

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

VYTAUTAS KLIMAVIČIUS

KOMPLEKSINIŲ INOVATYVIŲJŲ MEDŽIAGŲ KIETOJO KŪNO BMR  
SPEKTROMETRIJA

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, Fizika (02P)

Vilnius, 2017 metai

Disertacija rengta 2013 – 2017 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas – prof. habil. dr. Vytautas Balevičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

**Disertacija ginama viešame gynimo tarybos posėdyje:**

Pirmininkas – prof. habil. dr. Jūras Banys (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Nariai:

prof. dr. habil. Stefan Jurga (Adomo Mickevičiaus universitetas, Poznanė, Lenkija, fizika 02P);

prof. habil. dr. Gediminas Niaura (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

prof. habil. dr. Sigitas Tumkevičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

doc. dr. Maksim Ivanov (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2017 m. rugsėjo mėn. 26 d. 14 val. Nacionalinio fiziniu ir technologijos mokslų centro A101 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2017m. rugpjūčio mėn. 25 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose, taip pat VU interneto svetainėje adresu:

[www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius)

VILNIUS UNIVERSITY  
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

VYTAUTAS KLIMAVIČIUS

SOLID STATE NMR SPECTROSCOPY OF COMPLEX INNOVATIVE  
MATERIALS

Summary of doctoral dissertation

Physical Sciences, Physics (02P)

Vilnius, 2017

The dissertation has been developed during the years 2013 – 2017 in Vilnius University.

Supervisor – prof. habil. dr. Vytautas Balevičius (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02P)

**Dissertation is defended in the open session of defend council:**

Chairman – prof. habil. dr. Jūras Banys (Vilnius University, physical sciences, physics – 02P).

Members:

prof. dr. hab. Stefan Jurga (Adam Mickiewicz University, Poznan, Poland, physical sciences, physics – 02P);

prof. habil. dr. Gediminas Niaura (Vilnius University, physical sciences, physics – 02P);

prof. habil. dr. Sigita Tumkevičius (Vilnius University, physical sciences, chemistry – 03P);

doc. dr. Maksim Ivanov (Vilnius University, physical sciences, physics – 02P).

Dissertation is defended in the open session in the Council of Physics of Vilnius University on 26th of September, 2017 at 14 o'clock in auditorium A101, National Centre of Physical and Technological Sciences, Vilnius University.

Address: Saulėtekio av. 3, Vilnius, Lithuania.

The summary of dissertation is sent out on 25th of August, 2017.

The dissertation is available in the Libraries of Vilnius University and the Centre of Physical Sciences and Technology and on Vilnius University website: [www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius)

## Turinys

Įvadas	6
Disertacijos tikslai ir uždaviniai	8
Ginamieji teiginiai	8
Darbo naujumas ir aktualumas	9
Autoriaus indėlis	10
Disertacijos santrauka	11
Disertacijos sandara	11
1D BMR rezultatai	11
Išvados	17
$^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ sukinių klasterių tyrimai taikant pažangius metodus	18
Vidurkinimas apkarpyta Gauso funkcija	18
Radialinio pasiskirstymo artinys	21
Kryžminės poliarizacijos mūšos efektas	24
Kampinis vidurkinimas	25
Triukšmo efektai	29
Neklasikinio CP kinetikos modelio konvergavimas į klasikinį	30
Išvados	32
Kompleksadario įtaka morfologinėms kompleksinių nano-struktūrizuotų CaHAp savybėms	34
Išvados	37
Disertacijos išvados	38
Bibliografija	40
Informacija apie autorių	45
Publikacijos disertacijos tema	46
Kitos publikacijos	47
Resumé	49

## Įvadas

Kompleksinės struktūros sudaromos sudedant ir/arba atimant paprastas geometrines figūras, tokias kaip: kubai, cilindrai, prizmės ir t.t.. Iki dabar sukurta nemažai sintezės būdų, kada susintetinamos organinės arba neorganinės kilmės cheminės medžiagos, turinčios kompleksinę struktūrą nano ar mezo skalėje [1-6]. Šiuo metu tai yra sparčiai besivystanti mokslo sritis, dėl to poreikis charakterizuoti šias medžiagas nano ir mezo skalėje *per se* svarbu siekiant spartaus ir efektyvaus sintezės būdų vystymo, kuris būtų pritaikytas inovatyvioje pramonėje.

