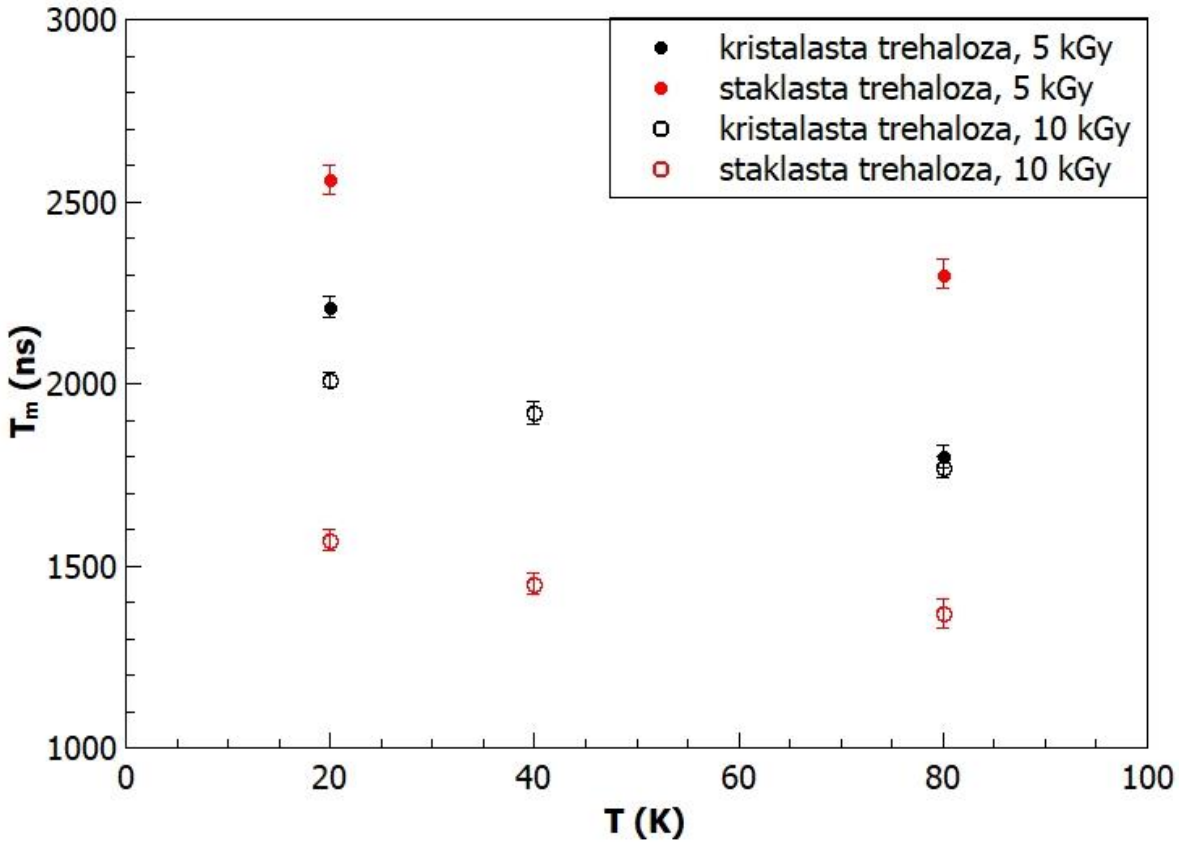
Mjerenje vremena relaksacije paramagnetskih centara induciranih u uzorcima trehaloze



Slika E1 Signal elektronske spinske jeke paramagnetskih centara induciranih u polimorfima trehaloze snimljen pri 40 K kao funkcija magnetskog polja, FSE. Staklasta i kristalasta trehaloza ozračene su dozom od 10 kGy. ESR mjerenja provedena su pri frekvenciji od 9.5 GHz.



