

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZIKOS FAKULTETAS  
BENDROSIOS FIZIKOS IR SPEKTROSKOPIJOS KATEDRA

Laurynas Dagys

BRANDUOLIŲ KRYŽMINĖ POLIARIZACIJA NANOSTRUKTŪROSE  
TAIKANT MAGIŠKOJO KAMPO SUKIMĄ

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas  
(Studijų programa – APLINKOS IR CHEMINĖ FIZIKA)

Studentas  
Darbo vadovas  
Recenzentas  
Katedros vedėjas

Laurynas Dagys  
Prof. Habil. Dr. Vytautas Balevičius  
Dr. Kęstutis Aidas  
Prof. Dr. (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2017

# Turinys

Įvadas.....	3
1. Literatūros apžvalga .....	5
1.1 Amonio divandenilio fosfatas .....	5
1.2 Kalcio hidroksiapatitas .....	5
1.3 Branduolių magnetinis rezonansas .....	6
1.4 Impulsinė BMR spektrometrija .....	9
1.5 Išilginė relaksacija .....	9
1.6 Kryžminė poliarizacija.....	11
1.7 Kryžminės poliarizacijos kinetikos I - I* - S modelis .....	13
1.8 Cheminio poslinkio anizotropija ir magiškasis kampas .....	14
2. Tyrimo metodinė dalis.....	16
2.1 Spektrometras ir MAS sukinių jutiklis .....	16
2.2 Bandinio paruošimas.....	16
2.3 Kryžminės poliarizacijos su magiškojo kampo sukimu metodas .....	17
3. Eksperimentinė dalis .....	19
3.1 Kryžminės poliarizacijos eksperimento nustatymas.....	19
3.2 Kryžminės poliarizacijos eksperimentas ir kinetinių kreivių matavimas .....	21
3.3 Amonio divandenilio fosfate kinetinių kreivių matematinė analizė .....	23
3.4 Fazinio virsmo riba .....	29
3.5 Eksperimento optimizavimas kalcio hidroksiapatito bandiniui.....	32
3.6 CPMAS kinetinių kreivių kalcio hidroksiapatite matavimas .....	34
3.7 Kryžminės poliarizacijos mūšos sąlygos .....	37
3.8 Apibendrinimas.....	40
Išvados.....	41
Publikavimas .....	42
Santrauka .....	46
Summary.....	48

## Ivadas

Kryžminė poliarizacija (*cross-polarization* – CP) yra viena populiariausių kietojo kūno BMR spektrometrijos metodikų. Jos esmė – įmagnetėjimo perdavimas iš didelio natūralaus gamtinio paplitimo branduolių posistemės į retųjų branduolių posistemę. Dėl šio proceso, registruojant retųjų branduolių rezonansus, padidėja signalo ir triukšmo (S/N) santykis bei ženkliai sumažėja eksperimento trukmė. Taikant CP kartu su magiškojo kampo sukimu (*magic angle spinning* – MAS) išauga ne tik S/N santykis, bet, dėl suvidurkintų sąveikų, padidėja ir skyra. Kryžminės poliarizacijos metodas paprastai yra taikomas mažo gamtinio paplitimo branduolių izotopams tirti. Jeigu, pasinaudodami didelio paplitimo branduoliais (pavyzdžiui  $^1\text{H}$ ), CP taikytume taip pat didelio gamtinio paplitimo branduolių izotopų (kaip  $^{31}\text{P}$ ) BMR spektrų registravimui, S/N santykio nepadidintume, tačiau dėl dipolinės sąveikos sąsajų atsivertų galimybės tirti medžiagos struktūrinius ypatumus [1].

Šiame darbe yra dvi tiriamosios medžiagos: amonio divandenilio fosfatas bei kalcio hidroksiapatitas. Amonio divandenilio fosfatas (ADP) yra viena iš netiesinėje optikoje taikomų medžiagų, kuri pasižymi pjezoelektrinėmis, anti-feroelektrinėmis savybėmis [2]. Dėl šių priežasčių, ADP kėlė didelį susidomėjimą – yra gausybė patikimų šaltinių, kuriuose ši medžiaga buvo tirta Rentgeno spindulių difrakcijos, neutronų difrakcijos ir kitais metodais. Todėl yra žinomi tikslūs tarpatominiai atstumai ADP kristalinėje gardelėje [3-5]. Taigi, ADP yra itin tinkama modelinė sistema tirti CP patikimumą kristalografiniams parametrų nustatyti.

Antroji medžiaga – kalcio hidroksiapatitas ( $\text{CaHA}$ ) yra viena funkcinių medžiagų plačiausiai taikomų inovatyviojoje medicinoje. Mineralų pavidalu apatitai aptinkami kauliniuose audiniuose ar net dantų emalyje. Medicininis požiūris yra svarbus, jog šios medžiagos nėra toksiškos, priešingai, jos pasižymi geru biosuderinamumu. Pastarasis priklauso tiek nuo stochiometrinių parametrų, tiek nuo erdvinės struktūros – paviršiaus ploto ir tūrio santykio [6,7]. Biologiniame šių biomedžiagų skystyje pirma susiformuoja amorfinis kalcio fosfato sluoksnis, kuris pamažu sudaro nanokristalitus – susidaro tarsi dirbtinis audinys. Visgi, daug detalių apie šias medžiagas lieka nežinomų, kadangi šis mechanizmas yra gana sudėtingas ir kompleksinis [8]. Šiame darbe buvo tirtas komercinis kalcio hidroksiapatitas, kurio grynumas siekia 99,99%. Pasinaudojant ankstesniais tyrimais, kurie aptarti [9] šaltinyje, buvo nustatyta, jog medžiagai būdingas nanostruktūrizuotumas. Tai lemia unikalios CPMAS kinetines kreives, kuriose buvo pastebėtas mūšos efektas. Šiam efektui paaiškinti tinkamas modelis dar nėra sukurtas. Todėl, siekiant kokybiškai paaiškinti mūšos efektą, pirmiausia reikia suprasti jo atsiradimo sąlygas. Pasinaudojant patobulintu CP kinetinių kreivių analizės metodu, būtų galima ne tik aptikti šias sąlygas, tačiau ir gauti struktūrinius šios medžiagos parametrus.

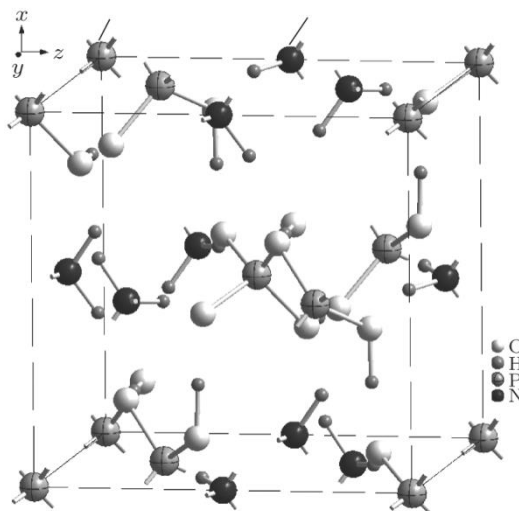
Šio darbo tikslas yra ištirti kryžminės poliarizacijos reiškinį amonio divandenilio fosfate bei kalcio hidroksiapatite taikant MAS metodiką. Tikslui pasiekti keliamos užduotys:

1. Užregistruoti ADP  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  kryžminės poliarizacijos kinetines kreives keičiant temperatūrą;
2. Atlikti ADP protonų išilginės relaksacijos matavimus ir palyginti gautus duomenis su literatūroje esamais duomenimis;
3. Atlikti CaHA bandinio optimizavimo eksperimentus keičiant MAS dažnį bei sužadinimo spektrinį plotį;
4. Kambario temperatūroje užregistruoti CaHA  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  kryžminės poliarizacijos kinetines kreives, kuriose stebima intensyvumo mūša;
5. Nustatyti mūšos efekto atsiradimo sąlygas ir pateikti galimas prielaidas.

# 1. Literatūros apžvalga

## 1.1 Amonio divandenilio fosfatas

Amonio divandenilio fosfatas (*ammonium dihydrogen phosphate* – ADP) yra viena iš tiriamųjų medžiagų. Paprastai ADP kristalai taikomi netiesinėje optikoje kaip medžiagos, gebančios generuoti aukštesnes harmonikas [10]. Susiformavę kristalai pasižymi įdomiomis dielektrinėmis, pjezoelektrinėmis, antiferoelektrinėmis savybėmis, todėl minėta medžiaga dažnai naudojama ir akusto-optiniuose ir elektro-optiniuose moduliatoriuose [11]. Kristalografijos srityje ADP sulaukia nemažo susidomėjimo dėl sudėtingo, plačiose ribose kintančio protonų išsidėstymo. Yra atlikta nemažai tyrimų, ypač neutronų ir Rentgeno difrakcijos srityse, kurių metu nustatyta atominė kristalinė struktūra (1 pav.) [12-14]. Dėl šių priežasčių, ADP yra pasirinkta kaip modelinė medžiaga, tinkama tikrinti metodų, kuriais nustatomi kristalografiniai parametrai, patikimumą.



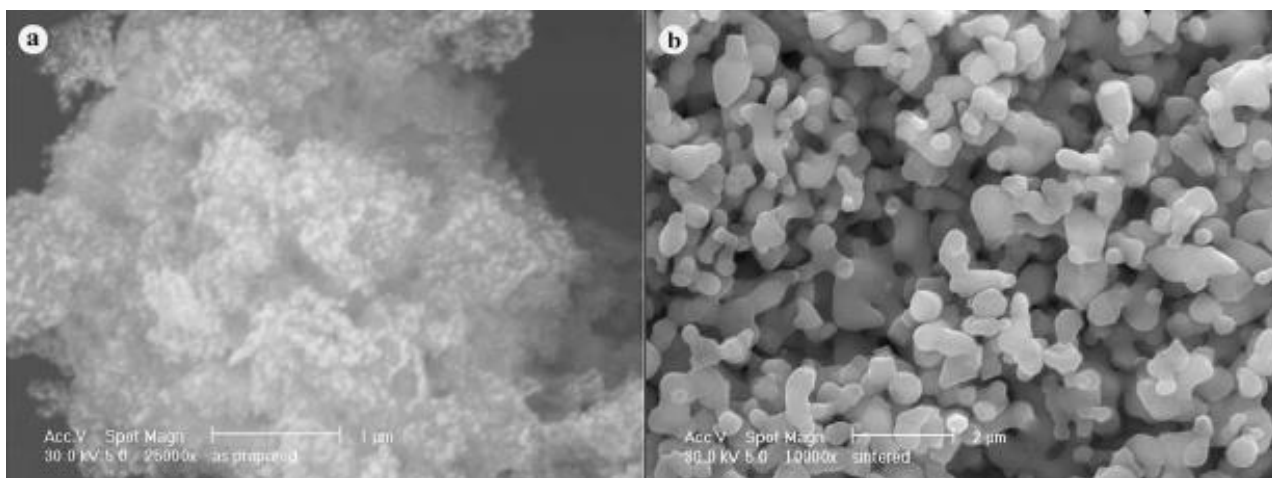
1 pav. Amonio divandenilio fosfato kristalinė struktūra [14].

## 1.2 Kalcio hidroksiapatitas

Kalcio hidroksiapatitas (*Calcium hydroxyapatite* – CaHA) yra funkcinė medžiaga, kuri yra perspektyvi bei jau aptinkama biomedicininų taikymų srityje. Ši medžiaga yra glaudžiai susijusi su kaulinio audinio struktūra, kadangi šiame audinyje aptinkama mineralinės kilmės apatito. Dėl šios priežasties, kalcio fosfatai pasižymi dideliu biologiniu suderinamumu [15]. Iš tokių medžiagų yra gaminami įvairūs implantai, kaulinio audinio pakaitalai, sluoksniai ir kitos medžiagos, naudojamos bioinžinerijoje. Reikia pabrėžti, jog pasirodo vis dažniau publikacijų, kuriose CaHA taikomas kaulų vėžiui gydyti [16].

Kalcio hidroksiapatitas yra kietosios būsenos medžiaga, kurios savybės priklauso nuo struktūrizuotumo, tačiau pagaminimo būdas yra paprastas. Ji paprastai sintetinama *sol-gel* metodu, kuris yra lengvai kontroliuojamas ir stabilus, todėl atliekama nemažai tyrimų su CaHA [17].

Medžiaga buvo įsigyta komerciniu būdu ir yra nustatyta, jog jai būdingas nanostruktūrizuotumas [9]. Jis pasireiškia, kai mažos dalelės jungiasi į didesnius aglomeratus. Tai galima pastebėti iš skenuojančios elektronų mikroskopijos išmatuotų vaizdų (2 pav.).



2 pav. Amorfinio CaHA (a) ir nano-struktūrizuoto CaHA (b) SEM nuotraukos [18].

Tokio tipo struktūra leidžia kitus junginius ar net kompleksus „apvilkti“ fosfatiniu sluoksniu, kad būtų galima juos transportuoti iki norimos vietos organizme. Pavyzdžiui, toks metodas taikomas gaminant įvairius vaistus ir preparatus [18,19]. Nepaisant taikymo galimybių, struktūros nustatymas lieka sudėtingu uždaviniu. Tyrinėjant šių medžiagų struktūrą, plačiausiai naudojamas minėtas kristalografinis metodas – Rentgeno spindulių difrakcija. Ji leidžia nustatyti tvarkingą struktūrą, tačiau sunkumai atsiranda tuomet, kai nėra didelio mastelio kristalografinės tvarkos ir kuomet tyrinėjami lengvieji atomai. Šios problemos galima išvengti taikant BMR spektrometriją, o taip pat gauti gilesnės informacijos ne tik apie struktūrą, bet ir savybes atominiame ar molekuliniam lygmenyje [20].

### 1.3 Branduolių magnetinis rezonansas

Branduolių magnetinio rezonanso spektrometrija, atsiradusi XX a. viduryje, įgavo didelį susidomėjimą. Registruojami spektrai yra nulemti branduolių sukinių ir jų sąveikų, todėl šioje, paprastai žemo dažnio radijo bangų, srityje yra gaunama informacija apie medžiagos struktūrą bei savybes. BMR spektrometrija skirstoma į didelės skyros, dinaminę, gradientinę ir kietojo kūno spektrometriją.

Kiekvieną dalelę galima apibūdinti jos pilnutiniu mechaniniu momentu. Kadangi branduoliai orbitinio momento neturi, tai branduolio pilnutinis mechaninis momentas aprašomas sukininiu momentu. Iš kvantinės mechanikos seka, kad mechaninis momentas įgyja erdvėje diskrečias, kvantuotas vertes, kurios apibūdinamos sukininiu kvantiniu skaičiumi  $I$ :

$$|L_I| = \hbar\sqrt{I(I+1)}, \quad (1)$$

$$L_{IZ} = \hbar m_I. \quad (2)$$

Čia  $m_I = -I, -(I-1), \dots, (I-1), I$ ;  $m_I$  – vadinamas branduolio magnetiniu kvantiniu skaičiumi. Skirtingi branduoliai gali turėti skirtingus sukininius kvantinius skaičius – pusines ir sveikas vertes pradedant nuo nulio (0; 1/2; 1; 3/2; ...; 9).

Elektrodinamikoje yra teigiama, kad elektringoji dalelė, kuri juda uždara trajektorija, sukuria dipolinį momentą  $\mu$ . Santykis, nepriklausantis nuo dalelės judėjimo parametrų, bet priklausantis nuo krūvio  $q$  ir masės  $m$ , vadinamas giromagnetiniu santykiu  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{|\mu|}{|L|} = \frac{q}{2m}. \quad (3)$$

Todėl sujungus pastarąsias lygybes gaunama branduolio magnetinio momento projekcijos vertė:

$$\mu_I = \frac{e\hbar}{2m_p} g_I I = g_I \mu_N I. \quad (4)$$

Dydis  $\mu_N$  yra vadinamas branduoliniu magnetonu, o  $g_I$  – *Lande* branduoliniu  $g$  faktoriumi. Jeigu minėtą dipolį patalpinus į magnetinį lauką, tai jį veiks jėgos momentas  $\mathbf{M}$ , kuris apibūdinamas vektorine sandauga:

$$\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}, \quad (5)$$

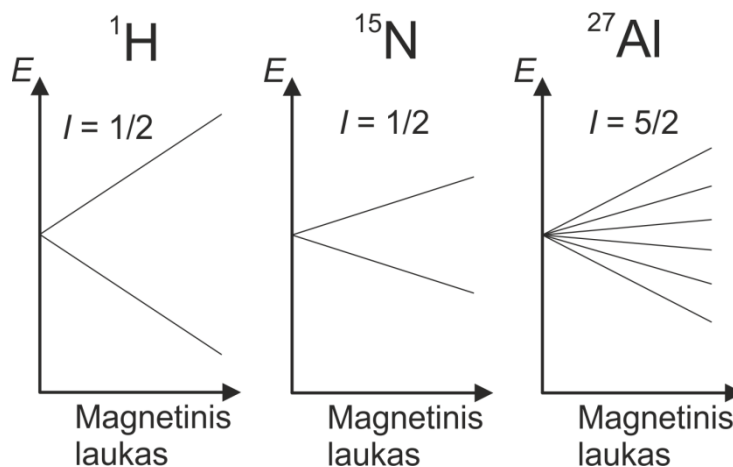
Pasirinkus vieną atskaitos ašį, kuri atitiks stipraus magnetinio lauko kryptį, gaunama lygtis

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma(\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}); \quad (6)$$

Išsprendus šią lygtį bus matyti, jog dipolis apie  $\mathbf{B}_0$  precesuoja dažniu  $\omega_0 = \gamma B_0$ , dar žinomu kaip *Larmor* precesijos dažnis. Taip pat tokiam magnetiniame lauke pasireiškia normalus *Zeeman* efektas. Branduolio energijos lygmenys skyla į  $2I+1$  lygmenų ir dingsta išsigimimas pagal sukininius kvantinius skaičius (3 pav.). Energijos tarpas tarp lygmenų taip pat atitinka kvanto, kurio dažnis yra *Larmor* dažnis, energiją:

$$\Delta E = g_I \mu_N B_0 m_I. \quad (7)$$

Vadinasi, veikiant tokiu dažniu yra galimà energijos sugertis – tai vadinama magnetiniu rezonansu.



3 pav. Zeeman energijos lygmenų principinė priklausomybė nuo magnetinio lauko skirtingiems branduoliams. Adaptuota pagal [21].

Nagrinėjant medžiagas, reikia atkreipti dėmesį, jog turimi ne pavieniai dipoliai, bet jų ansamblis, todėl įvedama makroskopinio įmagnetėjimo vektoriaus sąvoka. Šis vektorius yra visų dalyvaujančių dipolių suma, tačiau nėra lygus nuliui dėl Boltzmann pasiskirstymo – žemesniuose energijos lygmenyse yra daugiau būsenų nei viršutiniuose lygmenyse, todėl vieni kitų dipoliai neišvidurkina.

$$M = \frac{I+1}{I} \frac{N\mu_I^2}{3kT} B_0 = \chi_0 B_0, \quad (8)$$

čia  $N$  yra branduolių skaičius,  $I$  – branduolio sukiny,  $\mu_I$  – dipolinis momentas,  $k$  – Boltzmann konstanta,  $T$  – temperatūra, o dydis  $\chi_0$  vadinamas branduoline magnetinė jėga [22].