Dauguma biologinių kietųjų kūnų, tokių kaip kaulai, dentinas, emalis ir kiti, sudaryti iš nanometro eilės neorganinės kilmės diskelio ar adatėlės formos darinių, tarp kurių yra įsiterpusios biologinės skaidulos [7-10]. Idėja gydyti kaulų, dantų ligas, pakeičiant nesveiką audinį sveiku nėra nauja [11]. Iki dabar sukurta nemažai gydymo metodikų, tokių kaip kalcio fosfato (CaP) pagrindu pagaminti kaulų transplantų pakaitalai, įpurškiamos CaP pastos, cementai ir formuojamos CaP pastos [12-16]. Taip pat gaminami metaliniai implantai, kurie yra padengti CaP medžiagomis. Tada išlaikomos geros mechaninės ir biologinio suderinamumo savybės [17]. Kitas kaulų implantų novatoriškas formavimo būdas yra 3D spausdinimas [18, 19].

Visiems aukščiau minėtiems gydymo būdams naudojamos CaP medžiagos, kurios pasižymi kompleksine struktūra nano ar mezo skalėje. Nauji tokių medžiagų sintezės ir charakterizavimo metodai svarbūs, nes osteoinduktyvumas (savybė neatmesti svetimkūnio) priklauso nuo angelių, paviršių ir ertmių esančių CaP medžiagose organizacijos, kitaip pasakius, nano-struktūriškumo [20, 21]. Jeigu CaP kompleksinis kietasis kūnas yra nano-struktūrizuotas, galima teigti, kad medžiaga turės žymiai didesnę paviršiaus plotą palyginus su medžiaga, kuri turės amorfiškai sugrupuotą fosfato fazę (ACP). Tokių paviršinių ir vidinių struktūrų lyginimas gali būti geras metodas nano-struktūriškumui nusakyti. Elektronų mikroskopijos metodai (EM) yra tinkami tokiai analizei, tačiau nesuteikia informacijos apie medžiagų cheminę

struktūrą [22, 23]. Kiti eksperimentiniai metodai, tokie kaip infraraudonosios sugerties (FTIR) ar branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektrometrija, tinkami nusakyti cheminei medžiagų kompozicijai ir sąveikoms molekuliniam lygmenyje [24-26].

Atsižvelgus į BMR eksperimentinių metodų, tokių kaip: Blocho gesimas (BD), kryžminė poliarizacija (CP), heterobranduolinė koreliacija (HETCOR), sukimas magiškuoju kampu (MAS) ir t.t. įvairovę bei tinkamų izotopų kiekį, BMR spektrometrija kompleksinių kietųjų kūnų tyrimams atrodo tinkamas metodas [26, 27 ir citatos ten]. Deja, kartais susiduriama su eksperimentiniais iššūkiais, tokiais kaip ilgos relaksacijos trukmių vertės, mažas tiriamųjų branduolių gamtinis pasiskirstymas, stiprios anizotropinės sąveikos. Šiems iššūkiams įveikti sukurta įmantrūs eksperimentiniai metodai, kurie dažnai yra sudėtingi ir reikalauja patyrusio eksperimentatoriaus. Vieni perspektyviausių tie, kuriuose išnaudojama dipolinės sąveikos priklausomybė nuo atstumo tarp sąveikaujančių branduolių ( $\sim 1/r^3$ ) [27 ir citatos ten]. Tinkamai užregistruoti ir išanalizuoti eksperimentiniai rezultatai tinkami lyginti su rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) ar neutronų sklaidos tyrimais (NS) ir gali juos papildyti. Ši BMR sritis pradedama vadinti BMR kristalografija [27]. Kompleksinių kietųjų kūnų kristalografiniai tyrimai taikant BMR yra nauja sritis, todėl jau esantys metodai, tokie kaip CP kinetikos, REDOR, TEDOR ir kiti, turi būti patikslinti ar papildyti, norint juos taikyti tyrimams [27-29]. Taip yra dėl to, kad transliacinė tvarka yra pažeista ir dipolinės sąveikos skirstinys tampa pakitęs. Todėl BMR pagrindu sukurtų kristalografinių metodų vystymas yra tikrai svarbus ir perspektyvus.

## Tikslas ir uždaviniai

Atsižvelgus į aukščiau aptartas problemas ir galimybes tiriant kompleksinius kietuosius kūnus, tokius kaip nano-struktūrizuotuosius kalcio hidroksiapatitus (CaHAp), taikant BMR spektrometriją, suformuluojamas šio darbo tikslas – patikrinti BMR spektrometrijos galimybes tiriant kompleksinius nano-struktūrizuotuosius kalcio hidroksiapatitus (CaHAp) pasižyminčius skirtingomis morfologinėmis savybėmis. Tikslui pasiekti yra keliami uždaviniai:

1. Ištirti galimybę taikyti tradicinius  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  BMR spektrometrijos metodus tiriant morfologinius skirtumus atsirandančius zolių-gelių metodu sintetintuose nano-struktūrizuotuose ir turinčiuose amorfiškai sugrupuota fosfato fazę (ACP) kalcio hidroksiapatituose (CaHAp).
2. Išnagrinėti galimybę taikyti tipinius esamus kryžminės poliarizacijos kinetikų analizės metodus tiriant kompleksinius kietuosius kūnus.
3. Papildyti esančius kryžminės poliarizacijos kinetikų teorinius modelius taip, kad būtų įmanoma aprašyti kompleksinių kietųjų kūnų kinetikas visame dinaminiame diapazone.
4. Patikrinti ar kryžminės poliarizacijos kinetikų analizės metodai tinkami išryškinti morfologinius skirtumus, esančius skirtinguose kalcio hidroksiapatituose (CaHAp).