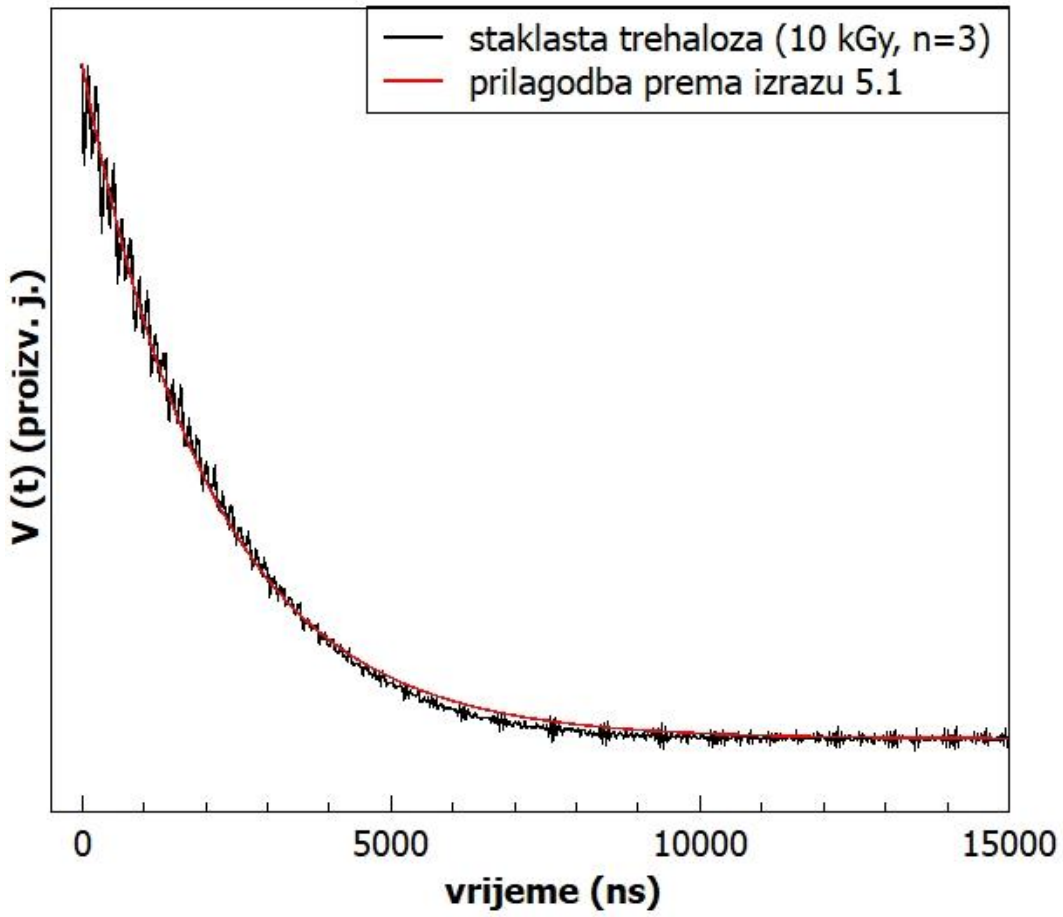
Slika E2 Ovisnost brzine spin-rešetka relaksacije $\frac{1}{T_1}$ o temperaturi za paramagnetske centre inducirane u staklastoj i kristalastoj trehalozi u temperaturnom intervalu od 5-80 K [10].



Slika E3 Temperaturna ovisnost vremena relaksacije fazne memorije T_m paramagnetskih centara staklaste i kristalaste trehaloze ozračene dozama od 5 i 10 kGy na poziciji $B_D \approx$ 346.0 mT u temperaturnom intervalu od 20-80 K. Vremena relaksacije fazne memorije T_m su izračunata prema izrazu (5.1).

DODATAK F

Monoeksponencijalna funkcija u opisu CPMG-CT eksperimenta staklastih uzorka trehaloze



Slika F1 Vremensko trajanje signala spinske jeke paramagnetskih radikala induciranih γ-zračenjem doze 10 kGy u uzorku staklaste trehaloze za CPMG-CT eksperiment u slučaju 3 primijenjena impulsa ($n = 3$) pri 20 K. Crvena linija označava prilagodbu prema izrazu 5.1.

DODATAK G

Životopis

Jurica Jurec rođen je u Zagrebu, 6. prosinca 1987. Završio je Osnovnu školu Zlatar Bistrica u Zlatar Bistrici te Srednju školu Zlatar u Zlataru, smjer opća gimnazija. Nakon toga upisao je istraživački smjer na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu na kojem je diplomirao obranivši temu svog rada Neutronska osjetljivost C_6D_6 scintilacijskog detektora. Zapošljava se kao nastavnik matematike i fizike u OŠ Belec iz Belca pa nakon toga u OŠ Ljudevit Gaj iz Novog Golubovca. U svibnju 2015. zapošljava se u Laboratoriju za magnetske rezonancije Zavoda za fizikalnu kemiju Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu u sklopu projekta pod nazivom *Low-temperature molecular dynamics of systems exhibiting lattice disorder probed by ESR*. Sukladno tome u jesen te iste godine upisuje poslijediplomski studij fizike kondenzirane materije. Područje njegovog znanstvenog rada je proučavanje niskotemperaturne dinamike neuređenih sustava metodom ESR spektroskopije. Dosad je objavio tri znanstvena rada u časopisima koje citira baza Current Contents (CC) te je svoje radove prezentirao na međunarodnim znanstvenim skupovima kao i na 2. i 3. Simpoziju studenata doktorskih studija PMF-a. Promiče popularizaciju znanosti sudjelovanjem na Danima otvorenih vrata Instituta Ruđer Bošković 2015., 2017., 2018. i 2019. godine.

DODATAK H

Popis radova

F.1 Radovi obljavljeni u časopisima koje citira baza Current Contents (CC):

1) Jurec, Jurica; Rakvin, Boris; Jokić, Milan; Kveder, Marina: Electron spin decoherence as a measure of nuclear spin bath frustration, Journal of non-crystalline solids, 471 (2017) 435-438.

2) Šarić, Iva; Jurec, Jurica; Reijerse, Edward; Maltar-Strmečki, Nadica: Rakvin, Boris; Kveder, Marina; Impact of disorder on formation of free radicals by gamma-irradiation: Multi-frequency EPR studies of trehalose polymorphs, Journal of physics and chemistry of solids, 123 (2018) 124-132.