Kiekvieno atomo bei kitų šalia esančių atomų elektronai gali ekranuoti magnetinį lauką. Vadinasi, branduolys dėl šio ekranavimo „jaučia“ kitokį magnetinį lauką – įvedama vietinio magnetinio lauko  $B_v$  sąvoka.

$$B_v = B_0(1 - \sigma). \quad (9)$$

Parametras  $\sigma$  yra vadinamas magnetinio ekranavimo konstanta. Universaliam BMR spektrų charakterizavimui įvedama BMR signalo cheminio poslinkio sąvoka. Branduolių, kurių rezonansiniai dažniai skiriasi per  $\Delta\nu$ , cheminis poslinkis apskaičiuojamas:

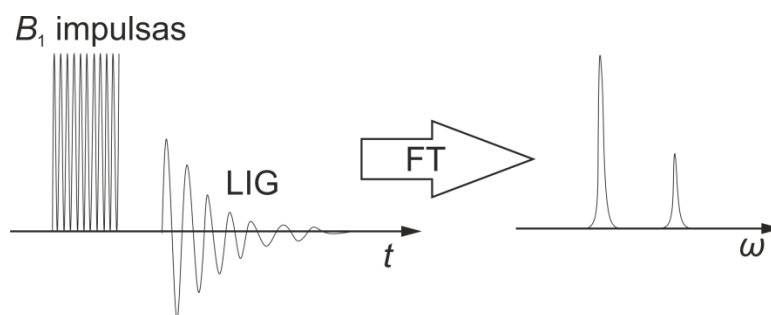
$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_1} \cdot 10^6, \quad (10)$$



čia  $\nu_1$  yra rezonansinis dažnis, išreiškiamas hercais. Cheminis poslinkis matuojamas milijoninėmis dalimis (m.d.) arba *parts per million* (ppm). Cheminio poslinkio skalė yra universali BMR spektrometrijoje, nes spektruose skalės išliks vienodos nepriklausomai, koks yra kuriamas magnetinis laukas  $B_0$  [22].

## 1.4 Impulsinė BMR spektrometrija

BMR spektrus galima užregistruoti naudojant du režimus. Pirmoji galimybė yra veikti medžiagą pastovaus dažnio kintamu magnetiniu lauku ir keisti to lauko indukcijos dydį. Rezonanso atveju, medžiaga sugers spinduliuotę ir juosta bus tiesiogiai išmatuojama rezonansinė. Visgi šiuolaikinė technika remiasi antruoju, impulsiniu, režimu. Fiksuotas kintamo magnetinio lauko  $B_1$  impulsas medžiagoje sužadina indukciją, kurios signalo interferograma yra išmatuojama laiko skalėje (4 pav.)



4 pav. Principinė impulsinio BMR spektro gavimo schema. LIG – laisvosios indukcijos gesimas, FT – *Fourier transformation* (liet. Furjė vaizdavimas).

Toliau kreivėms atliekamas *Fourier* vaizdavimas, kuris papildomai leidžia pakoreguoti spektrus. Padidinti signalo ir triukšmo santykį galima sumuojant laisvosios indukcijos gesimo kreives. Tai yra ypač svarbu registruojant retųjų izotopų spektrus. Taip pat vienas svarbiausių impulsų naudojimo privalumų yra galimybė sukinių sistemą manipuluoti kaip norima. Žinant impulsų sekos veikimo principą galima gauti 1,2,...,n -dimensinius spektrus, o iš jų išgauti detalios ir naudingos informacijos [22].

## 1.5 Išilginė relaksacija

Kaip jau buvo aptarta, impulsinė spektrometrija leidžia ženkliai padidinti signalo-triukšmo santykį sumuojant didelį skaičių LIG kreivių skleidimų. Kitaip tariant, yra atliekama daug vienas po kito sekančių identišku eksperimentų. Visgi identiški jie bus tik tada, jei sukinių sistema spės pasiekti pusiausvyros būseną. Kiek laiko reikia sukinių sistemai duoti, nusako išilginė relaksacija. Jeigu medžiaga yra patalpinta magnetiniame lauke, tai relaksacijos laikas nusakys kaip greitai

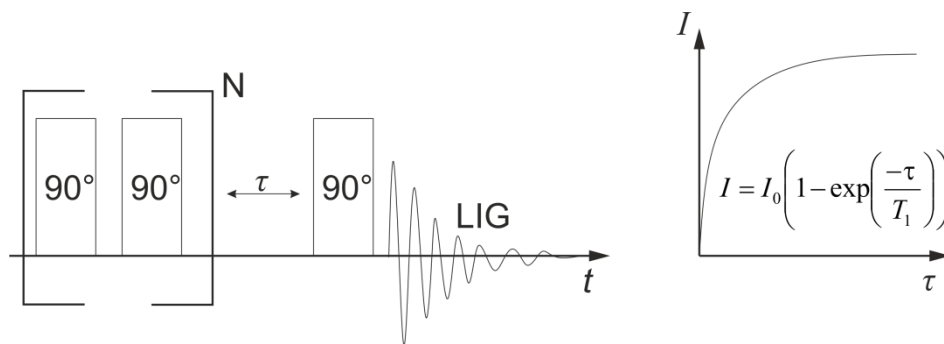
medžiaga poliarizuosis. Kvantmechaniniu požiūriu, tai yra laikas per kurį, sukinių pasiekia *Boltzmann* pasiskirstymą.

Relaksacija yra galimà tik dėl lauko fliktuacijų, kurios gali atsirasti dėl įvairių mechanizmų. Branduolių, kurių sukinytis yra 1/2, relaksacijoje dažniausiai dominuoja dipolinė sąveika (rečiau cheminio poslinkio anizotropija ir t.t.). Bendru atveju, įvedus fliktuacijų autokoreliacijos laiką, išilginė relaksacija  $T_1$  yra aprašoma taip:

$$T_1^{-1} = \gamma^2 \langle B_x^2 \rangle \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}, \quad (11)$$

kur  $\tau_c$  – koreliacijos laikas,  $\omega$  – rezonansinis dažnis,  $\gamma$  – giromagnetinis santykis,  $B_x$  – magnetinio lauko x komponentės fliktuacija. Koreliacijos laikas (fliktuacijų sparta) priklauso taip pat nuo temperatūros, todėl dažnai tyrinėjant relaksacinius procesus, yra randama šiluminė aktyvacijos energija [21].

Relaksacijos laikui nustatyti, dažniausiai taikomos inversijos apgražos (ang. *inversion recovery*) arba įsotinimo apgražos (ang. *saturation recovery*) impulsų sekos. Šiame darbe naudojama antroji, kadangi taikant ją galima staigiau kartoti eksperimentus nepaisant relaksacijos trukmės.



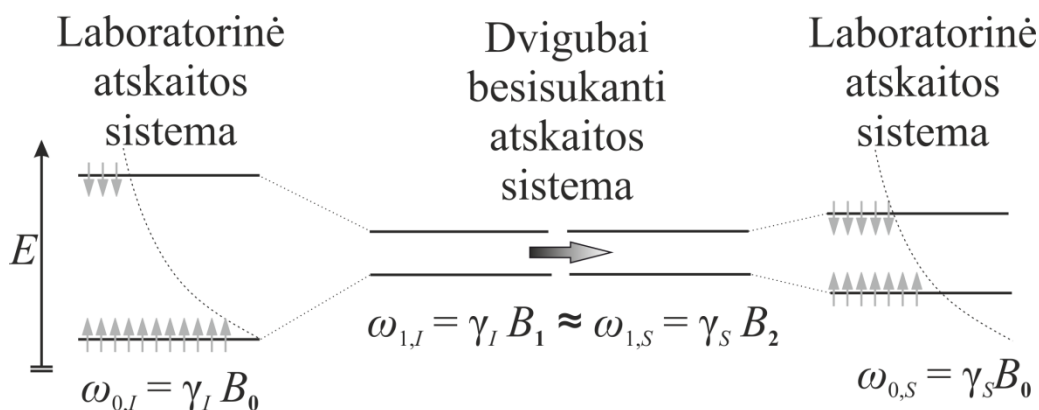
5 pav. Principinė įsotinimo apgražos impulsų sekos schema [23].

Impulsų sekos pradžioje paveikti dipoliai yra palaikomi XY plokštumoje, kol jiems leidžiama relaksuoti laiką  $\tau$ . Po to, seka dar vienas impulsas, kuris atlenkia sukinius 90° kampu. Jei laikas yra itin trumpas, tai impulsų seka bus ekvivalenti 180° impulsui, po kurio spektrinis intensyvumas yra lygus 0. Tuo tarpu, jei laikas yra be galo ilgas, tai situacija bus panaši į pavienio 90° impulso veikimą – spektrinis intensyvumas taps maksimalus. Išmatuojama kreivė yra aprašoma eksponentine funkcija, o eksponentės rodiklyje bus ieškoma relaksacijos trukmė (5 pav.)

## 1.6 Kryžminė poliarizacija

Įmagnetėjimo iš sukinių  $I$  posistemės perdavimas sukiniams  $S$  yra vadinamas kryžmine poliarizacija (CP – *cross-polarization*). Tai žinoma dvigubojų rezonanso metodika, kuri, dažniausiai, taikoma  $S/N$  santykiui padidinti. Paprastai  $I$  sukiniai yra protonai, o  $S$  yra mažesnio gamtinio paplitimo branduolių izotopai. Pavyzdžiui, registruojant BMR spektrus tokių izotopų kaip  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{15}\text{N}$ , kurių gamtinis pasiskirstymas yra atitinkamai 1,1%, 4,7%, 0,03%, susidursime su silpno signalo problema. Tai reiškia, jog reikia sukaupti daug skleidimų, kad būtų užregistruotas spektras su patenkinamu signalo-triukšmo santykiu. Taip pat prieš kartojant tą pačią impulsų seką, reikalingas laiko uždelimas, kuris priklauso nuo sukinių-gardelės  $T_1$  relaksacijos trukmės. Paprastai tikėtinos relaksacijos vertės kietajame kūne yra sekundžių eilės, o kartais ir didesnės, todėl eksperimentų trukmė ilgėja. Taikant CP laiko uždelimas priklauso tik nuo  $I$  (šio darbo atveju  $^1\text{H}$ ) sukinių relaksacijos trukmės  $T_1$ , kuri yra paprastai žymiai trumpesnė.

Sakykime, molekulėje yra dviejų rūšių branduoliai, kurių sukinių kvantiniai skaičiai  $I$  ir  $S$ . Jei molekulė yra statiniame magnetiniame lauke  $\mathbf{B}_0$ , tai jų energijos lygmenys suskils priklausomai nuo jų giromagnetinių santykių vertės ( $\omega_0 = \gamma\mathbf{B}_0$ ) (3 pav.). Jeigu norima vykdyti efektyvią CP, reikia, kad būtų tenkinama *Hartmann-Hahn* sąlyga – tai yra, kai tarpas tarp  $I$  ir  $S$  sukinių energijos lygmenų sutampa.



6 pav. Principinė  $I$  ir  $S$  sukinių posistemų energijos lygmenų diagrama laboratorinėse ir dvigubai besisukančioje atskaitos sistemose [23].

Kaip yra matyti iš 3 ir 6 paveikslų, to pasiekti yra neįmanoma naudojant tik statinį magnetinį lauką  $\mathbf{B}_0$ , nes abiem branduoliams laukas  $\mathbf{B}_0$  yra vienodas, o  $\omega_{0,S} \neq \omega_{0,I}$ . Efektyvų *Hartmann-Hahn* sąlygos atitikimą galima pasiekti tik pasinaudojant kintamu magnetiniu lauku  $\mathbf{B}_1$ . Skirtingi branduoliai yra veikiami skirtingais  $\mathbf{B}_1$  impulsais, kurių galia priklauso nuo giromagnetinių santykių vertės:

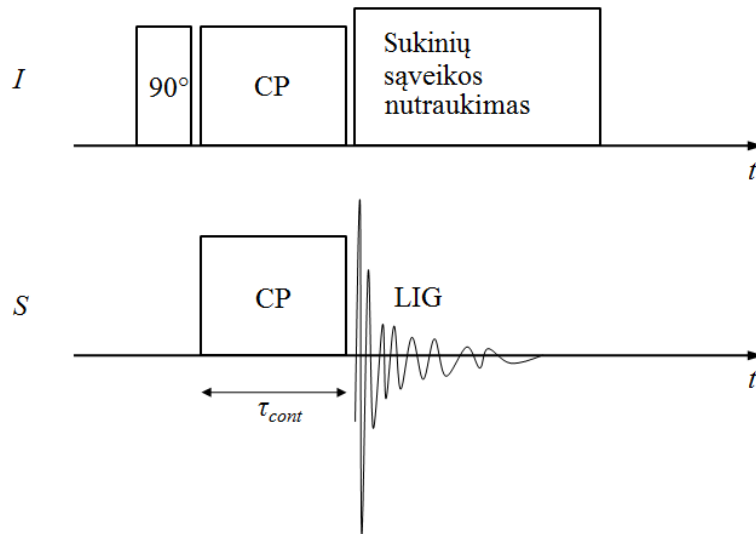
$$\frac{\gamma_I}{\gamma_S} = \frac{B_{1,S}}{B_{1,I}}; \quad (12)$$

Idealiomis sąlygomis signalo sustiprėjimas  $\xi$  (lyginant su įprastiniu eksperimentu) naudojant CP yra išreiškimas taip:

$$\xi = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \cdot \frac{1}{1+N_S/N_I}, \quad (13)$$

kur  $N_S$  ir  $N_I$  yra branduolių skaičius, o  $\gamma_I$  ir  $\gamma_S$  yra giromagnetiniai santykiai.

CP eksperimentams naudojama sudėtinga, iš kelių impulsų sudaryta impulsų seka (7 pav.). Pirma,  $I$  sukinių sistema yra paveikiama  $90^\circ$  impulsu. Vėliau sudaromas kryžminės poliarizacijos kontaktas, po kurio registruojamas laisvosios indukcijos gesimas (LIG), kai tuo pat metu dar papildomai veikia sąveikos nutraukimo impulsas.



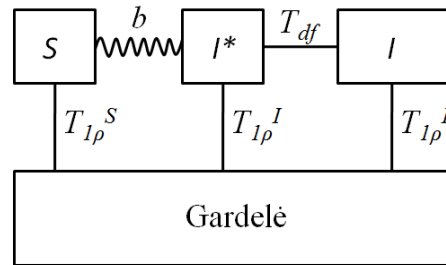
7 pav. Kryžminės poliarizacijos eksperimento impulsų sekos principinė schema [23].

Kryžminės poliarizacijos kinetinė kreivė yra išmatuojama keičiant laiką  $\tau_{cont}$ , kuris nusako kryžminės poliarizacijos kontaktinio impulso „CP“ trukmę. Spektras registruojamas keičiant šią trukmę, tuomet juostos integrinis intensyvumas vaizduojamas kaip priklausomybė nuo minėto laiko. Dipolių persiorientavimas yra dinaminis procesas, todėl kinetika teikia daug informacijos apie  $I$  ir  $S$  sukinių tarpusavio sąveikas. Kryžminės poliarizacijos kinetinių kreivių formos būna įvairios: priklausančios nuo bandinio struktūros ar išorinių parametru (temperatūros ir kt.). Todėl, verta panagrinėti, kokie yra pagrindiniai dinaminiai vyksmai nulemiantys CP kinetiką.

## 1.7 Kryžminės poliarizacijos kinetikos I - I\* - S modelis

Energijos lygmenų užpildą termodinaminės pusiausvyros atveju apibūdina Bolcmano skirstinys. Užpilda priklauso nuo temperatūros ir tarpo tarp energijos lygmenų. Dėl šios priežasties ir dėl paprastumo, toliau bus naudojama sukinių temperatūros sąvoka [24]. Didelė posistemės sukinių temperatūra reiškia panašią dviejų energijos lygmenų užpildą.

Dažnai monokristaluose kryžminės poliarizacijos kinetikos kreivėms būdingos osciliacijos. Šveicarijos mokslininkai pateikė modelį, kuris nusako tokį reiškinį [24,25]. Modelis apibūdinamas taip – turime keturis termodinaminis rezervuarus, tarp kurių energijos mainai nusakomi skirtingomis laikinėmis konstantomis (8 pav.). „Šiluminio“ kontakto metu susidarius izoliuotų I\* ir S sukinių porai vyksta osciliuojantys energijos tarpusavyje mainai, tačiau dėl lėtos difuzijos energija pamažu perduodama į kitus rezervuarus [24,25]. Toks modelis vadinamas neklasikiniu.



8 pav. Neklasikinio I-I\*-S sukinių sąveikų modelio diagrama [24].

Tada BMR spektrinės juostos intensyvumas aprašomas tokia priklausomybe nuo kontakto trukmės ( $t$ ):

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{T_{I\rho}^I}\right) \left[ 1 - \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-t}{T_{df}}\right) - \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-3t}{2T_{df}}\right) \cos\left(\frac{bt}{2}\right) \right], \quad (14)$$

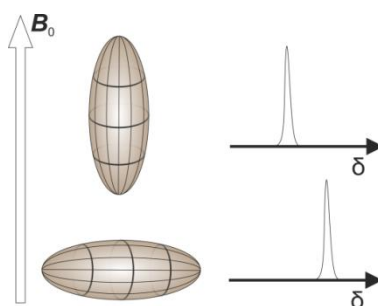
čia  $T_{I\rho}$  yra I sukinių išilginė relaksacijos trukmė besisukančioje koordinačių sistemoje,  $T_{df}$  – sukinių difuzijos laikas, o  $b$  – osciliacijų dažnį nusakanti dipolinio skilimo konstanta. Šis dažnis taip pat priklauso nuo sąveikaujančių sukinių porų orientacijos išorinio magnetinio lauko atžvilgiu. Taip pat [24] šaltinyje pateikiama, kaip, esant labai mažiems  $b$ , galime narį  $\cos\left(\frac{bt}{2}\right)$  suvidurkinti į paprastesnę, eksponentinę formą. Norint tai pasiekti, išraiškoje (14) minėtas sandas turi būti skleidžiamas eilute. Tuomet dar kartą pritaikius *Taylor* eilutę, tik šį kartą eksponentei, gaunama:

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{T_{I\rho}^I}\right) \left[ 1 - \lambda \exp\left(\frac{-t}{T_{df}}\right) - (1 - \lambda) \exp\left(\frac{-3t}{2T_{df}}\right) \exp\left(\frac{-t^2}{2T_{df}^2}\right) \right], \quad (15)$$

čia narys  $\cos\left(\frac{bt}{2}\right)$  suvidurkintas ir įgauna *Gauss* funkcijos pavidalą (8), kur išplitimą nusako parametras  $T_2$ . Taip pat įvedamas parametras  $\lambda = 1/(N+1)$ , čia  $N$  yra neekvivalenčių sąveikaujančių sukinių porų skaičius [24].

## 1.8 Cheminio poslinkio anizotropija ir magiškasis kampas

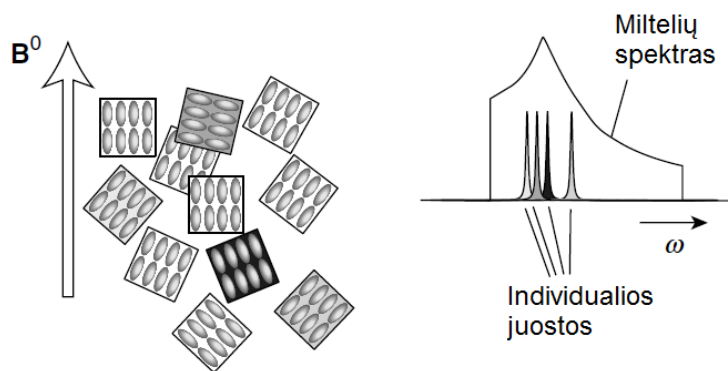
Kieto kūno fazėje pagrindinės sąveikos lemiančios BMR spektrų išplitimą ir spektrinių juostų pokyčius yra dipolinė sąveika, cheminio poslinkio anizotropija ir kvadrupolinė sąveika. Cheminis poslinkis (arba magnetinio lauko ekranavimas) atsiranda dėl atomų supančių elektronų. Ekranavimas paprastai tuo didesnis, kuo daugiau elektronų atomas turi. Pavyzdžiui  $^{31}\text{P}$  turi 15 elektronų, todėl cheminis poslinkis gali kisti iki 2000 m.d., kai  $^1\text{H}$  – 10 m.d. Nepaisant to, elektronų debesėlis skirtingomis kryptimis ekranuoja nevienodai, todėl ir rezonansinis dažnis skiriasi. Bendru atveju reiktų nagrinėti ekranavimo anizotropijos tenzorių ir jo nenulinius elementus. Toks tenzorius yra simetrizuojamas ir lieka tik trys parametrai, kurie apibūdina ekranavimą x,y,z kryptimis. Realiomis sąlygomis, molekulės gali įgyti įvairias orientacijas, todėl ir ekranavimo elipsoidas gali būti įvairiai orientuotas (9 pav.). BMR skalėje naudojamas cheminis poslinkis yra ekvivalentus ekranavimo konstantai [21].



9 pav. Cheminio poslinkio anizotropijos elipsoidas ir atitinkama rezonansinė juosta.