## Ginamieji teiginiai

1.  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  BMR spektroskopija yra tinkamas metodas tirti paviršines ir turines chemines grupes, esančias zolių-gelių metodu sintetintuose nano-struktūrizuotuose kompleksiniuose kalcio hidroksiapatituose (CaHAp)
2. Kryžminės poliarizacijos kinetikas visame dinaminiame diapazone įmanoma aprašyti pasitelkus įvairius dipolinės sąveikos skirstinius, tokius kaip Gauso, Lorencio ir kitus, tačiau subtilūs struktūriniai



efektai išryškinami naudojant radialinės funkcijos pasiskirstymo artinį.

3. Dipolinės sąveikos kampinis vidurkinimas ir grynai nuo atstumo priklausantis dipolinės sąveikos skirstinys suskaičiuojamas panaudojant matematinį apdorojimą, kuris leido pakeisti Furjė-Beselio (Hankelio) transformaciją į Furjė vaizdavimą.
4. Sukurtas kryžminės poliarizacijos kinetikų apdorojimo metodas yra tinkamas charakterizuoti nano-struktūrizuotąsias medžiagas sub nano skalėje.

### **Darbo naujumas ir aktualumas**

1. Tirtieji nano-struktūrizuoti kalcio hidroksiapatitai sintetinti Vilniaus universitete taikant naujus vandeninius zolių-gelių metodus, jie nebuvo anksčiau tirti jokiais eksperimentiniais metodais.
2. Skirtinga struktūrinių hidroksi grupių saviorganizacija nano-struktūrizuotuose CaHAp, sintetintuose naudojant skirtingus kompleksadarius, registruota pirmą kartą.
3. Sukurti kryžminės poliarizacijos kinetikų apdorojimo metodai leido aprašyti CP elgseną visame dinaminiame diapazone tiek nano-struktūrizuotuose, tiek turinčiuose amorfiškai sugrupuotą fosfato fazę kalcio hidroksiapatituose.
4. Dipolinės sąveikos kampinis vidurkinimas atliktas panaudojus matematinį apdorojimą, kuris leido išvengti Furjė- Beselio (Hankelio) transformacijos.
5. Darbe parodyta, kokiomis sąlygomis neklasikinis  $I-I^*-S$  CP kinetikų modelis konverguoja į klasikinį  $I-S$ .
6. Morfologiniai skirtumai, esantys zolių-gelių būdu sintetintuose CaHAp, nustatyti taikant CP kinetikų analizės metodus pirmą kartą.
7. Parodyta, kad BMR spektroskopija gali būti naudojama nano-struktūrizuotųjų CaHAp tikslinės sintezės monitoringui.

## **Autoriaus indėlis**

Tirtųjų kompleksinių nano-struktūrizuotųjų kalcio hidroksiapatitų sintezė, taikant vandeninę zolių-gelių metodiką ir naudojant skirtingus kompleksadarius, atlikta Vilniaus universiteto, Neorganinės Chemijos katedroje, Zolių-Gelių grupėje (vadovas Prof. Habil. Dr. Aivaras Kareiva). SEM mikro-nuotraukos ir XRD analizė atliktos šioje grupėje. Didžioji dalis eksperimentinio darbo, pristatomo disertacijoje, atlikta autoriaus. Dalis publikuoto BMR eksperimentinio darbo atlikta Lauryno Dagio, tačiau autorius dalyvavo ir konsultavo jį matavimų metu. Kitas publikuotas eksperimentinis darbas atliktas bendraautorių. Duomenų analizė ir publikacijų rengimas bendras visų bendraautorių darbas.