3) Baibekov, Eduard I.; Jurec, Jurica; Rakvin, Boris; Kveder, Marina; Rabi oscillations as a tool to detect strong coupling of paramagnetic center with the nuclear spin bath, Journal of non-crystalline solids 519 (2019) 119440.

F.2 Popis javnih izlaganja

1) Šarić, Iva; Jurec, Jurica; Reijerse, Edward; Kveder, Marina; Multifrequency EPR study of stable free radicals in anhydrous trehalose induced by ionizing radiation; Theory and practise in spectroscopy and electrochemistry, University of Groningen, Groningen, Nizozemska (2016) (postersko izlaganje).

2) Jurec, Jurica; Rakvin, Boris; Jokić, Milan; Ilakovac-Kveder, Marina; Electron spin decoherence as a measure of nuclear spin bath frustration; Solid-State Science & Research, Zagreb, Hrvatska (2017) (postersko izlaganje).

3) Jurec, Jurica; Rakvin, Boris; Jokić, Milan; Ilakovac-Kveder, Marina; Probing the differences for TEMPO incorporated in glassy & crystalline ethanol using constant time CPMG

experiment; C-MAC Euroschool in Material Science 2017.: Physical properties I- electrons, phonons and interactions in complex systems, Split, Hrvatska, (2017) (postersko izlaganje).

4) Jurec, Jurica; Rakvin, Boris; Jokić, Milan; Ilakovac-Kveder, Marina; Probing the differences for TEMPO incorporated in glassy and crystalline ethanol using constant time CPMG experiment; 2. simpozij doktorskih studenata PMF-a Zagreb, Hrvatska (2018) (postersko izlaganje).

5) Jurec, Jurica; You, Jiangyang; Rakvin, Boris; Jokić, Milan; Carić, Dejana; Ilakovac-Kveder, Marina; Efficiency of dynamical decoupling using constant time CPMG experiment in two different model systems; PETER Summer School, CEITEC Brno, Češka Republika (2018) (usmeno izlaganje).

6) Jurec, Jurica; Ispitivanje niskotemperaturne molekulske dinamike u sustavu neuređene rešetke metodom ESR; 3. simpozij doktorskih studenata PMF-a Zagreb, Hrvatska (2019) (usmeno izlaganje).

7) Jurec, Jurica; You, Jiangyang; Rakvin, Boris; Jokić, Milan; Carić, Dejana; Ilakovac-Kveder, Marina; Role of nuclear spectral diffusion as the measure of disorder in materials; Solid-State Science & Research, Zagreb, Hrvatska (2019) (postersko izlaganje).

8) Jurec, Jurica; You, Jiangyang; Rakvin, Boris; Jokić, Milan; Carić, Dejana; Ilakovac-Kveder, Marina; Role of NSD as the measure of disorder in materials; Alexander von Humboldt Foundation: Science and educational challenges facing Europe in the next decade, Zagreb, Hrvatska (2019) (postersko izlaganje).

DODATAK I

Popis stranih pojmova i kratica

boson peak (BP) - bozonski vršak

continuous wave ESR (CW-ESR) - ESR eksperiment kontinuiranog vala

CPMG - Carr-Purcell-Meiboom-Gill impulsni slijed

CPMG-CT - CPMG impulsni slijed konstantnog vremena

density functional theory (DFT) – teorija funkcionala gustoće

dynamical decoupling - dinamičko rasprezanje

EPR- elektronska paramagnetska rezonancija

ESR - elektronska spinska rezonancija

electron spin echo envelope modulation (ESEEM) –modulacija elektronske spinske jeke

field sweep echo (FSE) - mjerenje signala elektronske spinske jeke kao funkcije magnetskog polja

free induction decay (FID) - signal slobodnog spinskog raspada

glass aging process – proces starenja stakla

hf – hiperfino međudjelovanje

instantaneous diffusion - trenutna difuzija

linked cluster expansion (LCE)- pristup klastera protonskih međudjelovanja

nuclear spectral diffusion (NSD) - nuklearna spektralna difuzija

ODC - orijentacijski neuređena kristalasta faza, orijentacijsko staklo

PC - plastična kristalasta faza

SCL - pothlađena kapljevina

sudden jump model - model naglog skoka

spin echo - spinska jeka

soft potential model - model mekog potencijala

stretch exponential model- model „nategnutog“ eksponenta

T_1- spin-rešetka vrijeme relaksacije

T_2- spin-spin vrijeme relaksacije

T_g- temperatura staklastog prijelaza

T_m - vrijeme relaksacije fazne memorije

$\mathrm{TRE_h}$- trehaloza dihidrat

TRE_{α}, TRE_{β}, TRE_{γ}- kristalasti oblici trehaloze

TRE_{g}- staklasto stanje trehaloze

two level system (TLS) - tuneliranje u sustavu dva minimuma energetske potencijalne barijere

LITERATURA

[1] R. Noriega, J. Rivnay, K. Vandewal, F.P.V. Koch, N. Stingelin, P. Smith, M.F. Toney, A. Salleo, A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers, Nature Materials, 12 (2013) 1038.