Taigi, jeigu kiekvienas atskiras branduolys apie save turi ekranavimo elipsoidą, tai kiekviena orientacija lems individualią spektrinę smailę, o bendras rezultatas bus visų molekulių spektrinių smailių suma. Kitaip tariant, spektrinė juosta išplis, tačiau ne vienalytiškai, o specifine forma (10 pav.). Ši forma priklauso nuo skirtingo ekranavimo elipsoido x, y, z kryptimis, todėl medžiagos juostos forma taip pat nusako branduolių ekranavimo aplinką.

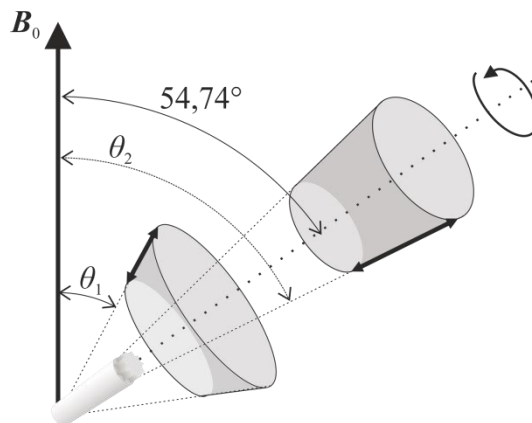
Reikia pabrėžti, jog tiek dipolinės sąveikos, tiek cheminio poslinkio anizotropijos sąveika priklauso pagal tą patį dėsnį nuo orientacijos pagal išorinį magnetinį lauką. Priklausomybė aprašoma antros eilės *Lagrange* polinomu ( $\sim(3\cos^2\theta - 1)$ ). Sferinėje koordinatų sistemoje šio vidurkis visais įmanomais kampais yra lygus nuliui. Tai reiškia, jeigu yra registruojamas izotropinio



10 pav. Miltelių spektro formavimasis dėl cheminio poslinkio anizotropijos. Adaptuota pagal [21].

skysčio spektras, dėl molekulinio judėjimo, cheminis poslinkis per registravimo trukmę susividurkins į vieną izotropinę cheminio poslinkio vertę. Kita vertus, kietojoje kūno fazėje, molekulių ar atomų padėtys yra fiksuotos, todėl bus stebima 10 paveiksle pavaizduota situacija. Reikia pastebėti, jog antros eilės *Lagrange* polinomas vis vien gali įgyti nulinę vertę. Vadinasi yra tam tikra orientacija, kuriai esant cheminio poslinkio anizotropija yra lygi nuliui. Šis kampas yra vadinamas magiškuoju kampu ir yra lygus  $54,74^\circ$ .

Eksperimentiniu būdu tai įgyvendinama sukant bandinį dideliu dažniu apie ašį, sudarančią su išoriniu magnetiniu lauku  $54,74^\circ$  kampą (11 pav.).



11 pav. Bandinio ir sukinių sistemos sukimas magiškuoju kampu. Visais kampais orientuoti dipoliniai momentai suvidurkinami į projekciją, nukreiptą „magiškosios ašies“ kryptimi [22].

Norint suvidurkinti nepageidaujamą sąveiką, sukimo dažnis (toliau – MAS dažnis) turi būti kiek įmanoma didesnis už sąveikos konstantos vertę. Tokiu atveju nepageidaujamos sąveikos yra efektyviai suvidurkinamos. Taikant šį metodą kartu su kryžmine poliarizacija galima registruoti aukštos skyros bei pakankamai didelio *S/N* spektrus. Ši metodika vadinama CPMAS (*Cross Polarization – Magic Angle Spinning*).

## 2. Tyrimo metodinė dalis

### 2.1 Spektrometras ir MAS sukinių jutiklis

Šiame tiriamajame darbe naudojamas *Bruker AVANCE IIIHD* BMR spektrometras, kuriame 9,4 T magnetinį lauką kuria *Bruker Ascend 400WB* superlaidusis magnetas. Superlaidumui pasiekti naudojamas skystas helis, kuris vėsina ritę, kurioje be nuostolių tekanti srovė kuria magnetinį lauką. Į magneto centrą yra dedamos detektorių galvutės, kurių jungtys jungiamos į priešstiprintuvį ir valdymo konsolę. Konsolė yra sujungta su kompiuteriu, kuriame įdiegta valdymo programa *Topspin 3.2*.

Šiame spektrometre gali būti keičiamos detektoriaus galvutės, tačiau darbe naudojama viena - 4 mm MAS BB/IH. Tai yra galvutė, kurioje 4 mm skersmens rotorius gali sukis MAS dažniu iki 15 kHz temperatūrų intervale nuo -130°C iki 150°C.



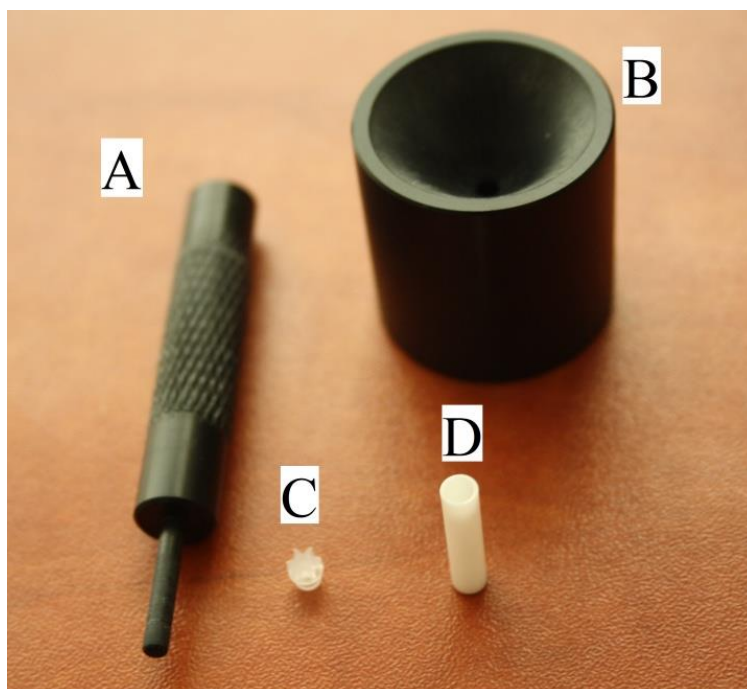
12 pav. *Bruker AVANCE III HD* BMR spektrometras: priekyje – valdymo konsolė, kairėje – superlaidusis *Bruker Ascend 400WB* magnetas; dešinėje – kompiuteris.

### 2.2 Bandinio paruošimas

Darbo metu buvo tirtos 1.1 ir 1.2 poskyriuose aptartos medžiagos. Šios medžiagos buvo gautos miltelių pavidalu, kurie papildomai sutrinami grūstuvėle. Toliau sutrinti milteliai yra dedami į 4 mm skersmens rotorių specialiu piltuvėliu ir kiek įmanoma labiau suspaudžiami. Smulkumas ir tankumas rotoriuje apsprendžia bandinio vienalytiškumą, didesnę gaunamą LIG signalą bei didesnę stabilumą besisukant dideliais dažniais. Sukimuisi yra reikalingas į rotorių kišamas kamštelis su specialiomis mentelėmis. Paruoštas bandinys yra talpinamas į magnetą. Suspaustas oras įpučia



bandinį į statorių, sukuria oro pagalvę, ant kurios sukasi bandinys, o kitu oro kanalu dideliu dažniu išsuka bandinį.



13 pav. A – grūstuvėlis, B – piltuvėlis medžiagai dėti, C - kamštelis su sparneliais sukimui, D – ZrO<sub>2</sub> rotorius.

### 2.3 Kryžminės poliarizacijos su magiškojo kampo sukimu metodas

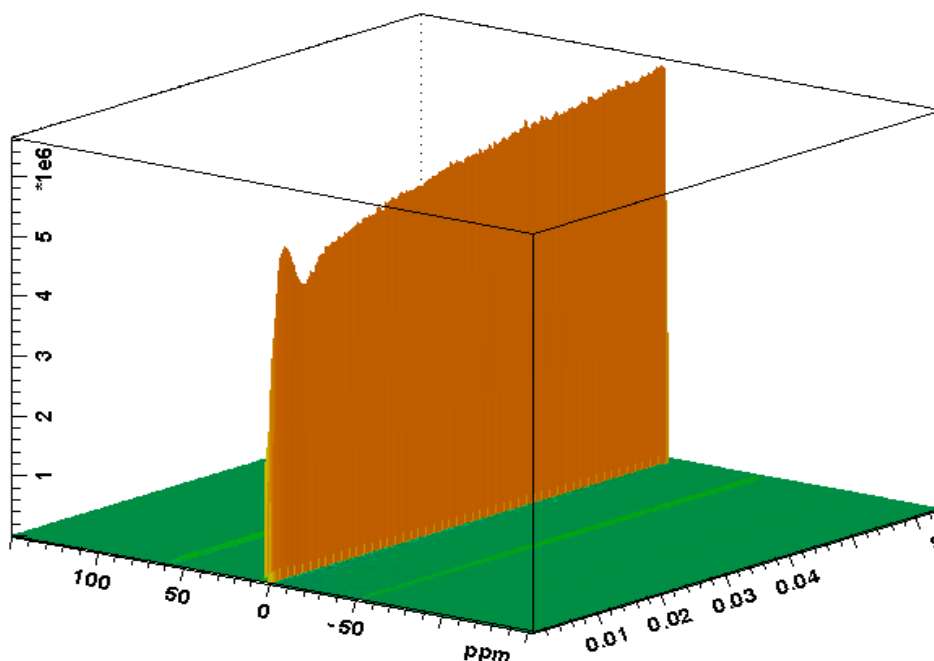
Kryžminės poliarizacijos su magiškojo kampo sukimu (toliau – CPMAS) metodikai naudojama sudėtinga impulsų seka (7 pav.), todėl prieš vykdant eksperimentą yra atliekama nemažai papildomų matavimų. Kadangi nagrinėjami <sup>1</sup>H bei <sup>31</sup>P branduoliai, reikia pirmiausia nustatyti jų 90° impulso, kuris sužadina didžiausio intensyvumo LIG, trukmę bei galią. Tam daromas optimizavimas, kurio metu keičiama impulso trukmė arba galia ir stebima, kada spektro intensyvumas bus didžiausias. Nustatyto impulso trukmė ir galia turi išlikti tokia pati, jeigu nekinta temperatūra, todėl esant skirtingiems bandinio sukimosi dažniams, papildomi 90° impulso optimizavimo eksperimentai nėra reikalingi.

Kaip buvo aptarta poskyryje 1.6, tam, kad vyktų kryžminė poliarizacija būtina išpildyti *Hartmann-Hahn* sąlygą. Tai reiškia, kad veikiant kintamajam magnetiniam laukui protonų sužadinkamo juosta  $\omega_I$  turi tenkinti sąlygą:

$$\omega_I = \omega_S + n\omega_{rot} . \quad (16)$$

Išraiška (16) yra modifikuota *Hartman-Hann* sąlyga, kur  $\omega_{rot}$  yra MAS ciklinis dažnis. Išraiškoje svarbus dydis yra ir  $n$ , kuris nusako sužadavimo juostos pločio  $I$  ir  $S$  branduoliams kartotinumą su sukimosi dažniu. Toliau dydis  $n$  dėl paprastumo bus toliau vadinamas tiesiog kartotinumumu arba *Hartmann-Hahn* sąlyga. Vadinasi, esant kitam sukimosi dažniui, CP optimizavimo eksperimentą reikėtų kartoti, nes pasikeis vienas iš (16) išraiškos parametrų. Pastarojo optimizavimo eksperimento eigoje yra keičiama protonų (arba  $^{31}\text{P}$ , jei norima) impulso galia. Kai išpildoma sąlyga (16), spektro intensyvumas išauga.

Kaip buvo minėta 1.6 poskyryje, kryžminės poliarizacijos kinetikai išmatuoti reikia keisti kontaktinio impulso trukmę. Tam sukuriamas eksperimentų masyvas, kuriame keičiama ši kontakto trukmė, ir grafiškai atvaizduojama integrinio intensyvumo priklausomybė nuo laiko. Pavyzdžiui, amonio divandenilio fosfato (*ammonium dihydrogen phosphate* – ADP) kreivėms išmatuoti buvo naudojama 495 laikinių taškų nuo 50  $\mu\text{s}$  iki 4002  $\mu\text{s}$ , 8  $\mu\text{s}$  žingsniu. Matavimai atlikti sukant bandinį magiškuoju kampu 7 kHz dažniu bei esant vienai *Hartmann-Hahn* sąlygai (kiti impulsų sekos parametrai ADP ir CaHA bandinių atvejams pateikiami 3 skyriuje). Programoje *TopSpin 3.2* gaunamas pseudo-dvidimensinis spektras (žr. į 14 pav.). Tolimesnė duomenų analizė buvo atlikta naudojantis *MathCad* ir *Origin* programomis.



14 pav. Pseudo-dvidimensinis ADP kryžminės poliarizacijos spektras. Matavimas atliktas 25°C temperatūroje bandinį sukant MAS 7 kHz sukimosi dažniu.

### 3. Eksperimentinė dalis

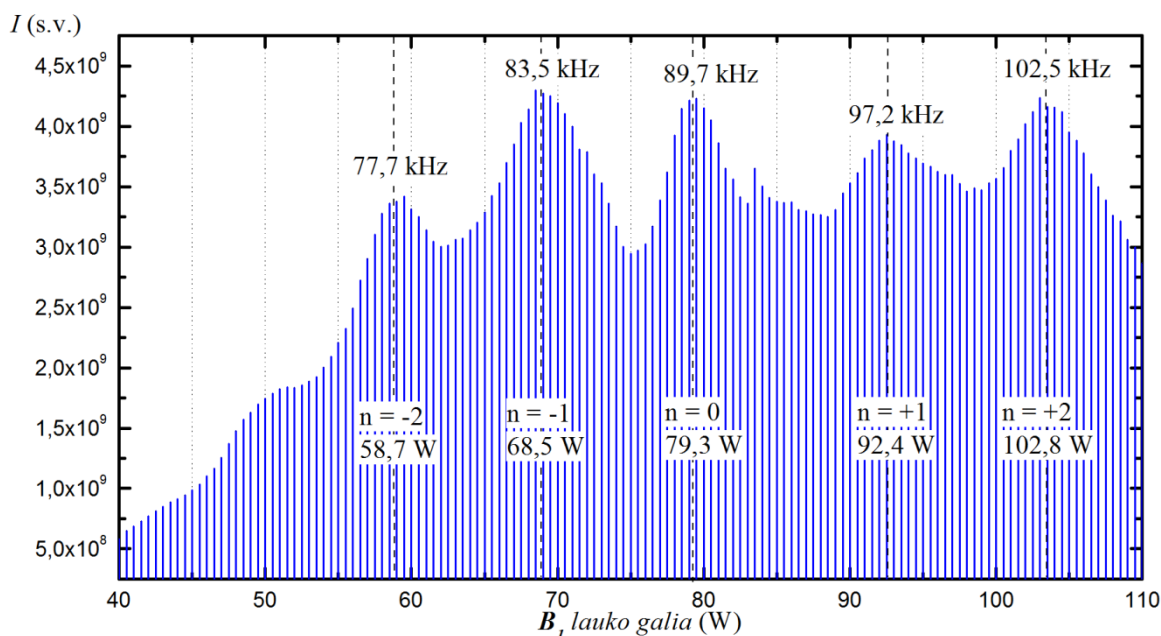
#### 3.1 Kryžminės poliarizacijos eksperimento nustatymas

Dvigubųjų rezonansų, kaip ir kryžminės poliarizacijos, eksperimentai dažniausiai reikalauja papildomų paruošiamųjų eksperimentų. Jais siekiama tinkamai nustatyti parametrus, reikalingus pagrindiniam eksperimentui atlikti. Dažniausiai BMR spektrometrijoje yra naudojamas  $90^\circ$  impulsas, po kurio įmagnetėjimo vektorius atsilenkia statmenai išoriniam magnetiniam laukui. Tokiu būdu indukuojamas didžiausio intensyvumo LIG signalas. Minėtam tikslui pasiekti buvo atliktas optimizavimo eksperimentas keičiant pastovios galios impulso trukmę. Išmatuota, jog  $^{31}\text{P}$  branduoliui ADP bandinyje  $90^\circ$  impulsas yra  $2,75 \mu\text{s}$  trukmės, jei kintamo magnetinio lauko galia yra  $101,2 \text{ W}$ , o  $^1\text{H}$   $90^\circ$  impulsą atitinka  $98 \text{ W}$  magnetinio lauko galios ir  $2,5 \mu\text{s}$  trukmės impulsas. Šis impulsas gali kažkiek kisti. Šio tyrimo metu, matavimai buvo atliekami keičiant temperatūrą nuo  $-115^\circ\text{C}$  iki  $100^\circ\text{C}$ , todėl visi optimizavimo eksperimentai kartojami kiekvienoje temperatūroje.

Dar vienas svarbus parametras yra uždelsimas prieš kiekvieną eksperimentą. Be skleidimų skaičiaus, tai yra vienas iš pagrindinių BMR eksperimento trukmę nulemiančių parametru. Uždelsimas yra reikalingas norint atkartoti identišką eksperimentą, nes sukinių sistema turi pasiekti termodinaminę pusiausvyrą prieš kiekvieną naują ekvivalentų matavimą. Vadinasi, reikia įvertinti sukinio-gardelės relaksacijos trukmę  $T_1$ , kuri proporcinga laikui, kurio reikia branduoliams sugrįžti į pusiausvyros būseną. Pavyzdžiui,  $^{31}\text{P}$  branduoliams relaksacijos trukmė gali siekti net minučių eilę, o tai ilgina BMR spektrų registravimą. Šiame darbe akivaizdus CP privalumas yra galimybė neatsižvelgti į  $^{31}\text{P}$  branduolių išilginės relaksacijos trukmę. Poliarizacija perduodama iš  $^1\text{H}$  branduolių, todėl svarbiausia leisti tik jiems relaksuoti prieš atliekant matavimą. Relaksacijos trukmėms nustatyti buvo pasirinkta įsotinio atgavimo seka, kadangi ji praktiškai nepriklauso nuo pasirenkamo eksperimentų pakartojimo laiko ir tinka greitai įvertinti išilginės relaksacijos trukmę  $T_1$ . Ši trukmė yra laikas, per kurį spektrinis intensyvumas pakinta e kartų. Šio darbo metu  $^1\text{H}$  branduolių relaksacijos trukmė buvo matuojama kiekvienoje temperatūroje, tačiau neviršijo 2 sekundžių. Tuo tarpu  $^{31}\text{P}$  branduolių relaksacijos trukmė (kambario temperatūroje) siekia 2 minutes. Vadinasi, naudodami CP sutaupome laiko mažiausiai 60 kartų lyginant su įprastiniu eksperimentu.

Norint teisingai suderinti CP eksperimentą, reikia tinkamai nustatyti aprašytas *Hartmann-Hahn* sąlygas. Tai daroma derinant  $^1\text{H}$  bei  $^{31}\text{P}$  branduolių kintamo magnetinio lauko impulsus. Tokiu būdu išmatuojamas *Hartmann-Hahn* sąlygos atitikimo bei spektrinio intensyvumo kontūras. Tenkinama sąlyga yra svarbi, nes nuo jos priklauso dipolinės sąveikos nulemtas mechanizmas. Spektrinio intensyvumo kontūras registruojamas atliekant eksperimentą, kurio metu keičiama vieno kontaktinio impulso galia, kai kito lieka pastovi (žr. į 7 pav.). Tyrimo metu optimizavimo eksperimentams pastovia buvo laikoma  $^{31}\text{P}$  branduolių CP impulso galia ties  $101,2 \text{ W}$  verte, o  $^1\text{H}$

branduoliams lauko galia keičiama nuo 40 W iki 110 W (galią riboja aparatūros galimybės) kas 0,5 W. Kitaip tariant, yra matuojama daug spektrų su skirtingomis galios vertėmis.