## **Disertacijos santrauka**

### **Disertacijos sandara**

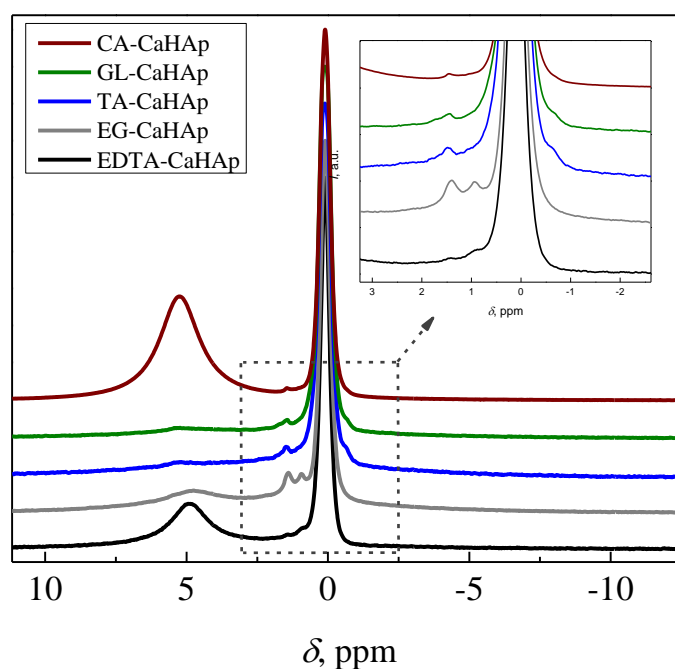
Disertaciją sudaro įvadas, apžvalga, metodologinė dalis, eksperimentinė dalis, rezultatai, išvados, bibliografija ir priedai. Įvade pristatoma disertacijos tema, problematika ir galimybės. Taip pat įvade suformuluojamas darbo tikslas, įgyvendinimui keliamos užduotys, ginamieji teiginiai, darbo aktualumas, pateikiamas disertacijos tema publikacijų (taip pat kitos publikacijos) ir pranešimų konferencijose sąrašai. Apžvalgoje pristatoma tiriamųjų medžiagų grupė ir jų charakterizavimo metodai. Metodologinėje dalyje trumpai aprašoma kietojo kūno BMR spektrometrija ir kryžminės poliarizacijos kinetikų aprašymo modeliai. Eksperimentinėje dalyje aprašomos tirtosios medžiagos ir taikytų BMR eksperimentinių metodų parametrai. Dalį rezultatų sudaro trys skyriai. Pirmame skyriuje nagrinėjama tipinių BMR eksperimentinių metodikų rezultatai, jį sudaro du poskyriai. Antrame skyriuje nagrinėjama kryžminės poliarizacijos kinetikų analizės metodai, jį sudaro šeši poskyriai. Trečiame skyriuje nagrinėjama kompleksadario įtaka morfologinėms nano-struktūrizuotųjų kalcio hidroksiapatitų savybėms. Kiekvieno skyriaus pabaigoje yra pateikiamos išvados. Disertacijos pabaigoje pateikiamos apibendrintos išvados.

### **1D BMR rezultatai**

Šiame skyriuje yra nagrinėjami kompleksiniai nano-struktūrizuoti kalcio hidroksiapatitai (CaHAp) sintetinti naudojant vandeninę zolių-gelių metodiką, panaudojus skirtingus kompleksadarius: (1,2-etilendiamintetraacto rūgštį,  $C_{10}N_2H_{16}O_8$  (EDTA), etilenglikolį,  $C_2H_6O_2$  (EG), vyno rūgštį,  $C_4H_6O_6$  (TA), ir glicerolį,  $C_3H_8O_3$  (GL)) [30], CaHAp turintis amorfiškai sugrupuotą fosfato fazę (ACP), kurio sintezėje panaudotas glicerolis  $C_3H_8O_3$  kaip kompleksadarius [31], taip pat komercinis nano-

struktūrizuotasis CaHAp. Paprastumo dėlei toliau medžiagos trumpinamos atitinkamai: EDTA-CaHAp, EG-CaHAp, TA-CaHAp, GL-CaHAp, ACP-CaHAp, CA-CaHAp. Tyrimams naudotos  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  Blocho gesimo (BD) ir  $^{31}\text{P}$  kryžminės poliarizacijos (CP) metodikos esant įvairiems sukimo magiškuoju kampu (MAS) dažniams. Pirmiausia buvo įvertinta  $^{31}\text{P}$  anizotropinės sąveikos vertė TA-CAHAp bandiniui ( $1220\pm 20\text{Hz}$ ), kad būtų pasirinktas tinkamas MAS dažnis šioms medžiagoms.

Pirmajame poskyryje nagrinėjami  $^1\text{H}$  MAS BMR rezultatai. Nustatyta, kad visų bandinių išskyrus ACP-CaHAp (2 pav.)  $^1\text{H}$  BMR spektrai yra panašūs, susideda iš dviejų pagrindinių spektrinių juostų ties 5,1 ppm ir 0 ppm (1 pav.).