[2] D. S. Fisher, G. M. Grinstein, A. Khurana, Theory of Random Magnets, Physics Today, 41 (1988) 56-67.

[3] L. Berthier, G. Biroli, Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials, Reviews of Modern Physics, 83 (2011) 587-645.

[4] A. Hirata, L.J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A.R. Yavari, M.W. Chen, Geometric Frustration of Icosahedron in Metallic Glasses, Science, 341 (2013) 376-379.

[5] Z.T. Wang, J. Pan, Y. Li, C.A. Schuh, Densification and Strain Hardening of a Metallic Glass under Tension at Room Temperature, Physical Review Letters, 111 (2013) 135504.

[6] C. Ferrante, E. Pontecorvo, G. Cerullo, A. Chiasera, G. Ruocco, W. Schirmacher, T. Scopigno, Acoustic dynamics of network-forming glasses at mesoscopic wavelengths, Nature Communications, 4 (2013) 1793.

[7] N.P. Giorgadze, L.Z. Zakharov, Effect of boson peak on low-temperature electron spin–lattice relaxation in amorphous materials, Low Temperature Physics, 24 (1998) 198-200.

[8] R.C. Zeller, R.O. Pohl, Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids, Physical Review B, 4 (1971) 2029-2041.

[9] G. Floridi, D. Brandis, O. Kanert, K.P. Dinse, S. Cannistraro, Continuous-wave and pulsed-EPR study of the 65-Cu(2+)-doped NaOD-water system in the amorphous and polycrystalline phases, Physical Review B, 48 (1993) 13474-13480.

[10] M. Kveder, I. Šarić, D. Merunka, M. Jokić, S. Valić, B. Rakvin, The anhydrous solid trehalose: Low-temperature EPR study of glassy and boson peak modes, Journal of Non-Crystalline Solids, 375 (2013) 19-24.

[11] D. Merunka, M. Kveder, M. Jokić, B. Rakvin, Effect of glassy modes on electron spin–lattice relaxation in solid ethanol, Journal of Magnetic Resonance, 228 (2013) 50-58.

[12] D. Merunka, M. Kveder, B. Rakvin, Effect of thermally activated dynamics on electron spin–lattice relaxation in glasses, Chemical Physics Letters, 515 (2011) 19-22.

[13] M. Kveder, D. Merunka, M. Jokić, J. Makarević, B. Rakvin, Electron spin-lattice relaxation in solid ethanol: Effect of nitroxyl radical hydrogen bonding and matrix disorder, Physical Review B, 80 (2009) 052201.

[14] E.L. Hahn, Spin Echoes, Physical Review, 80 (1950) 580-594.
[15] H.Y. Carr, E.M. Purcell, Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments, Physical Review, 94 (1954) 630-638.
[16] S. Meiboom, D. Gill, Modified Spin Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times, Review of Scientific Instruments, 29 (1958) 688-691.
[17] G. Jeschke, M. Pannier, A. Godt, H.W. Spiess, Dipolar spectroscopy and spin alignment in electron paramagnetic resonance, Chemical Physics Letters, 331 (2000) 243-252.
[18] T.H. Taminiau, J.J.T. Wagenaar, T. van der Sar, F. Jelezko, V.V. Dobrovitski, R. Hanson, Detection and Control of Individual Nuclear Spins Using a Weakly Coupled Electron Spin, Physical Review Letters, 109 (2012) 137602.
[19] G. Mitrikas, E. Efthimiadou, G. Kordas, Extending the Electron Spin Coherence Time of Atomic Hydrogen by Dynamical Decoupling, Physical chemistry chemical physics 16 (2013) 1-6.
[20] C. Talón, M.A. Ramos, S. Vieira, Low-temperature specific heat of amorphous, orientational glass, and crystal phases of ethanol, Physical Review B, 66 (2002) 012201.
[21] F. Migliardo, S. Magazù, M. Gonzalez, C. Mondelli, Study of the Boson Peak and Fragility of Bioprotectant Glass-Forming Mixtures by Neutron Scattering, Advances in Materials Science and Engineering, 2013 (2013) 6.
[22] M. Kveder, D. Merunka, M. Jokić, B. Rakvin, EPR study of crystalline and glassy ethanol, Journal of Non-Crystalline Solids, 354 (2008) 5201-5203.
[23] T.C. Boothby, H. Tapia, A.H. Brozena, S. Piszkiewicz, A.E. Smith, I. Giovannini, L. Rebecchi, G.J. Pielak, D. Koshland, B. Goldstein, Tardigrades Use Intrinsically Disordered Proteins to Survive Desiccation, Molecular Cell, 65 (2017) 975-984.
[24] T. Chen, A. Fowler, M. Toner, Literature Review: Supplemented Phase Diagram of the Trehalose–Water Binary Mixture, Cryobiology, 40 (2000) 277-282.
[25] A. Cesàro, All dried up, Nature Materials, 5 (2006) 593.
[26] M. Ivanov, S. Prikhod'ko, N. Adonin, I. Kirilyuk, S. V. Adichtchev, N. V. Surovtsev, S. Andreevich Dzuba, M. V. Fedin, Structural Anomalies in Ionic Liquids near the Glass Transition Revealed by Pulse EPR, The Journal of Physical Chemistry Letters, 9 (2018) 4607-4612.
[27] A. Kuzhelev, R. K. Strizhakov, O. Krumkacheva, Y. F. Polienko, D. Morozov, G. Shevelev, D. Pyshnyi, I. Kirilyuk, M. V. Fedin, E.G. Bagryanskaya, Room-Temperature Electron Spin Relaxation of Nitroxides Immobilized in Trehalose: Effect of Substituents Adjacent to NO-group, Journal of Magnetic Resonance, 266 (2016) 1-7.