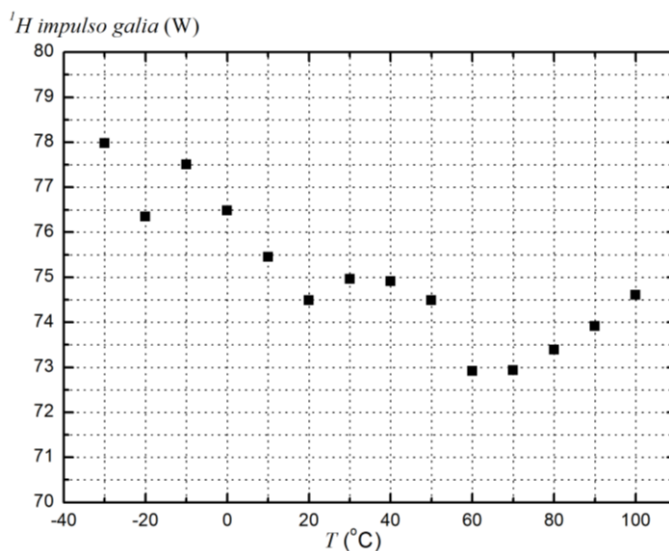
15 pav. Kontaktinio impulso optimizavimo eksperimentas. MAS dažnis – 7 kHz; galia keičiama nuo 40 iki 110 W kas 0,5 W. Ties maksimumų viršūnėmis pateiktas sužadavimo spektrinis plotis. Maksimumai išsidėstę sužadavimo laukui kintant maždaug kas 7 kHz. Bandinys – ADP.

Spektrų intensyvumų pasiskirstyme (15 pav.) yra matyti aiškūs maksimumai. Šie maksimumai reiškia *Hartmann-Hahn* sąlygos (16) tenkinimą. Kadangi tenkinimas yra moduluotas MAS dažniu, atlikus tokį optimizavimą reikia žinoti, kokioms sąlygoms (kartotinumui  $n$ ) maksimumai priklauso. Yra paprastas būdas  $n$  nustatyti. Pirma surandame  $^{31}\text{P}$  branduolių sužadavimo lauko spektrinį plotį  $\nu$  remiantis sąryšiu su impulso trukme  $\tau$ :

$$\nu = \frac{1}{4\tau}. \quad (17)$$

Tuomet pagal (16) išraišką apskaičiuojame sužadavimo lauko dažnius esant skirtingiems kartotinumams ( $n = -2, -1, 0, +1, +2$ ) ir vėl atkuriamo kokia turėtų būti impulso trukmė, norint sužadinti tokį spektrinį lauką. Žinant šią trukmę, programos pagalba surandame, kokią impulso galią  $^{31}\text{P}$  branduoliams reikėtų nustatyti. Tuomet atliktame optimizavimo eksperimente galima maždaug pasakyti, kokiai sąlygai maksimumai priklauso. Reikia priminti, jog esant skirtingoms temperatūroms, optimizavimą reikia kartoti, nes gali pasikeisti  $90^\circ$  impulso trukmė, todėl *Hartmann-Hahn* atitikimo spektrinio intensyvumo kontūro forma taip pat keisis. Eksperimentiškai

nustatytos protonų  $B_1$  lauko galios vertės galiojant  $n = -1$  sąlygai yra vaizduojamos 16 paveiksle. Yra matyti, jog vertės turi nežymų polinkį mažėti, didėjant temperatūrai. Vadinasi, iš tiesų, keičiant temperatūrą turime atlikti optimizavimo eksperimentus iš naujo, nes keičiasi labai svarbus parametras, užtikrinantis, jog stebėsime CP reiškinį vienodomis sąlygomis.



16 pav. Protonų  $B_1$  impulso galios vertės, kai galioja *Hartmann-Hahn* sąlyga  $n = -1$ . Optimizavimo eksperimentai atlikti temperatūrų intervale nuo 243 K iki 343 K. Bandinys – ADP.

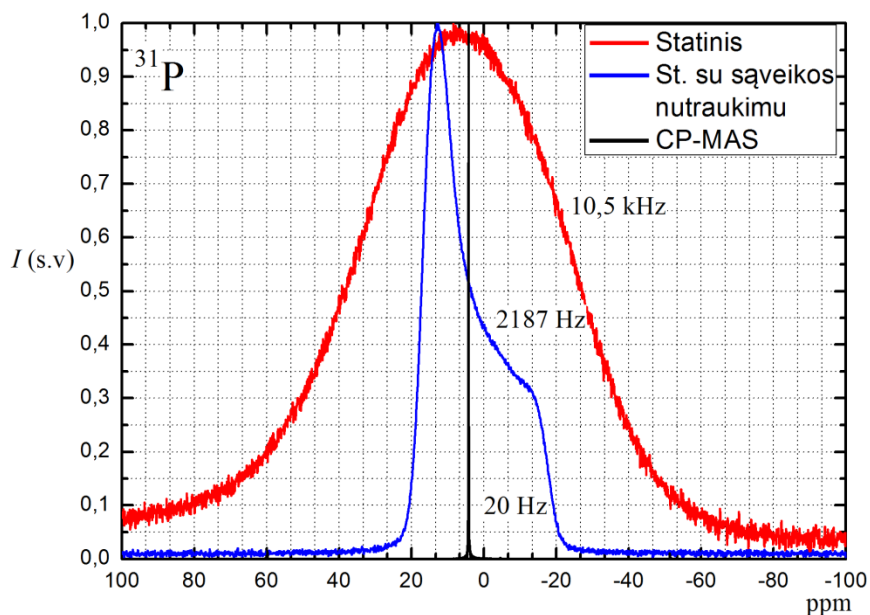
Šiame darbe kinetinės kreivės yra išmatuotos galiojant vienai, pasirinktai  $n = -1$  sąlygai: taip yra gaunamas didesnis signalo ir triukšmo ( $S/N$ ) santykis. Pasirinkimas taip pat lemia tolimesnį matematinio apdorojimo kelią, kuris toliau bus aptartas.

Po šių eksperimentų yra žinomi visi CPMAS impulsų sekos (7 pav.) parametrai. Pagrindiniai eksperimento parametrai yra: 1 sekundės uždelsimas prieš kiekvieną eksperimentą (dėl išilginės protonų relaksacijos),  $^1\text{H}$  branduolių 2,5  $\mu\text{s}$  trukmės ir 98 W galios  $90^\circ$  impulsas,  $^{31}\text{P}$  branduolių kintamo magnetinio lauko pastovi 101,2 W galia veikiant kontaktiniui impulsui bei tuo pat metu veikiančio  $^1\text{H}$  branduolių kintamo magnetinio lauko galia, nustatoma eksperimentiškai iš antrųjų optimizavimo eksperimentų (15 ir 16 pav.). Sąveikos nutraukimui naudojama 98 W galia.

### 3.2 Kryžminės poliarizacijos eksperimentas ir kinetinių kreivių matavimas

Kaip buvo aptarta, kietojo kūno BMR spektrai yra dažnai išplitę dėl tokių reiškinų kaip dipolinė sąveika, cheminio poslinkio anizotropija ar kvadrupolinė sąveika. Juosta galima susiaurinti nutraukus hetero-branduolinę sąveiką papildomais impulsais, tačiau spektrinė juosta bus išplitusi dėl homo-branduolinės sąveikos. Taikant MAS metodiką (aptarta 1.8 poskyryje) galima susiaurinti

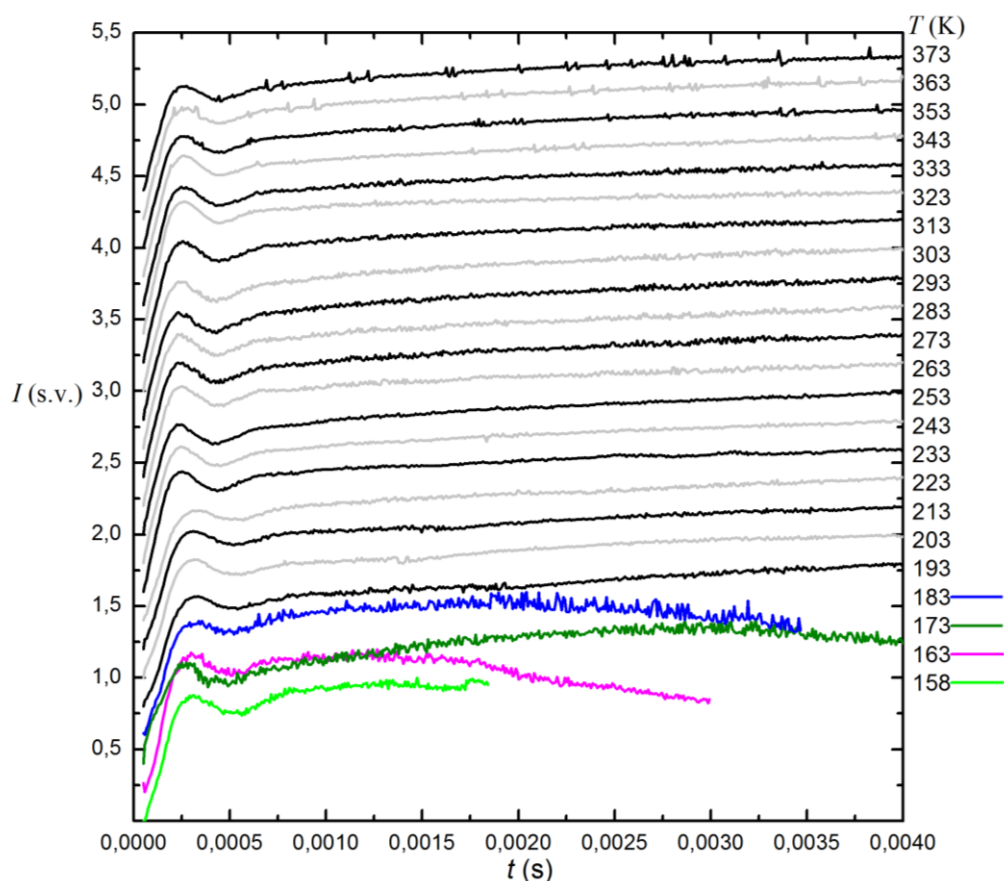
spektrą iki tokio pločio, kuris yra palyginamas su skystos fazės bandinių užregistruojamų spektrų juostų pločiais. Tai yra iliustruojama 17 paveiksle.



17 pav. ADP  $^{31}\text{P}$  BMR spektrai: įprastinis (plačiajuostis) Blocho gesimo spektras (raudona linija), plačiajuostis spektras su hetero-branduolinės dipolinės sąveikos nutraukimu (mėlyna linija) ir CPMAS (juoda linija)  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  spektras bandinį sukant 7 kHz. Visi matavimai atlikti kambario temperatūroje ( $25^\circ\text{C}$ ), o šalia smailių pateikti puspločiai hercais. Iš mėlyna linija pažymėto spektro nustatyti cheminio poslinkio anizotropijos parametrai naudojant IUPAC formalizmą:  $\delta_{zz} = 17,1$  ppm;  $\delta_{yy} = 13,5$  ppm;  $\delta_{xx} = -18,0$  ppm;  $\delta_{iso} = 4,2$  ppm.

Reikia pridurti, jog spektrai, kurie yra išplitę dėl cheminio poslinkio anizotropijos, yra informatyvūs ir naudojami kietojo kūno tyrimams. Iš spektrinės juostos galima apskaičiuoti simetrinio ekranavimo tenzoriaus elementus, jį atvaizduoti. Nustatyti parametrai ( $\delta_{xx}$ ,  $\delta_{yy}$ ,  $\delta_{zz}$ ,  $\delta_{iso}$ ) atitinka literatūroje aptinkamas vertes [26]. Pritaikius CPMAS metodą, yra matomas akivaizdus skirtumas. Šio darbo atveju, CPMAS padidina  $S/N$  santykį nedaug (pagal (13) – 1,2 karto), tačiau eksperimento trukmė sumažėja 60 kartų. Tai leidžia efektyviai ir greitai registruoti CP kinetines kreives, kurios užregistruojamos eksperimentų masyve keičiant kontakto impulso trukmę.

Darbo su ADP bandiniu metu, buvo registruojamos kreivės iš 495 taškų – tai leidžia atlikti tikslesnę matematinę analizę. Kinetinės kreivės buvo matuojamos nusistovėjus skirtingai temperatūrai, nuo 158 K iki 343 K, kas 10 K. Dėl eksperimento nuoseklumo šie eksperimentai buvo atliekami bandinį sukant 7 kHz MAS dažniu ir esant vienai *Harmann-Hahn* sąlygai ( $n = -1$ ).



18 pav.  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP-MAS kinetinės kreivės ADP bandinį sukant 7 kHz MAS dažniu. Matavimai atlikti temperatūrų intervale nuo 158 K iki 373 K ir tenkinant  $n = -1$  Hartmann-Hahn sąlygą. Dėl vaizdingumo kreivės atvaizduotos intervalais.

18 paveiksle yra pateiktos sunormuotos CP kinetinės kreivės, nes kinetinių kreivių absoliutiniai intensyvumai priklauso nuo matavimo aparatūros jautrio, kuris kito dėl skirtingos temperatūros. Iš ankstesnių tyrimų yra žinoma, jog CP kinetinių kreivių osciliacijos yra ryškiausios esant  $n = -1$  Hartmann-Hahn sąlygai. Taip pat 15 paveiksle matyti, jog tenkinant pastarąją sąlygą registruojamas didžiausio  $S/N$  santykio signalas. Dėl šių priežasčių buvo pasirinkta minėta sąlyga. Nors kreivės neatrodo labai skirtingos, tačiau reikalinga tolimesnė matematinė analizė, kuri patvirtintų, jog osciliacijų detalėse slypi pagrindinė struktūrinė informacija.

### 3.3 Amonio divandenilio fosfate kinetinių kreivių matematinė analizė

Kaip buvo aptarta 1.7 poskyryje, kinetinių kreivių osciliacijos būdingos tvarkioms struktūroms, tačiau minėtas modelis buvo sukurtas vienalyčio kristalo atveju. Taip pat buvo daroma prielaida, jog dalyvauja tik viena ekvivalenčių sukinių  $S-I^*$  pora. Kadangi nagrinėjama medžiaga yra miltelių pavidalo, reikia į tai atsižvelgti. Vadinasi, matematinei analizei (14) ir (15)

išraiškas reikia pakoreguoti. Darbe yra tyrinėjamas atvejis, kai medžiaga nėra vienalytis kristalas, kuris dar papildomai sukamas magiškuoju kampu.

Dipolinė sąveika priklauso nuo orientacijos magnetinio lauko atžvilgiu bei nuo atstumo tarp sąveikaujančių dipolių pagal tokį dėsnį:

$$b = D \frac{1-3 \cos^2 \theta}{2}, \quad (18)$$

$$D = \frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar}{4\pi r^3}, \quad (19)$$

čia  $\theta$  – kampas tarp  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  branduolius jungiančios tiesės ir išorinio magnetinio lauko,  $r$  – atstumas tarp branduolių. Kadangi dipolinės sąveikos konstantos gali būti labai skirtingos, narį  $\cos\left(\frac{bt}{2}\right)$  reikia vidurkinti per visą  $b$  pasiskirstymą.

$$I_{osc}(t) = \overline{\cos\left(2\pi \frac{bt}{2}\right)} \equiv \sum_i P\left(\frac{b_i}{2}\right) \cos\left(2\pi \frac{b_i t}{2}\right); \quad (20)$$

Šį vidurkį galima nustatyti sumuojant visus įmanomus narius pagal jų įnašą  $P$  kaip pateikta (20) išraiškoje. Paprastai apie  $P(b/2)$  formą jokios išankstinės informacijos negalima gauti bei forma gali keistis. Kaip buvo pademonstruota [24] šaltinyje, skleidžiant *Taylor* eilutėmis, bendrai sukinių porų pasiskirstymui galima naudoti *Gauss* funkciją, tačiau skleidimo prielaidos tenkinamos tik esant ilgoms CP kontaktų trukmėms. Taip pat reikia pabrėžti, jog bandinys yra sukamas magiškuoju kampu, taigi turime pereiti iš stacionaraus vienalyčio kristalo atvejo į modelį, pritaikytą magiškuoju kampu besisukamiems milteliams.

Pertvarkome modelį, kaip pateikta [27], [28] šaltiniuose – tada (13) išraišką įgauna tokia formą:

$$\langle S_z \rangle(t) = I_0 \left[ \exp\left(\frac{-t}{T_{1\rho}}\right) - \exp(-k_1 t) g_n(t) \right] + I_0 \frac{N-1}{N+1} \left[ \exp\left(\frac{-t}{T_{1\rho}}\right) - \exp(-k_2 t) \right]; \quad (21)$$

Tikimybė aptikti poliarizaciją  $S$  sukinių sistemoje ( $\langle S_z \rangle$ ) priklauso nuo relaksacijos spartų, taip pat nuo  $g_n(t)$  funkcijos, kuri nusako osciliacijas. Pastarasis sandas tarsi yra nario  $\cos\left(\frac{bt}{2}\right)$  vidurkinimo analogija, tik vietoje sumavimo turime integruoti visais įmanomais kampais  $\theta$ :

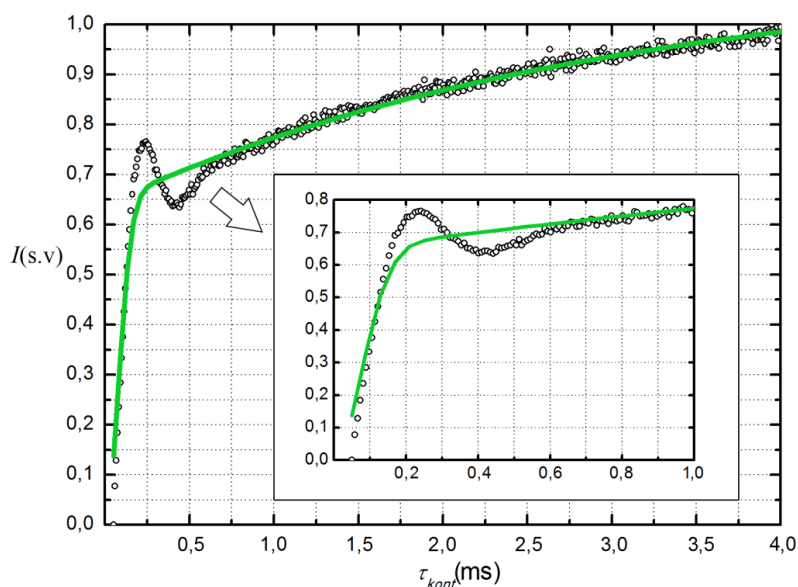
$$g(t) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \cos\left(2\pi \frac{bt}{2}\right) \sin(\theta) d\theta; \quad (22)$$



Analogiškai kaip (14), (15) išraiškų atveju, kosinuso funkciją galima skleisti *Taylor* eilute ilgesnėms kontakto trukmėms ir tuomet  $g_n(t)$  laikyti *Gauss* funkcija. Gauname I-I\*-S modelio pakeistą (14) išraišką:

$$I(t) = I_0 \left[ \exp\left(\frac{-t}{T_{1\rho}}\right) - \exp(-k_1 t) \exp\left(\frac{-t^2}{2T_2^2}\right) \right] + I_0 \frac{N-1}{N+1} \left[ \exp\left(\frac{-t}{T_{1\rho}}\right) - \exp(-k_2 t) \right], \quad (23)$$

kur  $T_2$  nusako gausinį išplitimą, o  $k_1 = 1/T_{df}$ . Iš 19 paveikslo matyti, jog eksperimentiniai taškai, kurie patenka į laiko intervalą nuo 1 ms iki 4 ms, yra pakankamai gerai aprašomi suvidurkintu pavidalu ((23) išraiška). Bendras koreliacijos koeficientas siekia 0,97, tačiau akivaizdu, jog iki 1 ms aproksimuojama kreivė neatitinka osciliacijos taškų – negalima nustatyti struktūrinių parametru laikant, jog skirstinys  $P(b/2)$  yra *Gauss* funkcija. Tarpbranduolinių atstumų  $P(b/2)$  formą galime pasirinkti ir kitokią (Lorenco formos, radialinės funkcijos), tačiau aproksimavimo rezultate makroskopiniai parametrai, tokie kaip relaksacijos bei difuzijos laikas, nuo to nesikeis [29,30].