1 pav.  $^1\text{H}$  10 kHz MAS EDTA//EG//TA//GL//CA-CaHAp BMR spektrai. Spektro dalis nuo -2 ppm iki 3 ppm išplėsta.

Yra pastebimi skirtumai tarp juostų santykinio intensyvumo priklausomai nuo bandinio. Taip pat užregistruotos silpnos spektrinės juostos, esančios ties 1 ppm, būdingos struktūriniam vandeniui [26]. Kadangi keliuose bandiniuose stebimos dvi spektrinės juostos (EDTA/EG-CaHAp), o keliuose viena

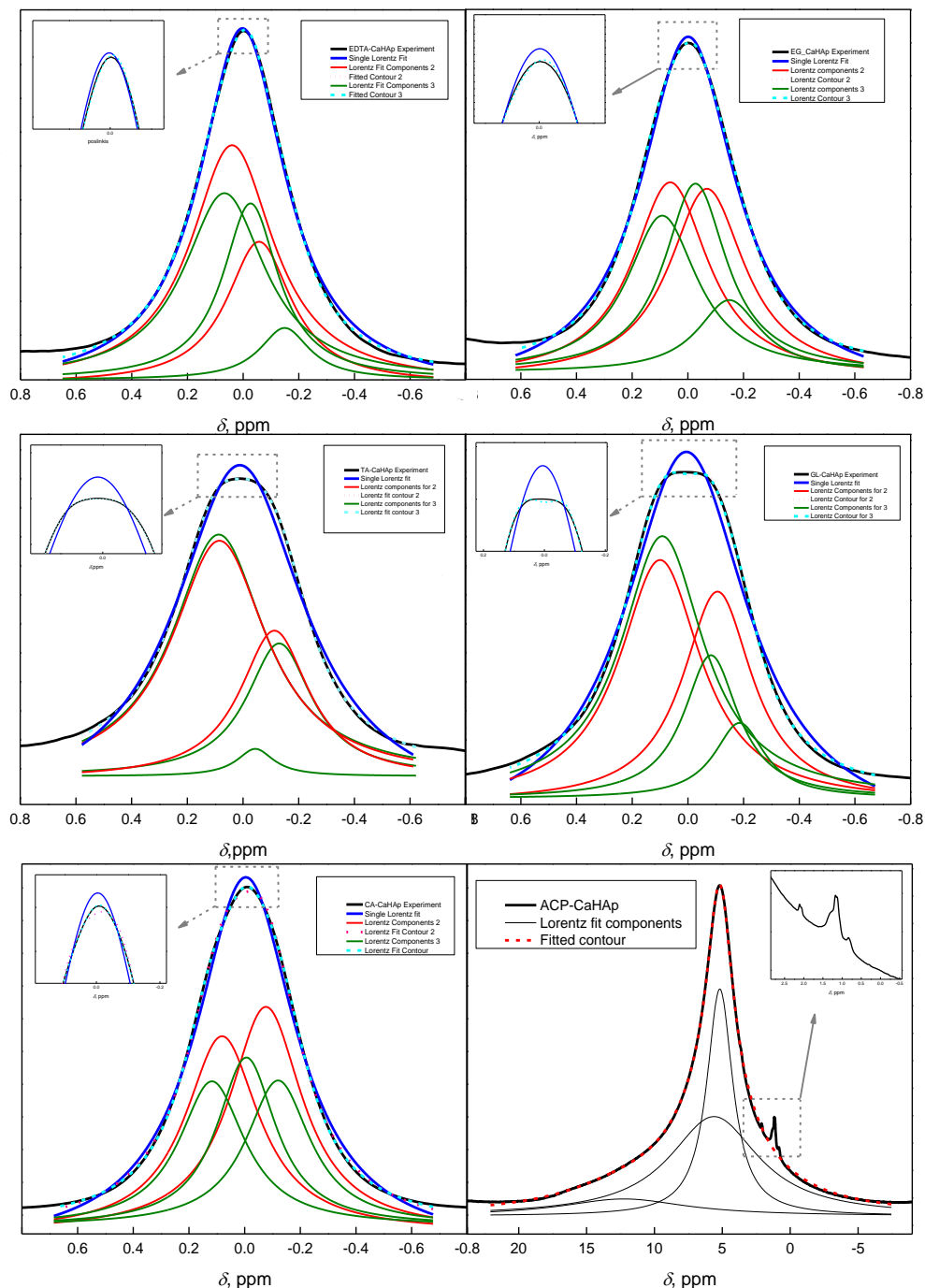
(GL/CA/TA-CaHAp), nuspręsta patikrinti to priežastis. Tam pasirinktas CA-CaHAp bandinys, pirmiausia užregistruotas  $^1\text{H}$  BMR spektras bandiniui, kai jis yra absorbavęs atmosferinio vandens, tada bandinį gerai išdžiovinus ir paskui įlašinus labai mažą kiekį vandens. Parodyta, kad džiovinimas vakuume yra efektyvus norint panaikinti absorbuotą vandenį. Nustatyta, kad esant mažam struktūrinio vandens kiekiui, spektrinės juostos suskyla į dvi ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{UP}}$  ir  $\text{H}_2\text{O}_{\text{DOWN}}$ ), tačiau esant didesniai vandens kiekiui bandinyje stebima viena juosta.