[28] M. Tarpan, H. De Cooman, E. Hole, M. Waroquier, F. Callens, Radiation Products at 77 K in Trehalose Single Crystals: EMR and DFT Analysis, The journal of physical chemistry A, 116 (2012) 3377-3387.
[29] M. Thangswamy, P. Maheshwari, D. Dutta, V. G. Rane, P. Pujari, Does a Binary Phase Diagram Exist for a Solvent Containing a Single Solute Molecule? Case of a Neutral Solute Molecule in Ethanol, The Journal of Physical Chemistry C, 123 (2019) 11244-11256.
[30] J. A. Weil, J. R. Bolton, J.E. Wertz, Electron Paramagnetic Resonance, John Wiley & sons, Inc., New York, 1994.
[31] C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Springer-Verlag, New York Berlin Heidelberg, 1996.
[32] Arthur Schweiger, G. Jeschke, Principles of pulse electron paramagnetic resonance, Oxford University press, 2001.
[33] A. Abragam, B. Bleaney, Electron paramagnetic resonance of transition ions Clarendon press, Oxford, 1970.
[34] M.M. Roessler, E. Salvadori, Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences, Chemical Society Reviews, 47 (2018) 2534-2553.
[35] W. Yang, W.-L. Ma, R.-B. Liu, Quantum many-body theory for electron spin decoherence in nanoscale nuclear spin baths, Reports on Progress in Physics, 80 (2016) 016001.
[36] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, New York, 1996.
[37] Y.M. Galperin, V.L. Gurevich, V.I. Kozub, Disorder-Induced Low-Frequency Noise in Small Systems: Point and Tunnel Contacts in the Normal and Superconducting State, Europhysics Letters (EPL), 10 (1989) 753-758.
[38] L. Piché, R. Maynard, S. Hunklinger, J. Jäckle, Anomalous Sound Velocity in Vitreous Silica at Very Low Temperatures, Physical Review Letters, 32 (1974) 1426-1429.
[39] M.D. Ediger, Spatially Heterogeneous Dynamics in Supercooled Liquids, Annual Review of Physical Chemistry, 51 (2000) 99-128.
[40] I.M. Kalogeras, H. Hagg Lobland, The nature of the glassy state: Structure and glass transitions, Journal of Materials Education, 34 (2012) 69-94.
[41] W. Kauzmann, The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures, Chemical Reviews, 43 (1948) 219-256.
[42] G. Biroli, J.P. Garrahan, Perspective: The glass transition, The Journal of Chemical Physics, 138 (2013) 1-12.

[43] S. Dzuba, Libration motion of guest spin probe molecules in organic glasses: CW EPR and electron spin echo study, Spectrochimica acta Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy, 56 (2000) 227-234.
[44] E. Kirilina, I. A Grigoriev, S. Dzuba, Orientational motion of nitroxides in molecular glasses: Dependence on the chemical structure, on the molecular size of the probe, and on the type of the matrix, The Journal of chemical physics, 121 (2005) 12465-12471.
[45] A. Zecevic, G.R. Eaton, S.S. Eaton, M. Lindgren, Dephasing of electron spin echoes for nitroxyl radicals in glassy solvents by non-methyl and methyl protons, Molecular Physics, 95 (1998) 1255-1263.
[46] H.K.J. Falcetta, Introduction to Polymer Science and Technology: An SPE Textbook, John Wiley & sons inc, New York, 1977.
[47] U. Buchenau, Y.M. Galperin, V.L. Gurevich, D.A. Parshin, M.A. Ramos, H.R. Schober, Interaction of soft modes and sound waves in glasses, Physical Review B, 46 (1992) 2798-2808.
[48] T.S. Grigera, V. Martín-Mayor, G. Parisi, P. Verrocchio, Vibrations in glasses and Euclidean random matrix theory, Journal of Physics: Condensed Matter, 14 (2002) 2167-2179.
[49] M.T. Cicerone, C.L. Soles, Fast Dynamics and Stabilization of Proteins: Binary Glasses of Trehalose and Glycerol, Biophysical Journal, 86 (2004) 3836-3845.
[50] B. Rakvin, N. Maltar-Strmečki, C. M Ramsey, N. Dalal, Heat capacity and electron spin echo evidence for low frequency vibrational modes and lattice disorder in L-alanine at cryogenic temperatures, The Journal of chemical physics, 120 (2004) 6665-6673.
[51] B. Mantisi, S. Adichtchev, S. Sirotkin, L. Rafaelly, L. Wondraczek, H. Behrens, C. Marcenat, N.V. Surovtsev, A. Pillonnet, E. Duval, B. Champagnon, A. Mermet, Non-Debye normalization of the glass vibrational density of states in mildly densified silicate glasses, Journal of Physics: Condensed Matter, 22 (2009) 025402.
[52] A.I. Chumakov, G. Monaco, A. Fontana, A. Bosak, R.P. Hermann, D. Bessas, B. Wehinger, W.A. Crichton, M. Krisch, R. Rüffer, G. Baldi, G. Carini Jr, G. Carini, G. D'Angelo, E. Gilioli, G. Tripodo, M. Zanatta, B. Winkler, V. Milman, K. Refson, M.T. Dove, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, R. Keding, Y.Z. Yue, Role of Disorder in the Thermodynamics and Atomic Dynamics of Glasses, Physical Review Letters, 112 (2014) 025502.
[53] M. Hassaine, M.A. Ramos, A.I. Krivchikov, I.V. Sharapova, O.A. Korolyuk, R.J. Jiménez-Riobóo, Low-temperature thermal and elastoacoustic properties of butanol glasses:

Study of position isomerism effects around the boson peak, Physical Review B, 85 (2012) 104206.
[54] G. Monaco, V.M. Giordano, Breakdown of the Debye approximation for the acoustic modes with nanometric wavelengths in glasses, Proceedings of the National Academy of Sciences, 106 (2009) 3659.
[55] V. G. Karpov, M. I. Klinger, F.N. Ignat'ev, Theory of the low-temperature anomalies. in the thermal properties of amorphous structures, Journal of Experimental and Theoretical Physics, 57 (1983) 439-448.
[56] W. Schirmacher, G. Diezemann, C. Ganter, Harmonic Vibrational Excitations in Disordered Solids and the ``Boson Peak", Physical Review Letters, 81 (1998) 136-139.
[57] W. Schirmacher, Thermal conductivity of glassy materials and the "boson peak", Europhysics Letters, 73 (2006) 892-898.
[58] L. Kevan, R.N. Schwatz, Time Domain Electron Spin Resonance, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
[59] M. Brustolon, A. Barbon, Pulsed EPR of Paramagnetic Centers in Solid Phases, in, 2003, pp. 39-93.
[60] S.K. Hoffmann, W. Hilczer, J. Goslar, M.M. Massa, R. Calvo, Electron Spin Relaxation in Pseudo-Jahn–Teller Low-Symmetry Cu(II) Complexes in Diaqua(L-Aspartate)Zn(II)·H2O Crystals, Journal of Magnetic Resonance, 153 (2001) 92-102.
[61] J. Dolinsek, P.M. Cereghetti, R. Kind, Phonon-Assisted Spin Diffusion in Solids, 2000.
[62] J. Soetbeer, M. Hülsmann, A. Godt, Y. Polyhach, G. Jeschke, Dynamical decoupling of nitroxides in o-terphenyl: a study of temperature, deuteration and concentration effects, Physical Chemistry Chemical Physics, 20 (2018) 1615-1628.
[63] M. Brustolon, A. Zoleo, A. Lund, Spin Concentration in a Possible ESR Dosimeter: An Electron Spin Echo Study on X-Irradiated Ammonium Tartrate, Journal of Magnetic Resonance, 137 (1999) 389-396.
[64] M.A. Ramos, I.M. Shmyt'ko, E.A. Arnautova, R.J. Jiménez-Riobóo, V. Rodrı´guez-Mora, S. Vieira, M.J. Capitán, On the phase diagram of polymorphic ethanol: Thermodynamic and structural studies, Journal of Non-Crystalline Solids, 352 (2006) 4769-4775.
[65] C. Talón, M.A. Ramos, S. Vieira, G.J. Cuello, F.J. Bermejo, A. Criado, M.L. Senent, S.M. Bennington, H.E. Fischer, H. Schober, Low-temperature specific heat and glassy dynamics of a polymorphic molecular solid, Physical Review B, 58 (1998) 745-755.