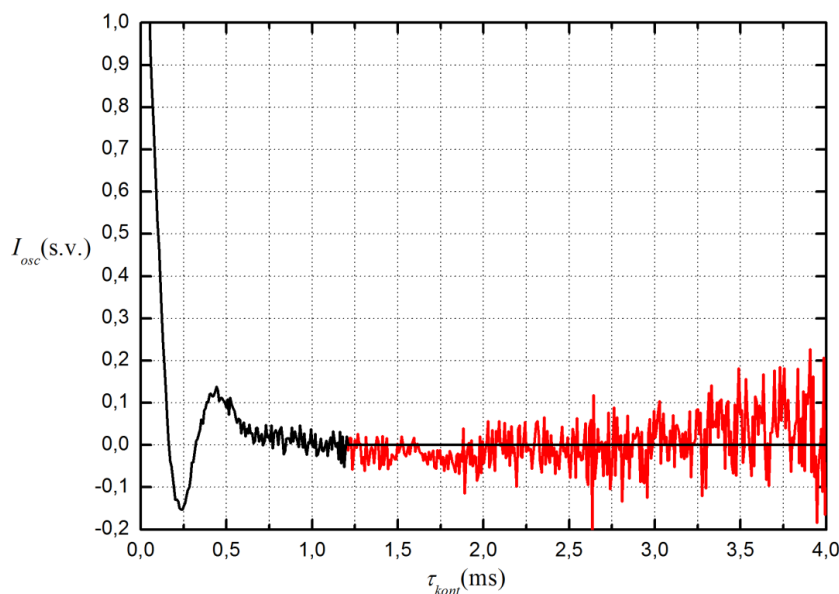


19 pav.  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP-MAS kinetinė ir pagal (23) išraišką optimizuota kreivės, taip pat padidinto mastelio diagrama. Kinetinė kreivė išmatuota esant  $25^\circ\text{C}$  temperatūrai. Funkciją nusakantys parametrai:  $k_1 = 500 \text{ s}^{-1}$ ;  $T_2 = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ ;  $I_0 = 0,642 \text{ s.v.}$ ;  $T_{1\rho} \rightarrow \infty$ ;  $(N-1)/(N+1) = 0,727$ ;  $k_2 = 3/2 k_1$ . Bandinys – ADP.

Norint atkurti informaciją, apie tarpbranduolinius atstumus, matematinius veiksmus verta atlikti kitu keliu. Tai reiškia, jog galima „atsikratyti“ makroskopinių parametru ir taip rasti funkciją  $g_n(t)$ , priklausančią nuo dipolinės sąveikos. Išraiška (23) pertvarkoma taip, kad liktų tik osciliacijas nusakantis sandas:

$$I_{osc}(t) = \frac{f_2}{f_1} + \frac{N-1}{N+2} \left( \frac{f_2}{f_1} - f_1^{-1/3} \right) - \frac{I(t)}{I_0 f_1}, \quad (24)$$

čia  $f_1 = \exp(-k_1 \cdot t)$ ,  $f_2 = \exp(-t/T_{1\rho})$ , taip pat laikome, kad  $k_2 = 3/2 \cdot k_1$ . Pastarajam sąryšiui aproksimavimo eigoje leidžiant laisvai kisti, jis varijuoja labai plačiose ribose. Eksperimentų metu santykio vertė yra fiksuojama ties  $3/2$ . Esant tokiam santykiui 1.4 skyriuje pateiktas modelis yra tinkamas ir gaunama didžiausia koreliacijos koeficiento vertė. Taigi toliau pasinaudojant (23), (24) išraiškomis bei gautomis kreivėmis, gauname osciliacijų sandą (20 pav.).



20 pav.  $I_{osc}(t)$  paskaičiuota pagal (24) formulę (raudona linija). Siekiant išvengti didelės triukšmo įtakos matematinei analizei atliktas keitimas nuliais (*zero filling*) nuo 1,2 ms (juoda linija). Kreivė apskaičiuota CP kinetikos duomenis  $25^\circ\text{C}$  temperatūroje. Bandinys – ADP.

Diagramoje matyti, kad panaikinus makroskopinius parametrus kaip  $T_{1\rho}$ ,  $N-1/N+1$ ,  $k_1$ , lieka osciliacijos sandas, tačiau atsiranda didelis triukšmas. Dėl difuzijos ir relaksacijos informacija apie osciliacijas dingsta, todėl atlikus tokius matematinius veiksmus kaip dalyba iš nykstamai mažų skaičių, didėja triukšmo lygis. Jį sumažinti galima naudojantis *a priori* žinomu dėsnio – osciliacijoms nuslopus, intensyvumas turi būti lygus nuliui, todėl ties didelio triukšmo riba taškai keičiami nuliais. Tai yra panašu į *Fourier* spektrometrijoje gerai žinomą operaciją – pildymą nuliais. Darbo su ADP bandinio metu, pakeitimas nuliais buvo atliktas nuo 1,2 ms kryžminės poliarizacijos kontakto trukmės ribos ir dar pratęsiant iki 5,4 ms.

Norint tinkamai iš gautos kreivės suskaičiuoti tarpbranduolinių atstumų pasiskirstymą, reikia prisiminti, jog bandinys sukamas aplink magiškąjį kampą ir galioja *Hartmann-Hahn* taisyklės. Šaltiniuose [27], [28] pateiktose lentelėse yra išvestos funkcijos  $g_n(t)$  skirtingoms *Hartmann-Hahn*

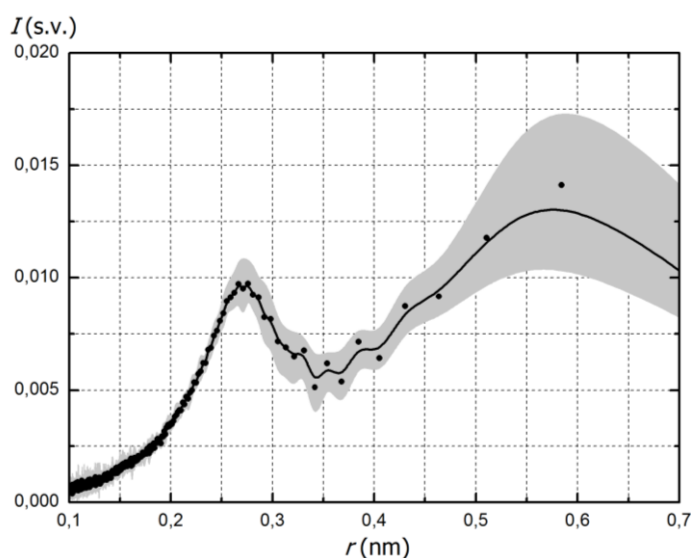
sąlygoms. Šiame tiriamajame darbe visi amonio divandenilio fosfato matavimai atlikti galiojant vienai sąlygai  $n = -1$ , o funkcija šiai sąlygai pateikiama *Bessel* funkcijų eilute:

$$g_{\pm 1}(D, t) = J_0\left(\frac{\pi Dt}{\sqrt{2}}\right) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{1-4(2k)^2} J_{2k}\left(\frac{\pi Dt}{\sqrt{2}}\right) \right]; \quad (25)$$

Integruojant šią funkciją pagal dipolinės sąveikos konstantą  $D$ , gautume osciliacijų sandą. Išspręsti tokią lygtį yra praktiškai neįmanoma, todėl yra daromos tam tikros prielaidos ir artiniai. Pirmiausia taikome nulinių artinį – atmetame aukštesnių eilių *Bessel* funkcijas. Toliau daromas pastebėjimas, jog iki tam tikro laiko  $J_0$  funkcijos kontūras atitinka kosinuso funkciją, todėl supaprastinant išraišką galimas minėtos funkcijos panaudojimas. Po tokių matematinių prielaidų yra gaunama gerokai paprastesnė išraiška:

$$P\left(\frac{D/\sqrt{2}}{2}\right) \cong \sqrt{D} \int_0^{\infty} [I_{osc}(t) \cdot \sqrt{t}] \cos\left(2\pi \frac{D/\sqrt{2}}{2} t\right) dt; \quad (26)$$

Šis integralas yra panašus į realiąją *Fourier* integralo dalį. Vadinas, atlikę laužtiniuose skliaustuose esančio argumento *Fourier* vaizdavimą, gausime  $P$  funkciją, kurios argumentą reikia perskaičiuoti į tarpbranduolinius atstumus  $r$  pagal išraiškas (18) ir (19). Taigi, gautoms osciliacijos kreivėms atlikus matematinius veiksmus, esančius (26) išraiškos laužtiniuose skliaustuose, gauname tarp branduolinių atstumų pasiskirstymą (21 pav.).

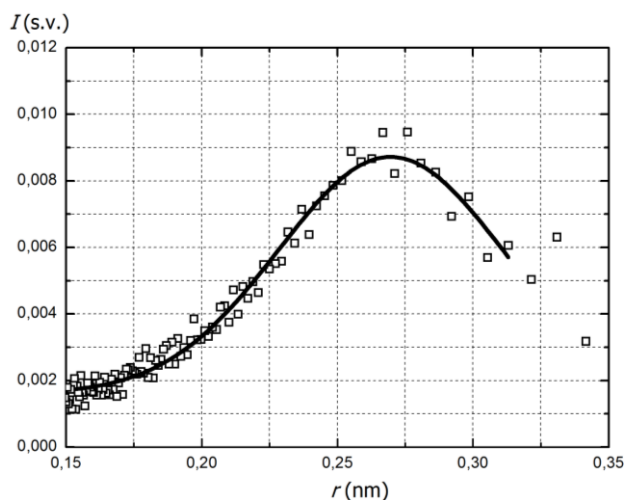


21 pav. Atstumų tarp  $^{31}\text{P}$  ir  $^1\text{H}$  pasiskirstymas ADP bandinyje esant  $0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$  temperatūrai. Juoda linija pavaizduotas pasiskirstymų vidurkis, o pilkas plotas vaizduoja duomenų išsibarstymą.

Diagrama yra gauta laikantis prielaidos, jog visose temperatūrose pasiskirstymai turi būti identiški. Tai, žinoma, nėra teisinga prielaida, tačiau ji leidžia atkreipti dėmesį į rezultatų išsibarstymą. Kaip yra matyti, yra du skirtingi maksimumai ties 0,27 nm ir 0,58 nm. Kadangi pereinant nuo dažninės skalės į atstumų skalę vyrauja kubinė priklausomybė, taškų tankis sparčiai mažėja. Todėl, dėl mažo taškų tankio, antrasis maksimumas yra labai netikslus ir platus. Kita vertus, svarbesnis yra pirmasis maksimumas, nes jame slypi dominantė informacija, kurios dažnai negalima gauti kitais kristalografiniais metodais. Šiam maksimumui būdingas žymiai mažesnis išsibarstymas bei didesnis tenkantis taškų skaičius. Literatūroje galima aptikti nemažai straipsnių, su nustatytais atstumais. Pagal literatūroje randamus duomenis trumpiausias atstumas tarp  $^{31}\text{P}$  ir  $^1\text{H}$  ADP gardelėje yra apie 0,24 nm (varijuoja) [3,4,12,13]. Tai yra artimas skaičius nustatytam atstumui, tačiau reikia suprasti, kodėl atsiranda paklaida.

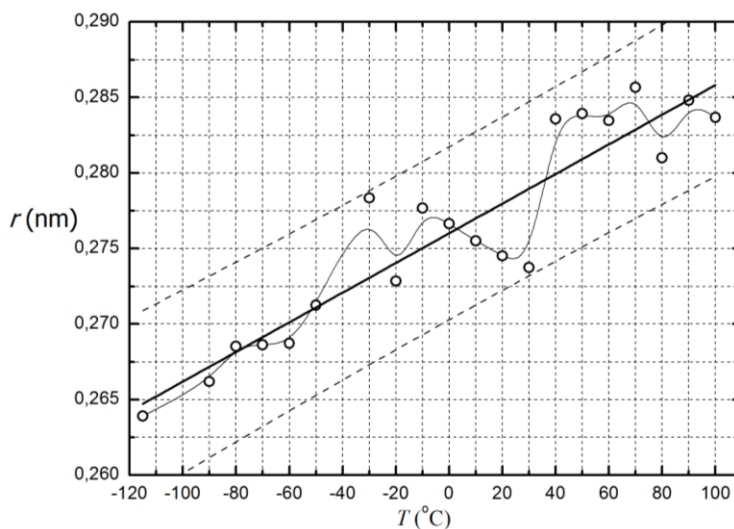
Pirmiausia, matuojant kinetines kreives yra itin svarbu tiksliai atitaikyti *Hartmann-Hahn* sąlygą. Kaip matyti iš 15 paveikslo, atitikimo maksimumai nėra siauri. Šie maksimumai tuo siauresni, kuo nagrinėjama gardelė yra „kietesnė“ ir tvarkingesnė. Toliau, išmatavus kreivę yra taikomas matematinis apdorojimas. Aproximuojant kreivę pagal (23) išraišką, naudojami 5 laisvieji parametrai. Tokiu atveju parametru erdvė tampa 5-matė, o joje gali būti ne vienas lokalus minimumas. Reikalingas net išorinis įsikišimas, jog būtų pasiektas globalus minimumas. Taip pat svarbu, kaip matyti 20 paveiksle, jog osciliacijos yra gana greitai gestančios ir prarandama informacija, taip *Fourier* vaizde matomas platus pasiskirstymas. Dėl šių priežasčių 13% neatitikimas nėra laikytinas dideliu.

Nors dėl komplikuoto matematinio kelio atsiranda paklaida, išgauti svarbios struktūrinės informacijos galima. Siekiant korektiškumo, kiekvienoje temperatūroje gautam pasiskirstymui buvo taikomas aproksimavimas *Gauss* funkcija, kaip pavaizduota 22 paveiksle.



22 pav. Tarpbranduolinių atstumų pasiskirstymo aproksimavimas Gauso funkcija. Maksimumas yra ties 0,269 nm. Kinetinės kreivės matavimas atliktas 30°C temperatūroje. Bandinys – ADP.

Nors pasiskirstymo pavidalas *a priori* nėra žinomas, tačiau reikia turėti galvoje, jog bandinyje yra daugiau nei Avogadro skaičius sukinių porų. Dėl šios priežasties normalusis skirstinys yra naudojamas kaip neblogas artinys maksimumui rasti. Maksimumas yra laikytinas realiu atstumu tarp  $^{31}\text{P}$  ir  $^1\text{H}$  branduolių. Šiuos atstumus atidėjus pagal temperatūrą, buvo gauta priklausomybė (23 pav.).



23 pav. Atstumo tarp  $^{31}\text{P}$  ir  $^1\text{H}$  branduolių ADP gardelėje priklausomybė nuo temperatūros, intervale nuo  $-115^\circ\text{C}$  iki  $110^\circ\text{C}$ . Brūkšninės linijos žymi 95% pasiklovimo intervalą.

Paveiksle yra matomas dažnai sutinkamas dėsnis, kai atstumas tarp branduolių didėja didėjant temperatūrai. Aproximavimo metu apskaičiuotas rodiklis yra  $9,8 \pm 0,9$  pm/100K. Tai yra itin mažas atstumo pokytis, kadangi šie branduoliai susijungę ne tiesiogiai, o per deguonies atomą, todėl ir plėtimosi efektas turėtų būti juntamai didesnis. Vadinas, šiame temperatūrų intervale ši medžiaga yra gana stabili. Tai patvirtina ir nustatyti makroskopiniai parametrai  $k_1$ ,  $T_2$ , kuriems nepasireiškia charakteringa priklausomybė nuo temperatūros ir yra lygūs  $77 \pm 21$  s $^{-1}$  ir  $(9 \pm 2) \cdot 10^{-5}$  s atitinkamai.

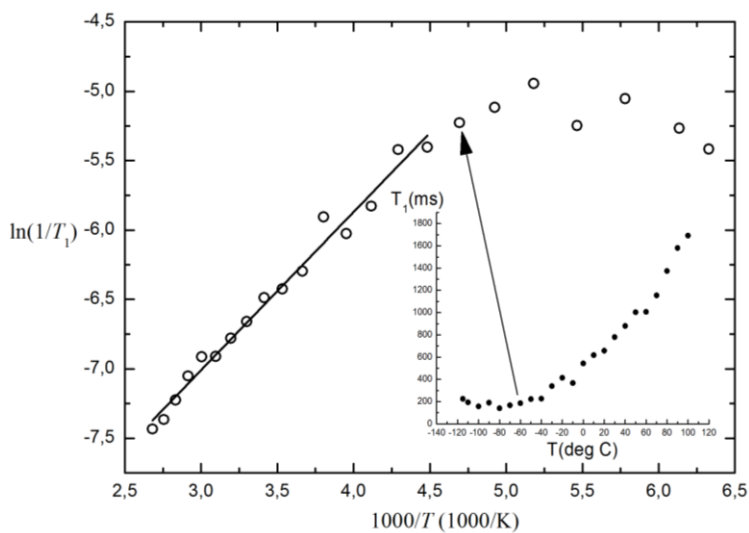
### 3.4 Fazinio virsmo riba

Branduolių magnetinio rezonanso spektrometrija yra taip pat tinkama metodika tyrinėti ir aptikti fazinio virsmo taškus. Esant tokiam taškui, medžiaga patiria staigų savybių pasikeitimą. Šiems pasikeitimams vienas jautriausių yra relaksacijos procesas [21-23].

Amonio divandenilio fosfato fazinio virsmo taškai žemoje temperatūroje yra seniai žinomi. Šaltinyje [31] yra nustatyta, kad vienas šių taškų yra apie  $-130^\circ\text{C}$ . Dėl šios priežasties, darbo metu, buvo bandoma pasiekti šį tašką ir išmatuoti  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  kryžminės poliarizacijos kinetinę kreivę, tačiau ši temperatūra yra už turimos techninės įrangos ribų. Išmatuotos relaksacijos trukmės yra vaizduojamos 24 diagramoje. Yra matyti, kad artėjant prie fazinio virsmo, relaksacijos trukmių

priklausomybė keičiasi. Todėl, galima laikyti, kad su esama technika pasiekiamos temperatūros yra arti ADP fazinio virsmo.

Reikia pabrėžti, jog iš gautos priklausomybės galima apskaičiuoti šiluminės aktyvacijos energiją. Tai galima padaryti, nes 1.5 poskyryje aptarta koreliacijos trukmė yra sutartinai laikoma temperatūros eksponentinė funkcija  $\tau_c \sim \exp(\Delta E/kT)$ , kur  $\Delta E$  yra aktyvacijos energija. *Arrhenius* tipo diagrama yra patogus būdas ją apskaičiuoti, nes aktyvacijos energija tuomet yra tiesės polinkio kampo tangentas.



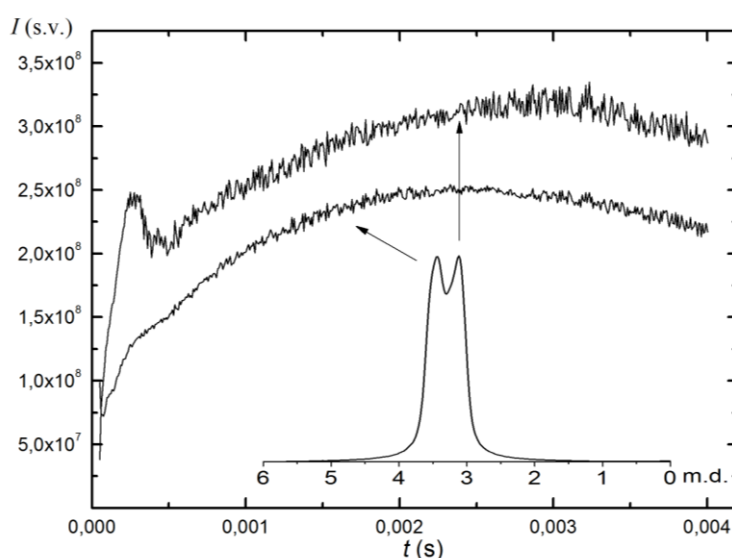
24 pav. Protonų išilginės relaksacijos trukmės priklausomybė nuo temperatūros ADP bandinyje. Atvaizduota įprastoje (mažesnis paveikslukas) bei *Arrhenius* tipo diagramoje. Rodyklė žymi  $-60^{\circ}\text{C}$  tašką, nuo kurio aproksimavimas netaikomas.