Atlikus precizišką struktūrinės hidroksi grupės spektrinės juostos kontūrų atskyrimą (2 pav.), įvertinta skirtinga cheminių hidroksi grupių saviorganizacija, kuri priklauso nuo per vandeninę zolių-gelių sintezę naudoto kompleksadario (1 lentelė). Struktūrinės OH grupės spektrinė juosta yra trijų juostų superpozicija, galima ją suskirstyti į  $\text{OH}_{\text{UP}}$  ir  $\text{OH}_{\text{DOWN}}$ , bei paviršinę  $\text{OH}_{\text{SURF}}$  spektrines juostas [26]. Įvertinus šių juostų integrinį intensyvumą  $A$  ir įvedus santykinius dydžius  $\text{AOH}_{\text{SURF}}/\text{AOH}_{\text{BULK}}$  ir  $\text{AOH}_{\text{UP}}/\text{AOH}_{\text{DOWN}}$  galima įvertinti struktūrinių OH grupių saviorganizaciją (1 lentelė).

1 lentelė. .Lorenzo kontūrų aproksimacijos parametrai .

	$\text{OH}_{\text{UP}}$		$\text{OH}_{\text{SURF}}$		$\text{OH}_{\text{DOWN}}$		$\frac{\text{AOH}_{\text{SURF}}}{\text{AOH}_{\text{BULK}}}$	$\frac{\text{AOH}_{\text{UP}}}{\text{AOH}_{\text{DOWN}}}$
	$\delta$ , ppm	$A$ , a.u.	$\delta$ , ppm	$A$ , a.u.	$\delta$ , ppm	$A$ , a.u.		
ED TA	0.06 $\pm 0.02$	0.31	-0.02 $\pm 0.01$	0.20	-0.15 $\pm 0.02$	0.05	0.55	5.9
EG	0.09 $\pm 0.01$	0.23	-0.03 $\pm 0.01$	0.25	-0.15 $\pm 0.02$	0.09	0.75	2.45
TA	0.09 $\pm 0.01$	0.53	-0.02 $\pm 0.01$	0.02	-0.13 $\pm 0.01$	0.20	0.03	2.58
GL	0.09 $\pm 0.01$	0.46	-0.08 $\pm 0.01$	0.17	-0.18 $\pm 0.01$	0.08	0.31	5.7
CA	0.12 $\pm 0.01$	0.20	-0.01 $\pm 0.01$	0.21	-0.12 $\pm 0.01$	0.20	0.53	1.01

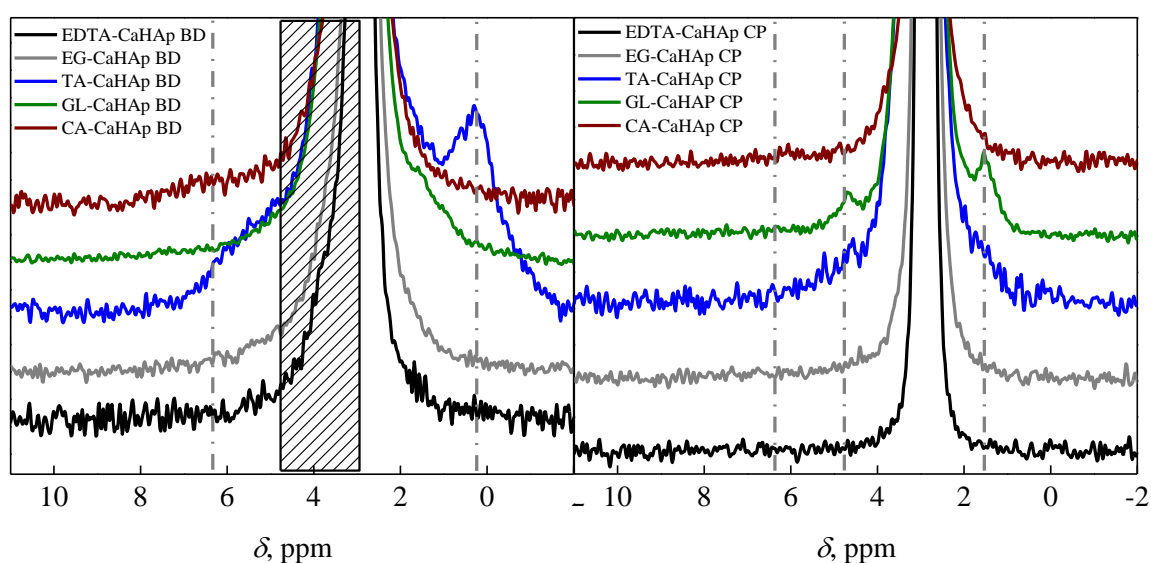
CA-CaHAp bandinyje šie dydžiai atitinkamai lygūs 0,53 ir 1,01. Tokios vertės gana logiškos, nes yra vienodas kiekis OH<sub>UP</sub> ir OH<sub>DOWN</sub> grupių kristalinėje gardelėje, o paviršinių ir grynujų grupių santykis parodo santykinai didelį nano-struktūrizuotojo CA-CaHAp paviršiaus plotą.