[66] M.A. Ramos, V. Rodríguez-Mora, R.J. Jiménez-Riobóo, Calorimetric and acoustic experiments on orientationally disordered and fully ordered crystalline phases of ethanol, Journal of Physics: Condensed Matter, 19 (2007) 205135.
[67] M.A. Ramos, M. Hassaine, B. Kabtoul, R.J. Jiménez-Riobóo, I.M. Shmyt'ko, A.I. Krivchikov, I.V. Sharapova, O.A. Korolyuk, Low-temperature properties of monoalcohol glasses and crystals, Low Temperature Physics, 39 (2013) 468-472.
[68] M. Kveder, D. Merunka, A. Ilakovac, J. Makarević, M. Jokić, B. Rakvin, Direct evidence for the glass-crystalline transformation in solid ethanol by means of a nitroxide spin probe, Chemical Physics Letters, 419 (2006) 91-95.
[69] M. Kveder, M. Jokić, B. Rakvin, Fast motion in molecular solids at low temperatures: Evidence from a pulsed electron paramagnetic resonance study of nitroxyl radical relaxation, The Journal of Chemical Physics, 134 (2011) 044531.
[70] M. Kveder, B. Rakvin, M. Jokić, E. Reijerse, A comparative study of electron spin decoherence at X- and W-band frequencies as a function of local disorder, Journal of Non-Crystalline Solids, 414 (2015) 27-32.
[71] M. Kveder, D. Merunka, M. Jokić, B. Rakvin, Low-temperature electron-spin relaxation in the crystalline and glassy states of solid ethanol, Physical Review B, 77 (2008) 094202.
[72] M. Kveder, D. Merunka, A. Ilakovac, B. Rakvin, A multi-frequency EPR spectroscopy approach in the detection of boson peak excitations, Journal of Magnetic Resonance, 213 (2011) 26-31.
[73] D.A. Parshin, S. Sahling, Heat release in glasses at low temperatures, Physical Review B, 47 (1993) 5677-5688.
[74] M. Kveder, B. Rakvin, M. Jokić, E. Reijerse, Frozen-in disorder probed by electron spin relaxation, Solid State Communications, 167 (2013) 23-26.
[75] T. Taga, M. Senma, K. Osaki, The crystal and molecular structure of trehalose dihydrate, Acta Crystallographica Section B, 28 (1972) 3258-3263.
[76] F. Sussich, F. Princivalle, A. Cesàro, The interplay of the rate of water removal in the dehydration of α,α-trehalose, Carbohydrate Research, 322 (1999) 113-119.
[77] A. Graslund, G. Lofroth, Free Radicals in gamma-Irradiated Single Crystals of Trehalose Dihydrate and Sucrose Studied by Electron Paramagnetic Resonance, Acta Chemica Scandinavica 29 B (1975) 475.
[78] P.O. Samskog, L.D. Kispert, A. Lund, An ESR study of 77 K alkoxy and hydroxyalkyl radicals in x ray irradiated trehalose single crystals, The Journal of Chemical Physics, 77 (1982) 2330-2335.

[79] P.O. Samskog, L.D. Kispert, A. Lund, Geometric model of trapped electrons in trehalose single crystals x ray irradiated at 3 K. An EPR studya), The Journal of Chemical Physics, 78 (1983) 5790-5794.
[80] M.A. Tarpan, H. De Cooman, E. Sagstuen, M. Waroquier, F. Callens, Identification of primary free radicals in trehalose dihydrate single crystals X-irradiated at 10 K, Physical Chemistry Chemical Physics, 13 (2011) 11294-11302.
[81] H.D. Cooman, M.A. Tarpan, H. Vrielinck, M. Waroquier, F. Callens, Room Temperature Radiation Products in Trehalose Single Crystals: EMR and DFT Analysis, Radiation Research, 179 (2013) 313-322.
[82] I. Šarić, M. Jokić, B. Rakvin, M. Kveder, N. Maltar-Strmečki, The effect of thermal treatment of radiation-induced EPR signals of different polymorphic forms of trehalose, Applied Radiation and Isotopes, 83 (2014) 41-46.
[83] H. J. Reisener, A. S. Perlin, G. A. Ledingham, H.R. Goldschmid, Canadian journal of biochemistry and physiology, 40 (1962) 1248.
[84] I. Saric, J. Jurec, E. Reijerse, B. Rakvin, M. Kveder, Impact of disorder on formation of free radicals by gamma-irradiation: Multi-frequency EPR studies of trehalose polymorphs, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 123 (2018) 124-132.
[85] J. Jiang, R.T. Weber, ELEXSYS E 500 EPR Spectrometer User's Manual, Bruker manual, 2001.
[86] R.T. Weber, ELEXSYS E 580 Pulse EPR Spectrometer User's Manual, Bruker manual, 2001.
[87] https://epr.ethz.ch/education/basic-concepts-of-epr/cw-and-pulse-epr.html, CW and Pulse EPR, ETH Zürich, Zürich, 2019.
[88] J.J.L. Morton, A.M. Tyryshkin, A. Ardavan, K. Porfyrakis, S.A. Lyon, G.A.D. Briggs, A new mechanism for electron spin echo envelope modulation, The Journal of Chemical Physics, 122 (2005) 174504.
[89] M. Lindgren, G.R. Eaton, S. S. Eaton, B.-H. Jonsson, P. Hammarström, M. Svensson, U. Carlsson, Electron spin echo decay as a probe of aminoxyl environment in spin-labeled mutants of human carbonic anhydrase, Journal of The Chemical Society-perkin Transactions 2, 2 (1997) 2549-2554.
[90] J. Soetbeer, M. Hülsmann, A. Godt, Y. Polyhach, G. Jeschke, Dynamical decoupling of nitroxides in: o-terphenyl: A study of temperature, deuteration and concentration effects, Physical Chemistry Chemical Physics, 20 (2017) 1615-1628.