Kaip yra matyti iš (11) išraiškos, tokiu būdu skaičiuoti šią energiją yra korektiška tik tada, kai  $\omega \cdot \tau_c < 1$ . Tai galioja, kai koreliacijos laikas yra mažas (būdinga skysčiams) arba kai išilginės relaksacijos trukmė didėja didinant temperatūrą. Kadangi, šio tyrimo atveju taip ir yra, skaičiuoti aktyvacijos energiją *Arrhenius* tipo diagramoje yra korektiška ir ji yra lygi  $9,5 \pm 0,3$  kJ/mol.

Pasiekus  $-50^{\circ}\text{C}$  ir mažiau, buvo pastebėta, kad  $^{31}\text{P}$  CPMAS juosta nežymiai suskyla į dvi. Didžiausias suskilimas stebimas  $-100^{\circ}\text{C}$  temperatūroje. Spektras ir atitinkamos kinetinės kreivės pavaizduotos 25 paveiksle. Atstumas tarp juostų yra tik 51 Hz, tačiau tokio atstumo užtenka norint užregistruoti skirtingas atskiras CP kinetines kreives. Reikia priminti, jog kinetinių kreivių intensyvumas yra juostos integralas. Kadangi juostos persikloja, šiuo atveju integralas skaičiuojamas nuo vidurio iki šono arba atvirkščiai. Dėl šios priežasties, yra matoma, jog juostos viena kitai daro įtaką. Tai yra matyti iš kinetinių kreivių. Viršutinės kreivės pabaigoje būdingas antrosios užsilenkimas, o apatinės – viršutinės nežymi osciliacija. Nepaisant to, akivaizdu, jog kreivės yra iš esmės skirtingos. Viršutinioji CP kinetinė kreivė jau buvo aptarta bendrai su kitose

temperatūrose išmatuotomis kreivėmis, o apatinę verta aptarti. Skyriuje 1.7 buvo paminėti klasikinis ir neklasikinis BMR kryžminės poliarizacijos perdavimo modeliai. Antrasis yra taikytinas medžiagoms, kurioms būdingas nanostruktūrizuotumas, o pirmasis yra nagrinėjamas tada, kai medžiaga, pavyzdžiui, yra amorfinė. Formulės (15), (23) yra „lanksčios“ modelio pasikeitimo požiūriu, nes klasikinis modelis gali būti laikomas neklasikinio modelio tam tikras artinys. Dėl to, galima aproksimuoti 25 paveikslo apatinę CP kinetinę kreivę tomis pačiomis funkcijomis. Gaunami tokie parametrai:  $T_{1\rho} = 2,63$  ms;  $k_1 = 572,8$  s<sup>-1</sup>;  $N-1/N+1 = 50,7$ ;  $T_2 = 5,6 \cdot 10^{-3}$  s. Iš esmės svarbūs tik pirmieji du, nes kiti yra neklasikinio modelio parametrai, o taip pat dėl trečiojo iki šiol kyla diskusijų.

Taigi, ženkliai paspartėja sukinių difuzija bei žymiai patrupėja protonų išilginės relaksacijos besisukančioje sistemoje trukmė  $T_{1\rho}$ . Tai reiškia, jog galimai sistema artėja prie fazinio virsmo ribos, kadangi dalis amonio divandenilio fosfato yra kitoje fazinėje būsenoje. Šią hipotezę antrina ir protonų išilginės relaksacijos matavimai.



25 pav. <sup>1</sup>H→<sup>31</sup>P CPMAS spektras bei juostų kinetinės kreivės ADP bandiniui. MAS dažnis 7 kHz, temperatūra lygi -100°C.

Vadinasi, BMR kryžminės poliarizacijos eksperimentai yra ne tik patogūs kietojo kūno spektrometrijoje, tačiau gali būti taikomi kristalografijos tyrimuose. Taikant vis tobulėjančią matematinę procedūrą, galima išgauti vis tikslesnę struktūrinę informaciją. Gaunama informacija apie tiek mikroskopinius, tiek makroskopinius medžiagos parametrus. Skirtingose temperatūrose, pagal esamas žinias, tokie matavimai dar nebuvo atlikti, kas leidžia naujai atrasti metodo galimybes. Taigi, kryžminės poliarizacijos matavimai bei naujai taikomas matematinis kelias taip pat buvo pritaikytas ir įdomiam tyrimo objektui – kalcio hidroksiapatitui.

### 3.5 Eksperimento optimizavimas kalcio hidroksiapatito bandiniui

Ankstesniuose tiriamuosiuose darbuose buvo pastebėtas netikėtas kryžminės poliarizacijos mušos efektas. Jis pasireiškia kalcio hidroksiapatito (CaHA) BMR kryžminėje poliarizacijoje ir dar bus aptartas tekste. Todėl, be tiesioginės CP kinetikų analizės taikymo, vienas iš tikslų yra pateikti galimas prielaidas efekto atsiradimo galimybėms paaiškinti.

Kiekviena medžiaga turi skirtingas savybes, todėl darant kitą CPMAS eksperimentą, visus parametrus reikia nustatyti iš naujo. Taip pat šios darbo dalies uždavinys – stebėti pokyčius atsirandančius kintant esminiams kryžminės poliarizacijos eksperimento parametrams. Vienas iš šių parametrų yra naudojamas sužadinimo laukas. Jis susijęs su  $90^\circ$  impulsu ir išvedamas naudojantis (17) išraiška, kurioje  $\tau$  yra impulso trukmė.

Kaip buvo pademonstruota, kryžminė poliarizacija yra dvigubą rezonanso metodika, kuriai reikalingi paruošiamieji eksperimentai. Jų kiekis priklauso nuo eksperimento sąlygų, tokių kaip kintamo magnetinio lauko galia, temperatūra bei MAS sukimosi dažnis. Tinkamai pasiruošus, galima užregistruoti CPMAS spektrus ir kinetines kreives. Impulso trukmė ir galia yra vienas kitą papildantys impulso parametrai. Jeigu naudojama mažesnė galia, tuomet reikia daugiau laiko impulsui įmagnetėjimo vektorių atlenkti statmenai magnetiniam laukui. Kadangi šiame darbe yra keičiamas sužadinimo plotis, poliarizuojantis impulsas atitinkamai turi būti parinktas kitoks. Nustatyti  $90^\circ$  impulsai  $^{31}\text{P}$  ir  $^1\text{H}$  branduoliams bei CaHA bandinio atveju 1 lentelėje.

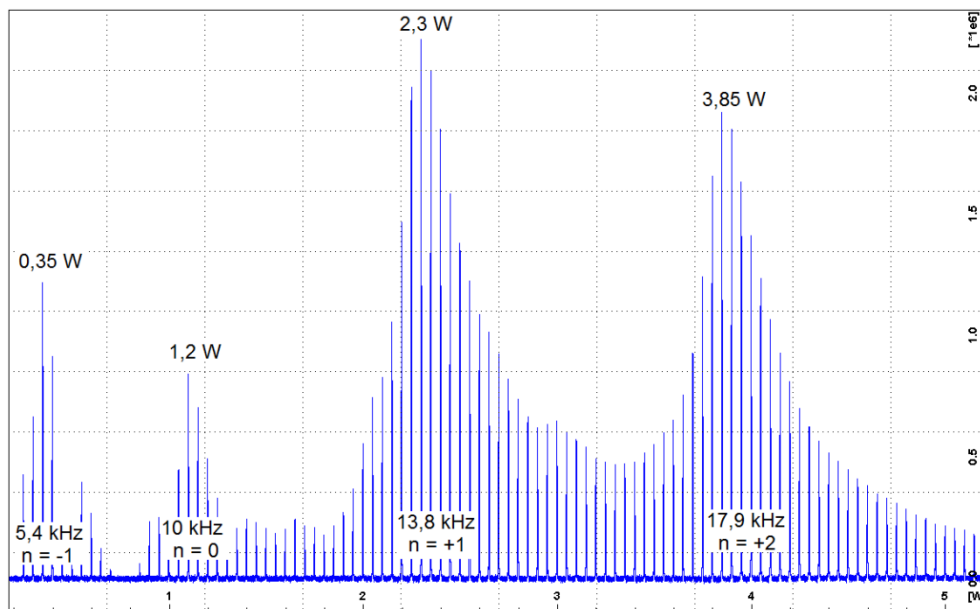
1 lentelė. Parametrai atitinkantys  $90^\circ$  impulsą skirtingiems branduoliams CaHA bandinyje.

<b><math>90^\circ</math> impulsas</b>	<b><math>^1\text{H}</math> kanalas</b>			<b><math>^{31}\text{P}</math> kanalas</b>		
<b>Trukmė</b>	25 $\mu\text{s}$	6,25 $\mu\text{s}$	2,5 $\mu\text{s}$	25 $\mu\text{s}$	6,25 $\mu\text{s}$	2,75 $\mu\text{s}$
<b>Galia</b>	1,2 W	19 W	98 W	1,6 W	21,5 W	101,2 W

Toliau, buvo nustatoma išilginės relaksacijos trukmė, kadangi ji svarbi kartojant identiškus eksperimentus. Naudojantis aprašytąja įsotrinimo atgavimo impulsų seka, nustatyta, jog  $^1\text{H}$  branduolių relaksacijos trukmė kambario temperatūroje yra 20-30 s, o  $^{31}\text{P}$  – 2 minutės. Taigi, naudojant CPMAS eksperimentą laiko sutaupoma ne tiek daug kaip su ADP bandinio matavimais, tačiau vis dar ženkliai. Paskutinis optimizavimo eksperimentas prieš matuojant CP kinetines kreives yra *Hartmann-Hahn* atitikimo kontūro nustatymas. CaHA bandinio atveju, vienas jų pavaizduotas 26 paveiksle – jį galima palyginti su 15 daigramoje pavaizduotu kontūru. *Hartmann-Hahn* sąlygos nustatymas jau yra aptartas, tačiau yra matyti keli skirtumai. Pirma, maksimumai išsidėsto kitokiais tarpais. Taip yra dėl to, jog 26 diagramoje yra vaizduojamas kontūras, kai bandinys yra sukamas 5 kHz (o ne 7 kHz) MAS dažniu. Antra, maksimumai yra gerokai siauresni negu ADP bandinio atveju. Tai byloja apie „kietesnę“ ir tvarkingesnę kristalinę gardelę. Taigi, vien pažiūrėjus į šį



kontūrą, preliminarias prielaidas galima padaryti. Reikia pabrėžti, jog šiam bandiniui buvo keičiami tokie parametrai kaip sužadavimo laukas arba MAS dažnis ir nuo abiejų priklauso matuojamas *Hartmann-Hahn* atitikimo kontūras. Todėl pakeitus šiuos parametrus, optimizavimo eksperimentus reikia kartoti.



26 pav. Kontaktinio impulso optimizavimo eksperimentas. MAS dažnis - 5 kHz; galia keičiama nuo 40 iki 110 W kas 0,5 W. Ties maksimumų apačiomis pateiktas sužadavimo spektrinis plotis. Maksimumai išsidėstę sužadavimo laukui kintant maždaug kas 5 kHz. Bandinys – CaHA.

Tokiu atveju susidaro nemažas skaičius eksperimentų dar prieš pagrindinius matavimus: viso 9 atitikimo kontūrai iš 141 spektrinių juostų. Visos apibendrintos *Hartmann-Hahn* sąlygos yra pateiktos 2 lentelėje. Kaip jau buvo minėta, buvo keičiamas magiško kampo sukimo (MAS) dažnis bei skirtingas spektrinis  $^{31}\text{P}$  branduolių sužadavimo laukas apskaičiuojamas pagal 1 lentelės duomenis ar pagal (17) išraišką. Antroje lentelėje yra priskirti atitikimo maksimumai (galios vienetai) bei šalia perskaičiuota, koks būtų protonų spektrinis sužadavimo laukas. Tam tikrose vietose yra matyti tušti laukeliai. Taip yra dėl dviejų priežasčių. Pirmiausia, naudojant labai mažą spektrinį sužadavimo lauką, parenkamos itin mažos impulsų galios (mažiausia – 0,2 W), todėl darosi nebeįmanoma pasiekti tolimesnių atitikimo sąlygų. Antra vertus, naudojant didesnę sukimosi dažnį (MAS) atitikimo kontūro maksimumai atitolsta vis labiau, todėl matuojamuose režimuose jie taip pat tampa nepasiekiami. Šios problemos, kaip yra matyti, aktualios tik esant mažam spektriniam sužadavimo laukui.

2 lentelė. *Hartmann-Hahn* sąlygą tenkinantys  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  kryžminės poliarizacijos kontakto impulso galios nustatymai ir atitinkami sužadavimo laukai.

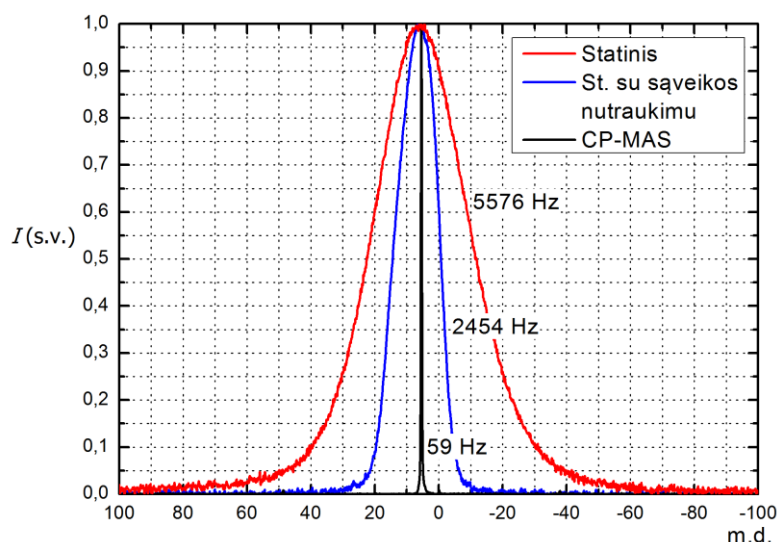
	$n = -2$		$n = -1$		$n = 0$		$n = +1$		$n = +2$	
MAS	$B_{1\text{H}}$ (W)	$\omega_{1\text{H}}$ (kHz)	$B_{1\text{H}}$ (W)	$\omega_{1\text{H}}$ (kHz)	$B_{1\text{H}}$ (W)	$\omega_{1\text{H}}$ (kHz)	$B_{1\text{H}}$ (W)	$\omega_{1\text{H}}$ (kHz)	$B_{1\text{H}}$ (W)	$\omega_{1\text{H}}$ (kHz)
Mažas RF laukas ( $\omega_{31\text{P}} = 10$ kHz)										
5 kHz			0,35	5,4	1,2	10	2,3	13,8	3,85	17,9
7 kHz			0,2	4,1	1,2	10	2,9	15,6		
9 kHz					1,2	10	3,6	17,3		
Vidutinis RF laukas ( $\omega_{31\text{P}} = 40$ kHz)										
5 kHz	12,2	31,9	14,0	34,2	17,6	38,3	21,8	42,6	26,3	46,8
7 kHz	9,2	27,7	12,2	31,9	17,3	38,0	23,0	43,8	30,0	50,0
9 kHz	7,1	24,3	11,3	30,7	17,6	38,3	25,4	46,0	34,1	53,3
Didelis RF laukas ( $\omega_{31\text{P}} = 80$ kHz)										
5 kHz	64,0	73,0	71,0	76,9	79,5	81,4	87,8	85,5	95,5	89,2
7 kHz	55,6	67,9	64,5	73,3	77,2	80,2	89,8	86,5	103,1	92,7
9 kHz	51,0	65,2	61,0	71,3	80,0	81,7	89,3	86,3	103,5	92,9

\*RF yra literatūroje sutinkamas trumpinys, reiškiantis radijo bangų dažnį (*radio frequency* – RF).

Atlikus visus šios paruošiamuosius eksperimentus, yra nustatomi visi (kaip ir ADP bandinio atveju) pagrindiniai 7 paveiksle pavaizduotos impulsų sekos parametrai: impulsų trukmės ir galios bei uždelsimas prieš kitą eksperimentą. CP kinetinės kreivės kalcio hidroksiapatite atveju yra taip pat išmatuotos galiojant vienai  $n = 1$  sąlygai – taip gaunamas didžiausias  $S/N$  santykis. Tai taip pat turi įtakos kreivių matematiniais apdorojimams pagal aptartą I-I\*-S modelį.

### 3.6 CPMAS kinetinių kreivių kalcio hidroksiapatite matavimas

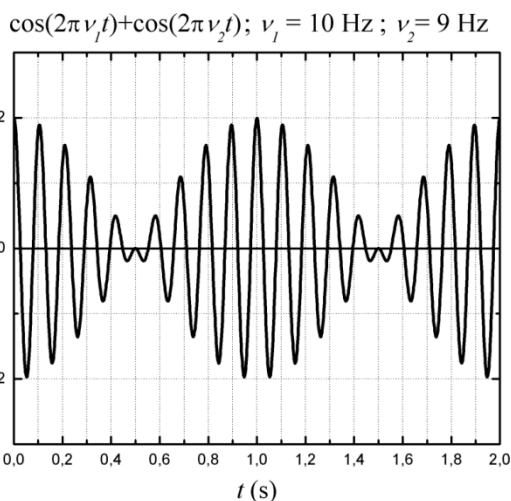
Kaip buvo aprašyta, kietojo kūno BMR spektrai yra dažnai išplitę dėl tokių reiškinių kaip dipolinė sąveika, cheminio poslinkio anizotropija ar kvadrupolinė sąveika. Kalcio hidroksiapatito atveju ženklų kietojo kūno BMR juostos susiaurėjimą galima taip pat pastebėti (27 pav.)



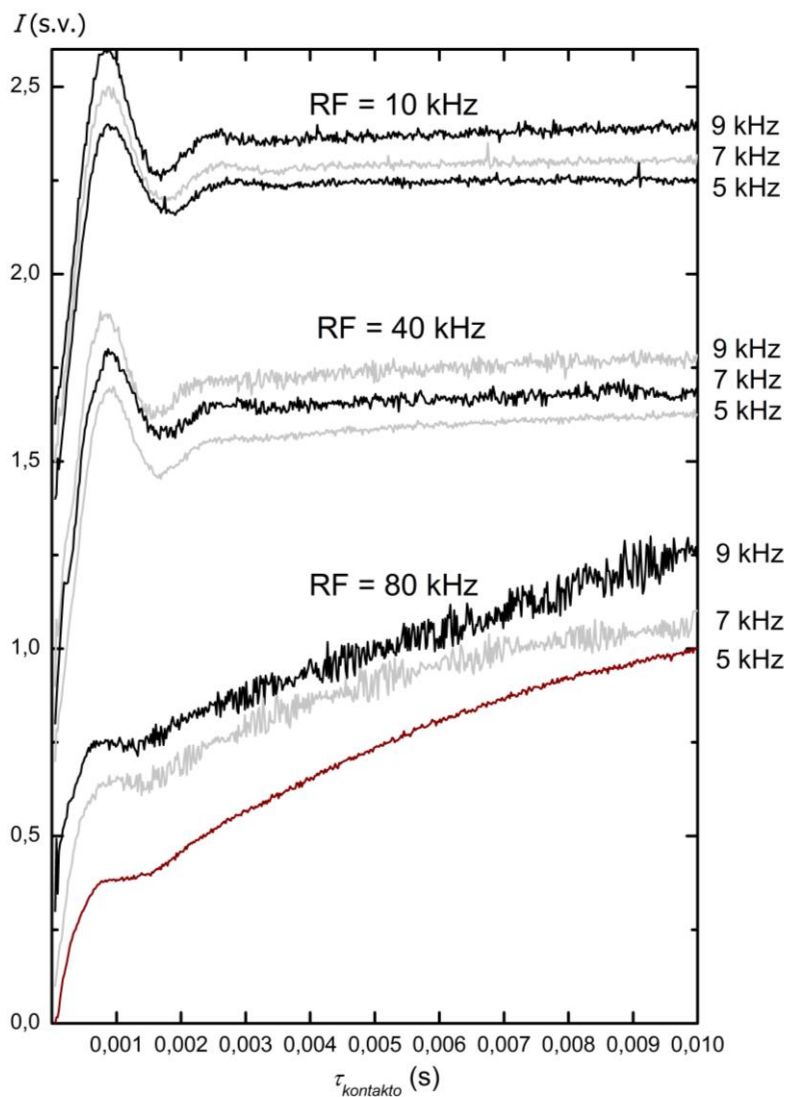
27 pav. Komercinio CaHA  $^{31}\text{P}$  BMR spektrai: įprastinis (plačiajuostis) Blocho gesimo spektras (raudona linija), plačiajuostis spektras su hetero-branduolinės dipolinės sąveikos nutraukimu (mėlyna linija) ir CPMAS (juoda linija)  $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$  spektras bandinį sukant 7 kHz. Visi matavimai atlikti kambario temperatūroje ( $25^\circ\text{C}$ ), o šalia smailių pateikti pločiai hercais. Iš mėlyna linija pažymėto spektro nustatyti cheminio poslinkio anizotropijos parametrai naudojant IUPAC formalizmą:  $\delta_{zz} = 16,32$  ppm;  $\delta_{yy} = 5,04$  ppm;  $\delta_{xx} = -3,36$  ppm;  $\delta_{\text{iso}} = 4,2$  ppm.