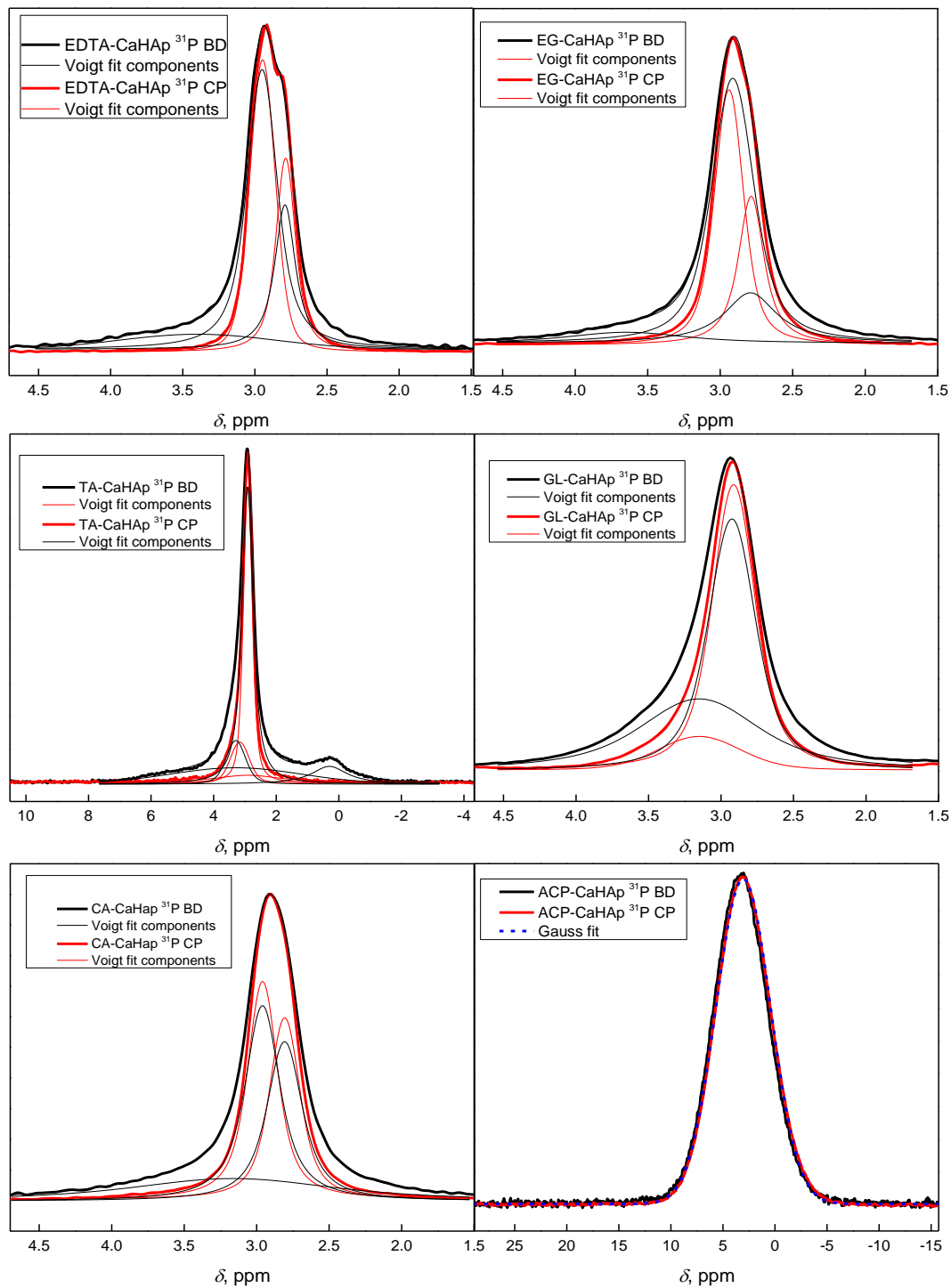
2 pav EDTA/EG/TA/GL/CA-CaHAp <sup>1</sup>H 10 kHz MAS BMR spektrai. Pavaizduotos OH grupių juostos kartu su teorinėmis Lorencio formos kreivių aproksimacijomis. ACP- CaHAp spektras – apačioje dešinėje.