[91] A. Barbon, M. Brustolon, A. Lisa Maniero, M. Romanelli, L.-C. Brunel, Dynamics and spin relaxation of tempone in a host crystal. An ENDOR, high field EPR and electron spin echo study, Physical Chemistry Chemical Physics, 1 (1999) 4015-4023.
[92] J. You, D. Carić, B. Rakvin, Z. Štefanić, K. Užarević, M. Kveder, Matrix material structure dependence of the embedded electron spin decoherence, The Journal of Chemical Physics, 150 (2019) 164124.
[93] W.-L. Ma, G. Wolfowicz, N. Zhao, S.-S. Li, J.J.L. Morton, R.-B. Liu, Uncovering many-body correlations in nanoscale nuclear spin baths by central spin decoherence, Nature communications, 5 (2014) 4822-4822.
[94] S. Saikin, W. Yao, L. J. Sham, Single Electron Spin Decoherence by Nuclear Spin Bath: Linked Cluster Expansion Approach, Physical Review B, 75 (2006) 125314.
[95] J. Jurec, B. Rakvin, M. Jokić, M. Kveder, Electron spin decoherence as a measure of nuclear spin bath frustration, Journal of Non-Crystalline Solids, 471 (2017) 435-438.
[96] L. Kevan, M.K. Bowman, P.A. Narayana, R.K. Boeckman, V.F. Yudanov, Y.D. Tsvetkov, Electron spin echo envelope modulation of trapped radicals in disordered glassy systems: Application to the molecular structure around excess electrons in γ-irradiated 2-methyltetrahydrofuran glass, The Journal of Chemical Physics, 63 (1975) 409-416.
[97] T. Ichikawa, L. Kevan, M.K. Bowman, S.A. Dikanov, Y.D. Tsvetkov, Ratio analysis of electron spin echo modulation envelopes in disordered matrices and application to the structure of solvated electrons in 2-methyltetrahydrofuran glass, The Journal of Chemical Physics, 71 (1979) 1167-1174.
[98] D. Carić, B. Rakvin, M. Kveder, K. Junker, W. Peter, E. Reijerse, A multifrequency EPR study of poly(PADPA) synthesized with Trametes versicolor laccase from the aniline dimer p-aminodiphenylamine (PADPA) in the presence of anionic vesicles, Current Applied Physics, 15 (2015) 1516-1520.
[99] S. Stoll, A. Schweiger, EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR, Journal of Magnetic Resonance, 178 (2006) 42-55.
[100] E.R. Georgieva, L. Pardi, G. Jeschke, D. Gatteschi, L. Sorace, N.D. Yordanov, High-field/ high-frequency EPR study on stable free radicals formed in sucrose by gamma-irradiation, Free Radical Research, 40 (2006) 553-563.
[101] M. Marrale, M. Brai, A. Barbon, M. Brustolon, Analysis of the Spatial Distribution of Free Radicals in Ammonium Tartrate by Pulse EPR Techniques, Radiation research, 171 (2009) 349-359.
[102] A. Lund, M. Shiotani, Applications of EPR in Radiation Research, Springer, 2014.

[103] E.I. Baibekov, J. Jurec, B. Rakvin, M. Kveder, Rabi oscillations as a tool to detect strong coupling of paramagnetic center with the nuclear spin bath, Journal of Non-Crystalline Solids, 519 (2019).
[104] H.D. Cooman, M.A. Tarpan, H. Vrielinck, M. Waroquier, F. Callens, Room Temperature Radiation Products in Trehalose Single Crystals: EMR and DFT Analysis, Radiation research, 179 (2013).
[105] B. Rakvin, N. Maltar-Strmečki, C.M. Ramsey, N.S. Dalal, Heat capacity and electron spin echo evidence for low frequency vibrational modes and lattice disorder in L-alanine at cryogenic temperatures, The Journal of Chemical Physics, 120 (2004) 6665-6673.
[106] W. Yang, R.-B. Liu, Quantum many-body theory of qubit decoherence in a finite-size spin bath. II. Ensemble dynamics, Physical Review B, 79 (2009) 115320.
[107] W. Yang, R.-B. Liu, Quantum many-body theory of qubit decoherence in a finite-size spin bath, Physical Review B, 78 (2008) 085315.
[108] Y. Karakirova, N. Yordanov, Sucrose as a dosimetric material for photon and heavy particle radiation: A review, Radiation Physics and Chemistry, 110 (2015).
[109] Y. Karakirova, N. Yordanov, H. De Cooman, H. Vrielinck, F. Callens, Dosimetric characteristics of different types of saccharides: An EPR and UV spectrometric study, Radiation Physics and Chemistry, 79 (2010) 654-659.
[110] M.A. Kol'chenko, Y. Vainer, R.I. Personov, Optical dephasing in doped polymers and the soft potential model: Analysis of photon echo in doped PMMA, Journal of Luminescence, 98 (2002) 375–382.
[111] D. Merunka, M. Kveder, M. Jokić, B. Rakvin, Effect of glassy modes on electron spin-lattice relaxation in solid ethanol, Journal of magnetic resonance, 228 (2013) 50-58.
[112] F.J.M. Van De Ven, C.W. Hilbers, A simple formalism for the description of multiple-pulse experiments. Application to a weakly coupled two-spin (I = 12) system, Journal of Magnetic Resonance (1969), 54 (1983) 512-520.