Lyginant tuos pačius spektrus CaHA (27 pav.) ir ADP (17 pav.) bandinių atveju, galima padaryti keletą pastebėjimų. Pirma, ADP plačiajuosčio spektro platesnė juosta byloja apie intensyvesnę heterobranduolinę dipolinę sąveiką. Taip yra todėl, kad ADP fosforo atomai yra didesnėje protonų apsuptyje nei hidroksiapatite. Antra, taip pat matoma visai kitokia juostos forma nutraukus sąveiką su protonais. Gali būti, jog CaHA bandinyje fosforo atomai ekranuojami ne taip simetriškai kaip ADP fosforo atomai. Tuo tarpu taikant CPMAS metodiką abiejais atvejais, pastebimas žymus juostų susiaurėjimas, tačiau jis dar bus aptartas.

Ankstesniuose tyrimuose nagrinėjant įvairius kalcio hidroksiapatito bandinius, pirmą kartą buvo užfiksuotas netikėtas efektas. CPMAS kinetinėse kreivėse buvo aptiktos osciliacijos, kurios dėl panašumo į bangų mūšą, buvo pavadintos kryžminės poliarizacijos mūša. Dėl šios priežasties, vienas iš tyrimo tikslų yra pastebėti kryžminės poliarizacijos mūšos atsiradimą. Išmatuotose  $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$  CPMAS kinetinėse kreivėse mūša yra laikomas efektas, kuomet ant kreivių atsiranda moduliacija panaši į dviejų harmoninių bangų mūšą (28 pav.). Reikia pažymėti, jog šis reiškinys nėra dominuojantis – mūšos amplitudė yra triukšmo lygyje. Kaip yra matyti 29 paveiksle, mūšos efektą gana sunku pastebėti ir atskirti.



28 pav. Paprasčiausias bangų mūšos atvejis, kai mūšą lemia dviejų artimų dažnių osciliacijų suma.



29 pav. Kalcio hidroksiapatito  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP-MAS kinetinės kreivės išmatuotos galiojant  $n = +1$  Hartmann-Hahn sąlygai. Dešiniajame šone pažymėti MAS sukimosi dažniai, o virš kreivių nurodytas sužadavimo spektrinis plotis  $\omega_{31\text{P}}$ . Dėl vaizdingumo kreivės pakeltos viena nuo kitos.

Pastebėta, jog efektas atsiranda palaipsniui, didėjant sužadavimo spektriniam plotiui. Pradėjus nagrinėti didelio spektrinio sužadavimo lauko (*radio frequency field* – *RF field*) CPMAS kreives, matoma jog mūša atsiranda, kai MAS dažnis yra 7 kHz ir 9 kHz. Toliau, vidutinio RF lauko (40 kHz) kinetinės kreivės taip pat turi panašią tendenciją. Magiškojo kampo sukimo dažniui viršijus 5 kHz, triukšmas santykinai tampa didesnis. Gali būti, jog tai yra mūšos formavimosi pradžia. Tuo tarpu mažo RF lauko kreivės yra visos vienodos. Vadinasi, mažos lauko galios nebeužtenka mūšos efektui CPMAS kinetinėse kreivėse atsirasti. Pagrindinės sąlygos yra kuo didesnis sužadavimo lauko spektrinis plotis (nuo 40 kHz) ir kuo didesnis MAS dažnis (nuo 7 kHz).

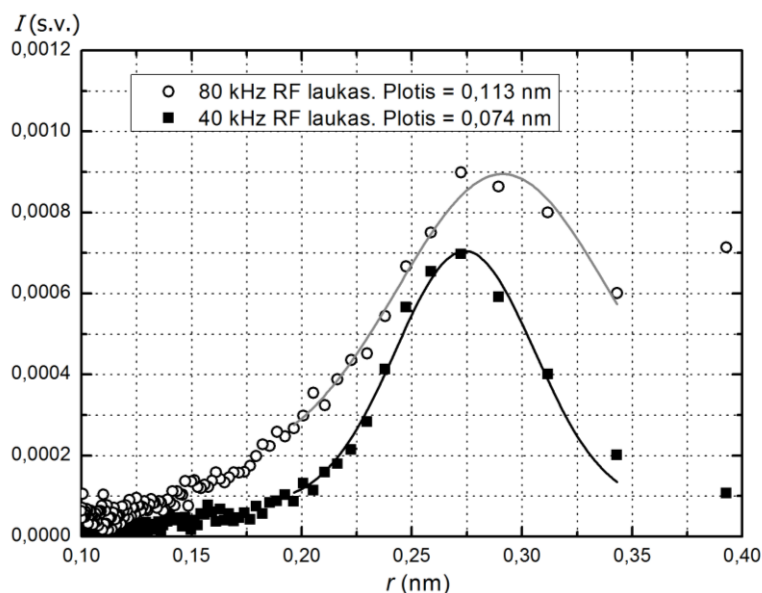
### 3.7 Kryžminės poliarizacijos mūšos sąlygos

Kryžminės poliarizacijos mūšos efektas atsiranda galiojant konkrečioms sąlygoms. Reikia pasinaudoti kitais pastebėjimais, norint padaryti prielaidas apie šias sąlygas. Kaip yra matyti, atsiradimas priklauso nuo impulso galios (arba sužadavimo spektrinio pločio) ir nuo MAS sukimosi dažnio. Pirmasis nusako, kiek skirtingų sąveikaujančių sukinių porų galime vienalytiškai sužadinti. Antrasis nusako, kaip efektyviai galima suvidurkinti cheminio poslinkio anizotropiją bei panaikinti dipolinę sąveiką tarp silpnųjų sukinių porų.

Kinetinėse kreivėse reikia atkreipti dėmesį į pradinių osciliacijų amplitudę, norint įsitikinti pirmuoju teiginiu. Aptartas I-I\*-S modelis teigia, jog amplitudė priklauso nuo parametro  $\lambda$ , kuris susijęs su neekvivalenčių sąveikaujančių  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  porų skaičiumi. Vien aproksimuoti (15) išraiška nepakanka, kadangi dėl šio parametro kilmės dar kyla diskusijos. Korektiška yra surasti tarpbranduolinių atstumų pasiskirstymą.

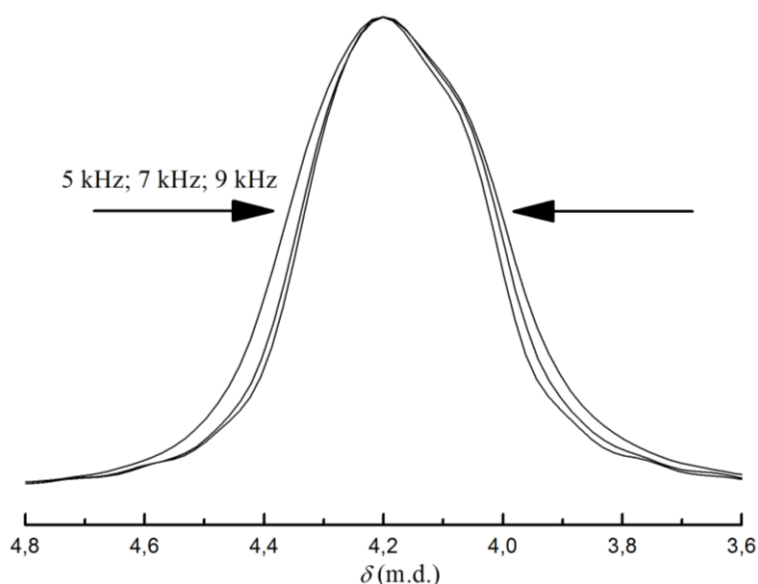
Galima pasinaudoti jau apibūdintu matematiniu keliu bei publikuotu [32] straipsniu. Metodo esmė – pirmiausia aproksimuojami makroskopiniai parametrai pagal (15) išraišką, kur funkcija  $g(t)$  yra pakeičiama į *Gauss* funkciją. Tuomet išskyrus tik osciliacijas nusakantį sandą ir atlikus jo *Fourier* vaizdavimą, gaunamas dipolinės sąveikos spektras. Dipolinė sąveika savo ruožtu priklauso nuo atstumo tarp branduolių pagal (19) dėsnį.

Dėl šio sąryšio galima suskaičiuoti tarpbranduolinių atstumų pasiskirstymą ir patikrinti ar jam turi įtakos spektrinio lauko sužadimas. Kaip yra matyti 30 paveiksle, iš tiesų, naudojant galingesnius impulsus, t.y. sužadinant didesnę spektrinę sritį, CPMAS kinetines kreivės tampa platesnio sukinių porų pasiskirstymo rezultatas. Tai rodo pasiskirstymo pločio padidėjimas 40 kHz ir 80 kHz RF lauko atveju. Taip pat šis rezultatas paaiškina, kodėl kreivėse matomos silpnesnės osciliacijos didėjant lauko galiai. Kai vis daugiau sukinių porų įneša savitą dažnį, osciliacijos prarandą vieningą fazę ir greičiau nugęsta.



30 pav. Tarpbranduolinių atstumų  $r(^{1}\text{H}-^{31}\text{P})$  pasiskirstymas CaHA kristalinėje gardelėje veikiant skirtingos galios RF laukams. Plotis apskaičiuotas aproksimuojant *Gauss* funkcija.

Kaip jau buvo pastebėta, atsirandančiam mūšos efektui turi įtakos ir MAS sukimosi dažnis. Magiškojo kampo sukimo metodika yra taikoma siekiant suvidurkinti nepageidaujamas sąveikas. Kadangi dipolinė sąveika yra nutraukiama impulsų sekos metu, MAS suvidurkina taip pat dominuojančią cheminio poslinkio anizotropiją. Kuo MAS dažnis yra didesnis, tuo efektyviau juostos artėja prie izotropinės vertės.

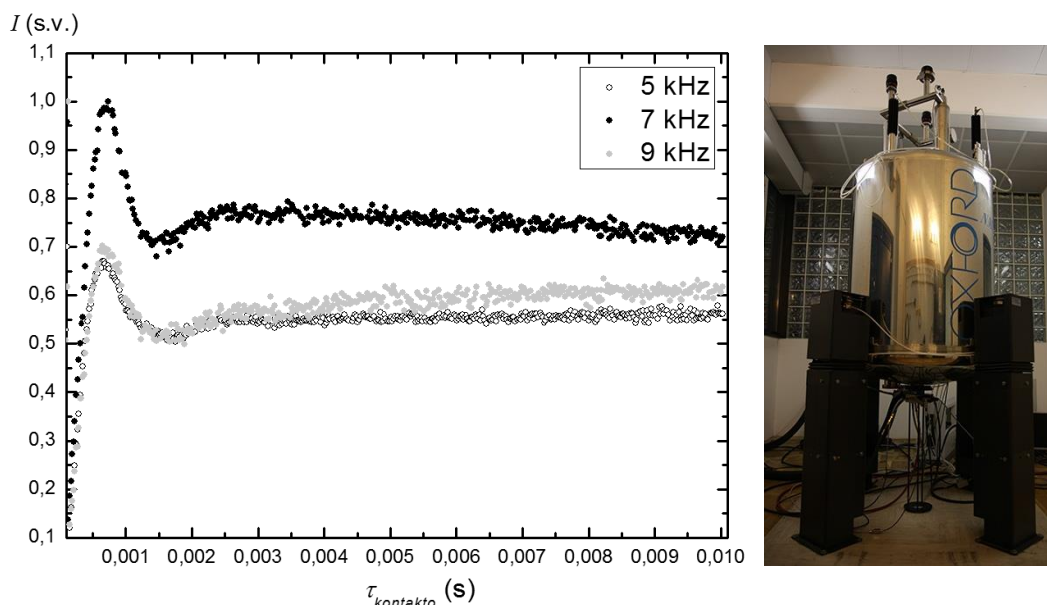


31 pav. ADP  $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$  CPMAS spektrinės juostos kontūras esant skirtingams MAS dažniams.

Sukinių porų atžvilgiu, bandiniui (magiškuoju kampu) sukantis greičiau, pašalinamas ilgujų sukinių porų įnašas. Miltelių kryžminės poliarizacijos pernašoje dalyvauja daug chaotinių (dėl kristalinių

matmenų) ilgųjų sukinių porų. Jų įtaką sumažinus, išsiskiria tik trumposios sukinių poros [30]. Vadinasi, galima daryti prielaidą, jog detali kristalinė struktūra taip pat lemia atsirandantį mūšos efektą, kol ji nėra užgožiama ilgesniųjų, nekoherentinių  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  porų.

Taip pat nebuvo atmesta artefakto egzistavimo galimybė. Todėl, eksperimentai didelio RF lauko srityje buvo atkartoti su kita įranga. Matavimo rezultatai parodyti 32 paveiksle.



32 pav. Kalcio hidroksiapatito  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CPMAS kinetinės kreivės bandinį sukant skirtingu MAS dažniu, kai galioja  $n = -1$  Hartmann-Hahn sąlyga. Dešinėje – Agilent Technologies VNMRS 600 MHz BMR spektrometras, su kuriuo buvo išmatuotos kreivės (Slovėnija, Liubliana, 2016).

Kinetinėse kreivėse nėra matyti mūšos efektų, tačiau svarbus triukšmo padidėjimas yra pastebimas, kai MAS viršija 5 kHz. Reikia pabrėžti, jog 32 diagramoje vaizduojamos kreivės yra užregistruotos su spektrometru, kurio magnetas sukuria 14,1 T magnetinį lauką. Tai yra nemažas skirtumas tarp VU FF BFSK įrengto magneto sukuriamo lauko (9,4 T). Cheminis poslinkis, kaip yra žinoma, nors ir yra universalus vienetas, tačiau branduolių vietinio lauko dydis priklauso nuo išorinio magnetinio lauko. Stipresniame magnetiniame lauke reikia didesnio MAS dažnio. Gali būti, jog išmatuotose kreivėse nėra mūšos efekto, nes 9 kHz MAS dažnis tokiame magnetiniame lauke nėra pakankamas.

Taigi, BMR kryžminės poliarizacijos mūšos efektas yra priklausomas nuo tokių parametru kaip vienalytiškai sužadinkamo spektro pločio bei magiškojo kampo sukimosi dažnio. Kuo šie parametrai didesni, tuo didesnė tikimybė efektą aptikti. Kalcio hidroksiapatito atveju efektas yra stebimas naudojant 80 kHz sužadinkimo plotį bei daugiau nei 7 kHz MAS sukimosi dažnį, kai magnetinio lauko indukcija yra 9,4 T.

### 3.8 Apibendrinimas

Šiame darbe yra tyrinėjama BMR kryžminė poliarizacija įvairiais aspektais. Kryžminė poliarizacija paprastai yra naudojama norint sustiprinti gaunamą signalą ar patrumpinti eksperimento trukmę. Visgi ne mažiau svarbi yra pati poliarizacijos kinetika medžiagoje. Kai buvo suprasta jos prigimtis, ji buvo pradėta taikyti nustatant atstumą tarp dalyvaujančių izotopų. Taikymų pradžioje, nustatymas buvo tiesioginis *Fourier* vaizdavimas išmatuotoms kreivėms. Jeigu dar kartą atkreipus dėmesį į gaunamas kreives, nesunku suprasti, jog *Fourier* vaizde osciliacijų sandai būtų vos įžiūrimi. Paprastai dėl to literatūroje aptinkami tarpbranduolinių atstumų (gautų iš CP kinetinių kreivių) pasiskirstymai papildomai buvo vaizduojami logaritminėje skalėje.

Darbe yra pristatytas naujas metodas apdoroti CP kreives. Į jį įeina nemažai komplikuočių apdorojimų, atsiranda paklaida, tačiau išgaunamas tarpbranduolinių atstumų skirstinys yra nepalyginamai detalesnis ir kontrastingesnis. Šio metodo tobulinimo eigoje buvo tyrinėjami keli objektai. Pirmiausia – amonio divandenilio fosfatas. ADP tinka būti modeline medžiaga, kadangi ji yra pakankamai detalai tyrinėta bei dažnai naudojama medžiaga. Tiriant ją, galima patikrinti metodo tikslumą, galimybes. Antroji – kalcio hidroksiapatitas, yra įvairiems taikymams tinkama medžiaga. Apie šias medžiagas iki šiol renkama informacija, todėl struktūriniai tyrimai yra svarbūs. Kryžminės poliarizacijos mūšos efektas buvo pastebėtas ankstesniuose tyrimuose, tačiau patobulintas matematinės analizės metodas leido detalčiau pateikti galimas efekto atsiradimo prielaidas.

Šis įvairiapusiškas tyrimas leidžia teigti, jog BMR kryžminė poliarizacija gali tapti kokybišku kristalografijos įrankiu. Rezultatai gaunami tokie, kokie ir mokslo visuomenėje pripažintais kristalografijos metodais kaip XRD (*x-ray diffraction*) ar ND (*neutron diffraction*). Šiems metodams kliūtis nustatant gardelės parametrus yra ypač lengvi atomai kaip vandenilis. Taip pat BMR tyrimas leidžia išgauti daugiau informacijos ir apie makroskopinius medžiagos parametrus. Dėl šių priežasčių BMR kryžminės poliarizacijos tyrimai yra perspektyvūs kristalografijos srityje [32-35].



## Išvados

1. Nustatyta, jog nanostruktūrose branduolių magnetinio rezonanso kryžminės poliarizacijos pernašai būdingas neklasikinis I-I\*-S sukinių sąveikos modelis.
2. Patobulinus modelį ir atlikus temperatūrinius amonio divandenilio fosfato CPMAS kinetinių kreivių matavimus, buvo apskaičiuoti sukinių difuzijos trukmė (13 ms) bei trumpiausias atstumas tarp  $^{31}\text{P}$  ir  $^1\text{H}$  branduolių nagrinėtame temperatūrų intervale ( $-115^\circ\text{C}$ – $100^\circ\text{C}$ ). Itin silpna atstumo tarp branduolių priklausomybė nuo temperatūros gerai dera su neutronų difrakcijos bei Rentgeno spindulių difrakcijos duomenimis.
3. Atlikus išilginės protonų relaksacijos trukmių matavimus amonio divandenilio fosfate buvo nustatyta aktyvacijos energija (9,5 kJ/mol) ir pastebėtas priartėjimas prie fazinio virsmo ribos ties  $-115^\circ\text{C}$  temperatūra. Tai patvirtina ir kryžminės poliarizacijos spektrai bei skirtingos kinetinės kreivės.
4. BMR kryžminės poliarizacijos kalcio hidroksiapatite tyrimo metu buvo nustatyta, jog magiškojo kampo sukimo dažnio didinimas labiau suvidurkina sąveikas tarp tolimųjų sukinių porų, kurių indėlis užgožia detaliąją medžiagos struktūrą.
5. Pastebėta, kada ir kokios sąlygos reikalingos CP intensyvumo mūšos efektui atsirasti. Šį efektą galima aptikti naudojant didelį magiškojo kampo sukimo dažnį bei platesnį spektrinį sužadimą. Didesnis sužadimo spektrinis plotis byloja apie procese dalyvaujanti didesnį sąveikaujančių sukinių porų skaičių. Vadinasi, mūšos efektas kalcio hidroksiapatite pasireiškia tada, kai kryžminės poliarizacijos pernašoje dalyvauja mažiau ilgųjų ir daugiau artimųjų  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  porų.

## Publikavimas

### Svarbiausi šio tyrimo rezultatai yra publikuoti:

- [30] V. Klimavičius, L. Dagys, V. Balevičius, Subnanoscale order and spin diffusion in complex solids through the processing of cross-polarization kinetics, *The Journal of Physical Chemistry*, 2016, **120** (6), 3542-3549 (2016);
- [32] L. Dagys, V. Klimavičius, V. Balevičius, Processing of CP MAS kinetics: Towards NMR crystallography for complex solids, *The Journal of Chemical Physics*, **145**, 114202 (2016);
- [35] V. Klimavičius, L. Dagys, V. Chizhik, V. Balevičius, CP MAS Kinetics Study of Ionic Liquids Confined in Mesoporous Silica: Convergence of Non-Classical and Classical Spin Coupling Models, *Applied Magnetic Resonance*, In press, DOI: 10.1007/s00723-017-0891-z (2017);

### Kiti nanostruktūrizuoto kalcio hidroksiapatito tyrimai:

- [9] L. Dagys, V. Klimavičius, J. Kausteklis, A. Chodosovskaja, V. Aleksa, A. Kareiva, V. Balevičius, Solid-State <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR and Ftir Spectroscopy Study of Static and Dynamic Structures in Sol-Gel Derived Calcium Hydroxyapatites, *Lithuanian Journal of Physics*, **55**, 1, 1–9 (2015);
- [33] S. Kareiva, V. Klimavičius, A. Momot, J. Kausteklis, A. Prichodko, L. Dagys, F. Ivanauskas, S. Sakirzanovas, V. Balevičius, A. Kareiva, Sol-gel synthesis, phase composition, morphological and structural characterization of Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>: XRD, FTIR, SEM, 3D SEM and solid-state NMR studies, *Journal of Molecular Structure*, **1119**, 1–11 (2016);
- [34] K. Kristinaitytė, L. Dagys, J. Kausteklis, V. Klimavičius, I. Doroshenko, V. Pogorelov, N. R. Valevičienė, V. Balevičius, NMR and FTIR studies of clustering of water molecules: From low-temperature matrices to nano-structured materials used in innovative medicine, *Journal of Molecular Liquids*, **235**, 1-6 (2017);

### Svarbiausi pranešimai konferencijose:

- L. Dagys, V. Klimavičius, V. Balevičius, NMR cross-polarization in ammonium dihydrogen phosphate, 59-oji Studentų mokslinė konferencija Laisvieji Skaitymai, 2016.
- K. Kristinaitytė, J. Kausteklis, A. Ežerskytė-Misevičienė, V. Klimavičius, L. Dagys, N. R. Valevičienė, A. Kareiva, V. Balevičius, Spectroscopy of States of Water in Advanced Nano-Structured Materials for Innovative Medicine, American Advanced Materials Congress, Majamis, JAV, 2016 12 04-09;
- K. Kristinaitytė, L. Dagys, J. Kausteklis, V. Klimavičius, I. Doroshenko, V. Pogorelov, N.R. Valevičienė, V. Balevičius, NMR and FTIR studies of clustering of water molecules: from low-temperature matrices to nano-structured materials used in innovative medicine, PLMMP 2016, Kijevas, Ukraina, 2016 05 27-30.

## Literatūros sąrašas

- [1] P. Li, Q. Chen, S. Zhang, Analytical solution of cross polarization dynamics, *Journal of Magnetic Resonance*, **250**, 76–79 (2015);
- [2] M.J. Weber, *Handbook of optical materials*, (CRC press, 2003);
- [3] P. Rajesh, P. Ramasamy, G. Bhagavannarayana, Effect of ammonium malate on growth rate, crystalline perfection, structural, optical, thermal, mechanical, dielectric and NLO behaviour of ammonium dihydrogen phosphate crystals, *Journal of Crystal Growth*, **311**, 16, 4069–4075 (2009);
- [4] A.A. Khan, H.W. Baur, Refinement of the crystal structures of ammonium dihydrogen phosphate and ammonium dihydrogen arsenate, *Acta Crystallographica Section B*, **29**, 2726, 2721–2726 (1973);
- [5] N. Peres, A. Boukhris, M. Souhassou, G. Gavoi, C. Lecomte, Electron density in ammonium phosphate: non-uniqueness of the multipolar model in simple inorganic structures, *Acta Crystallographica Section A*, **29**, 2726, 1038–1048 (1999);
- [6] A. Doostmohammadi, A. Monshi, R. Salehi, M. H. Fathi, S. Karbasi, U. Pielas, A. U. Daniels, Preparation, chemistry and physical properties of bone-derived hydroxyapatite particles having a negative zeta potential, *Materials Chemistry and Physics*, **132**, 446–452 (2012);
- [7] R. França, T. D. Samani, G. Bayade, L. Yahia, E. M. Sacher, Nanoscale surface characterization of biphasic calcium phosphate, with comparisons to calcium hydroxyapatite and  $\beta$ -tricalcium phosphate bioceramics, *Journal of Colloid and Interface Science*, **420**, 182–188 (2014);
- [8] R. Mathew, P. N. Gunawidjaja, I. Izquierdo-Barba, K. Jansson, A. García, D. Arcos, M. Vallet-Regí, M. Edén, Solid-state  $^{31}\text{P}$  and  $^1\text{H}$  NMR investigations of amorphous and crystalline calcium phosphates grown biomimetically from a mesoporous bioactive glass, *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 42, 20572–20582 (2011);
- [9] L. Dagys, V. Klimavičius, J. Kausteklis, A. Chodosovskaja, V. Aleksa, A. Kareiva, V. Balevičius, Solid-State  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR and FTIR Spectroscopy Study of Static and Dynamic Structures in Sol-Gel Derived Calcium Hydroxyapatites, *Lithuanian Journal of Physics*, **55**, 1, 1–9 (2015);
- [10] R. N. Shaikh, M. D. Shirsat, P. M. Koinkar, S. S. Hussaini, Optics & Laser Technology Effect of L -cysteine on optical, thermal and mechanical properties of ADP crystal for NLO application, *Optics and Laser Technology*, **69**, 8–12 (2015);
- [11] D. Xue, H. Ratajczak, Effect of hydrogen bonds on physical properties of ammonium dihydrogenphosphate crystals, *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, **716**, 207–210 (2005);
- [12] L. Tenzer, B.C. Frazer, R. Pepinsky, A Neutron Structure Analysis of Tetragonal  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_04^*$ , *Acta Crystallographica.*, **11**, 505, 505–509 (1958);

- [13] D. Xu, D. Xue, Chemical bond analysis of the crystal growth of KDP and ADP, *Journal of Crystal Growth*, **286**, 108–113 (2006);
- [14] Z. Hai-Liang, Z. Qing-Hua, W. Bo, X. Xin-Guang, W. Zheng-Ping, S. Xun, Z. Fung, Z. Li-Song, L. Bao-An, C. Xiang-Xu, Raman gains of ADP and KDP crystals, *Chinese Physics B*, **24**, 4, 044206 (2015);
- [15] K. P. Tank, P. Sharma, D. K. Kanchan, M. J. Joshi, FTIR, powder XRD, TEM and dielectric studies of pure and zinc doped nano-hydroxyapatite, *Crytal Research and Technology*, **46**, 12, 1309–1316 (2011);
- [16] A. Matsumine, A. Myoui, K. Kusuzaki, N. Araki, M. Seto, H. Yoshikawa, A. Uchida, Calcium hydroxyapatite ceramic implants in bone tumour surgery. A long-term follow-up study, *The Journal of bone and joint surgery*, **86**, 5, 19–725 (2004);
- [17] I. Bagdonavičienė, A. Beganskienė, K. Tonsuaadu, J. Glaser, H. J. Meyer, A. Kareiva, Calcium hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ceramics prepared by aqueous sol–gel processing, *Materials Research Bulletin*, **41**, 1754–1762 (2006);
- [18] P. N. Kumta, C. Sfeir, D.-H. Lee, D. Olton, and D. Choi, Nanostructured calcium phosphates for biomedical applications: novel synthesis and characterization, *Acta Biomaterialia*, **1**, 1, 65–83 (2005);
- [19] M.-Y. Ma, Y.-J. Zhu, L. Li, and S.-W. Cao, Nanostructured porous hollow ellipsoidal capsules of hydroxyapatite and calcium silicate: preparation and application in drug delivery, *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 2722–2727 (2008);
- [20] D. Laurencin, A. Wong, R. Dupree, M. E. Smith, Natural abundance  $^{43}\text{Ca}$  solid-state NMR characterisation of hydroxyapatite: Identification of the two calcium sites, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **46**, 4, 347–350 (2008);
- [21] M. H. Levitt, *Spin dynamics. Basics of nuclear magnetic resonance*, (John Wileys & Sons, 2008);
- [22] V. Balevičius, L. Kimtys, G. M. Misiūnas, *Magnetinio rezonanso spektrometrija*, (Vilniaus universiteto leidykla, 2000);
- [23] V. I. Bakhmutov, *Solid-State NMR in Materials Science. Principles and Applications*, (CRC press, 2012);
- [24] W. Kolodziejcki, J. Klinowski, Kinetics of cross-polarization in solid-state NMR: A guide for chemists, *Chem. Rev.*, **102**, 3, 613–628 (2002);
- [25] L. Muller, A. Kumar, T. Baumann, R. R. Ernst, Transient Oscillations in NMR Cross-Polarization Experiments in Solids, *Physical Review Letters*, **32**, 25, 1402–1406 (1974);
- [26] K. Eichele, R. E. Wasylshen,  $^{31}\text{P}$  NMR Study of Powder and Single-Crystal Samples of Ammonium Dihydrogen Phosphate: Effect of Homonuclear Dipolar Coupling, *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 3108–3113 (1993);

- [27] G. Mali, N. Rajič, N. Z. Logar, V. Kaučič, Solid-State NMR Study of an Open-Framework Aluminophosphate-Oxalate Hybrid, *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 1286–1292 (2003);
- [28] C. A. Fyfe, A. R. Lewis, J. Chézeau, A comparison of NMR distance determinations in the solid state by cross polarization, REDOR, and TEDOR techniques, *Canadian Journal of Chemistry*, **77**, 1984–1993 (1999);
- [29] V. Klimavičius, A. Kareiva, V. Balevičius, Solid-state NMR study of hydroxyapatite containing amorphous phosphate phase and nanostructured hydroxyapatite: Cut-off averaging of cp-mas kinetics and size profiles of spin clusters, *Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 49, 28914–28921 (2014);
- [30] V. Klimavičius, L. Dagys, V. Balevičius, Subnanoscale Order and Spin Diffusion in Complex Solids through the Processing of Cross-Polarization Kinetics, *Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 6, 3542–3549 (2016);
- [31] S.R. Kasturi, P. R. Moran, Study of antiferroelectric ammonium dihydrogen phosphate (ADP) by pulsed NMR, *Physical Review B*, **12**, 5, 1874–1884 (1975);
- [32] L. Dagys, V. Klimavičius, V. Balevičius, Processing of CP MAS kinetics: Towards NMR crystallography for complex solids, *Journal of Chemical Physics*, **145**, 114202 (2016);
- [33] S. Kareiva, V. Klimavičius, A. Momot, J. Kausteklis, A. Prichodko, L. Dagys, F. Ivanauskas, S. Sakirzanovas, V. Balevičius, A. Kareiva, Sol-gel synthesis, phase composition, morphological and structural characterization of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ : XRD, FTIR, SEM, 3D SEM and solid-state NMR studies, *Journal of Molecular Structure*, **1119**, 1–11 (2016);
- [34] K. Kristinaitytė, L. Dagys, J. Kausteklis, V. Klimavičius, I. Doroshenko, V. Pogorelov, N. R. Valevičienė, V. Balevičius, NMR and FTIR studies of clustering of water molecules: From low-temperature matrices to nano-structured materials used in innovative medicine, *Journal of Molecular Liquids*, **235**, 1-6 (2017);
- [35] V. Klimavičius, L. Dagys, V. Chizhik, V. Balevičius, CP MAS Kinetics Study of Ionic Liquids Confined in Mesoporous Silica: Convergence of Non-Classical and Classical Spin Coupling Models, *Applied Magnetic Resonance*, In press (2017), DOI: 10.1007/s00723-017-0891-z.

# Santrauka

## BRANDUOLIŲ KRYŽMINĖ POLIARIZACIJA NANOSTRUKTŪROSE TAIKANT MAGIŠKOJO KAMPO SUKIMĄ

Laurynas Dagys

Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) kryžminė poliarizacija (*cross polarization* – CP) yra viena geriausiai žinomų kietojo kūno BMR metodikų. Ji leidžia padidinti spektro intensyvumą bei paspartinti eksperimento eigą. Darbe registruojamos ir analizuojamos CP kinetikos. Jos yra gaunamos matuojant kaip priklauso spektrų integrinis intensyvumas besikeičiant laikiniam parametrai. Šios kinetikos yra nulemtos medžiagos struktūrinių ypatumų, todėl kiekvienai medžiagai jos yra skirtingos. Struktūros nustatymui tinkami ir kiti mokslo visuomenėje pripažinti kristalografijos metodai kaip Rentgeno spindulių difrakcija, neutronų difrakcija, skenuojančioji elektronų mikroskopija. Visgi, šios metodikos turi savų silpnybių, kurios neaktualios BMR CP eksperimentuose.

Darbe nagrinėjamos dvi medžiagos: amonio divandeninio fosfatas (ADP) bei kalcio hidroksiapatitas (CaHA). Pirmoji įdomi netiesinės optikos srityje bei pasižymi įvairiomis pritaikomomis savybėmis. Todėl, šios medžiagos struktūra ilgą laiką buvo nagrinėjama minėtomis metodikomis. Be to, yra žinomi tikslūs tarpatominiai atstumai ADP kristalinėje gardelėje. Dėl šios priežasties, ADP yra tinkama sistema tirti eksperimentinės metodikos patikimumą kristalografiniams parametrams nustatyti. Tuotarpu, difrakcijos eksperimentai yra sunkiai panaudojami atstumams tarp vandeninio ir kitų atomų nustatyti. Šiuo atveju BMR spektrometrija gali puikiai pasitarnauti ir tapti papildoma eksperimentinė technika šioms problemoms spręsti.

Kalcio hidroksiapatitas yra plačiai taikoma ir tiriama medžiaga medicinoje tiriama. Yra žinoma, jog iš šių medžiagų pagamintos keramikos turi gerą bio-suderinamumą, kadangi jų struktūra koreliuoja su kaulinio audinio struktūra – jame aptinkama mineralinio kalcio hidroksiapatito. Spektrometrijos ir mikroskopijos tyrimuose nagrinėjami šių medžiagų sudėtis, struktūra ir kristalizacijos procesas. Pritaikius CP metodą galima išgauti informacijos tiek apie medžiagos struktūrą, tiek apie medžiagos savybes. Be visa to, ankstesniuose tyrimuose buvo pastebėtas CP mūšos efektas, o jam ikišiol paaiškinimų nėra.

Šio darbo tikslas yra ištirti kryžminės poliarizacijos reiškinį amonio divandenilio fosfate bei apibūdinti mūšos efekto atsiradimo sąlygas kalcio hidroksiapatite taikant MAS metodiką. Tikslui pasiekti keliamos užduotys:

1. Užregistruoti ADP  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  kryžminės poliarizacijos kinetines kreives keičiant temperatūrą;
2. Atlikti ADP protonų išilginės relaksacijos matavimus ir palyginti gautus duomenis su literatūroje esamais duomenimis;

3. Atlikti CaHA bandinio optimizavimo eksperimentus keičiant MAS dažnį bei sužadavimo spektrinį plotį;
4. Kambario temperatūroje užregistruoti CaHA  $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$  kryžminės poliarizacijos kinetines kreives, kuriose stebima intensyvumo mūša;
5. Nustatyti mūšos efekto atsiradimo sąlygas ir pateikti galimas prielaidas.

Užregistravus  $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$  CPMAS kinetines kreives (MAS – *magic angle spinning*) buvo taikomas pakoreguotas I-I\*-S modelis. ADP atveju nustatyti struktūriniai medžiagos parametrai yra palyginami su XRD ir NR rezultatais. Be šių duomenų, buvo suprasta, kaip keičiasi ADP struktūra nagrinėtame temperatūrų intervale. Papildomi protonų išilginės relaksacijos trukmių matavimai leido pastebėti artėjimą prie fazinio virsmo taško. Vadinasi, BMR spektrometrija gali būti patikima kristalografijos metodika, leidžianti nesunkiai nustatyti atstumus tarp sąveikaujančių branduolių.

Šie rezultatai buvo panaudoti siekiant suprasti dar nepaaiškintą kryžminės poliarizacijos mūšos efektą. Pastebėta, jog efekto pasireiškimas priklauso nuo sužadavimo spektrinio lauko (pločio) bei nuo magiškojo kampo sukimo (MAS) dažnio. Sužadavimo spektrinis plotis susijęs su neekvivalenčių sąveikaujančių sukinių porų skaičiumi. Tuo tarpu MAS dažnis nusako, kaip efektyviai kietojo kūno juostos artėja prie izotropinės vertės bei kaip efektyviai suvidurkinamas ilgųjų porų įnašas į kryžminės poliarizacijos kinetines kreives. Vadinasi, reikia sužadinti plačiausią spektrinį lauką bei naudoti didžiausią MAS dažnį. Tuomet, tenkinant šias sąlygas, gali būti stebimas CP mūšos efektas kalcio hidroksiapatite. Taigi, taikytas metodas leidžia ne tik patikimai nustatyti struktūrinius parametrus, bet ir atskleisti galimas prielaidas apie fizikinį mechanizmą.

## Summary

### NUCLEAR CROSS-POLARIZATION IN NANOSTRUCTURES UPON MAGIC ANGLE SPINNING

Laurynas Dagys

Nuclear magnetic resonance cross polarization (CP) is a well known technique in solid-state NMR field. This experiment allows to reduce experimental time and to enhance signal-to-noise ratio. In this work, CP kinetics, which are spectral intensity versus time, are recorded and analyzed. These kinetics is a result of the fine and bulk structure of the material. Hence, every kinetic curve contains information about order in nano-scale. In another hand, there are very well acknowledged techniques such as X-ray diffraction (XRD), neutron diffraction (ND), scanning electron microscopy (SEM) etc. And yet these techniques have their own obstacles which is why NMR can be complementary.

In this work, two samples were analyzed: ammonium dihydrogen phosphate (ADP) and calcium hydroxyapatite (CaHA). The first one is an interesting material in non-linear optics field and also yields some applicable properties. For this reason, this material is well researched and structural parameters are well determined. Hence, it can be used as a model material to trial new method of analyzing structure. As mentioned before, XRD, ND carries a difficulty in determining a position of the hydrogen atom. In this way, NMR can be complementary crystallographic method because it can manipulate every atom that has a spin.

Calcium hydroxyapatite is widely researched material in the medicine. Information about these materials is still needed because they are the main ingredients of the bio-compatible ceramics. Their structure correlates to the bone tissue, because mineral form of CaHA is directly found in the bones. In the field of spectrometry and microscopy, structure and crystallization is analyzed. Using CP, this information can be extracted and can be added to total understanding. Moreover, in previous research an unexpected phenomenon was acquired. It was called cross-polarization beatings, but explanation was not yet presented.

For these reasons, the objective of this work is to analyze cross-polarization in ADP and to investigate the reasons for beatings to occur in CaHA. This objective leads to further tasks:

1. Obtain ADP  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  cross-polarization kinetics in the different temperatures;
2. In the same temperature range perform proton longitudinal relaxation measurements and compare acquired results with those found in the literature;
3. Perform optimization experiments with the different MAS rate and excitation width for the CaHA sample;



4. At room temperature obtain CaHA  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  cross-polarization kinetics at which intensity beatings take place;
5. Define conditions for the CP beatings in CaHA to occur.

Customized I-I\*-S model was employed to obtain structural parameters which are similar to those acquired by ND and XRD techniques. Nevertheless, it was observed how structure of ADP is changing in different temperatures. Moreover, relaxation measurements besides CP analysis had shown the structural change is near the phase transition point. Hence, it was proved that NMR is a good complementary crystallographic method.

From the same mathematical analysis it was derived that RF field (or excitation bandwidth) is linked to an actual number of the non-equivalent  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  spin couples. Moreover, appliance of the magic angle spinning at high rates supposedly suppresses long range spin couples that could blur the fine internuclear structure. Hence, high RF field and high MAS rate must be used in order to observe cross-polarization beating effect in calcium hydroxyapatite. In conclusion, one can see, that the applied method is not only good for the structural analysis but also helps to understand the nature of the observed mechanism.