Palyginus parametrus, apskaičiuotus kitiems CaHAp, matome, kad vertės skiriasi, galima sakyti, kad skiriasi OH grupių saviorganizacija priklausomai nuo naudoto kompleksadario. Tai įdomus efektas, būtina atlikti daugiau matavimų, naudojant CaHAp pagamintus naudojant skirtingus kompleksadarius ir jų kiekius. Tikėtina, kad tokią analizę galima pritaikyti tikslinės sintezės monitoringui.

Atlikus  $^{31}\text{P}$  BD ir CP spektrų analizę nustatyti parametrai, panašūs giminingoms medžiagoms [26, 32-36]. Juostų forma nustatyta esanti Foigto formos su dominuojančiu Lorencio funkcijos indėliu, kurių plotis (FWHM) buvo 56-71 Hz visiems nano-struktūrizuotiems CaHAp. ACP-CaHAp juosta yra Gauso formos, kurios plotis (FWHM) lygus 974 Hz. Kadangi ACP-CaHAp juosta yra Gauso funkcijos tipo, tai parodo, kad egzistuoja nevienalytiškumas trumpajame diapazone. Palyginus CP ir BD spektrus buvo įvertintos protonuotos ir neprotonuotos fosfato grupės, esančios bandiniuose (4 pav). Nustatyta, kad EDTA/EG/CA-CaHAp bandiniuose dominuojanti juosta susideda iš dviejų, kurių intensyvumas mažai priklauso nuo to ar CP, ar BD impulsų seka naudota. Kelių juostų buvimas gali būti paaiškintas skirtingų cheminių terpių buvimu nano-struktūrose. GL-CaHAp bandinyje registruota juosta, kuri priskirta neprotonuotai  $\text{PO}_4^{3-}$  grupei.



3 pav. EDTA/EG/TA/GL/CA-CaHAp  $^{31}\text{P}$  BD (kairėje) CP (dešinėje) spektrų mažo intensyvumo juostos.



4 pav. EDTA/EG/TA/GL/CA/ACP-CaHAp  $^{31}\text{P}$  BD (juoda linija) ir CP (raudona linija) spektrai kartu su Foigto funkcijos aproksimacijomis (ACP-CaHAp -Gauso).



Atlikus silpno intensyvumo juostų, esančių BD ir CP spektruose, analizę (3 pav), nustatyta, kad TA-CaHAp bandinyje yra trikalcio fosfato ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , TCP) šalutinė fazė [37]. GL-CaHAp bandinyje užregistruotos dvi spektrinės juostos ties 1,5 ppm ir 4,8 ppm, kurios gali būti priskirtos tūrinei netvarkiai  $\text{HPO}_4$  arba paviršinėms  $\text{H}_x\text{PO}_4$  ir protonuotai  $\text{HPO}_4^{2-}$  grupėms [26, 36].

## Išvados

- Iš kintamo MAS dažnio  $^{31}\text{P}$  BMR tyrimų nustatyta, kad optimalus MAS dažnis yra 5 kHz. Nustatytas  $1220\pm 20\text{Hz}$  nehomogeninis, anizotropinis juostos išplatėjimas nano-struktūrizuotame CaHAp.
- Iš tikslios  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  MAS BMR spektrų juostų analizės nustatyta, kad įmanoma priskirti juostas įvairioms paviršinėms ir tūrinėms cheminėms grupėms esančioms nano-struktūrizuotuose EDTA/EG/TA/ GL/CA CaHAp ir ACP-CaHAp
- Iš vandens spektrinės juostos analizės CA-CaHAp bandinyje, nustatyta ertmių, angelių ir taip pat užblokuoto vandens buvimas nano-struktūrose
- Atlikus struktūrinės OH grupės juostos kontūrų atskyrimą, nustatyta skirtinga struktūrinės OH grupės saviorganizacija EDTA/EG/TA/ GL/CA-CaHAp bandiniuose.
- Šalutinės fazės, priskiriamos tūrinei netvarkiai  $\text{HPO}_4$  ir paviršinei  $\text{H}_x\text{PO}_4$  ar  $\text{HPO}_4^{2-}$  cheminėms grupėms, aptiktos GL-CaHAp bandinyje, šalutinė TCP fazė aptikta TA-CaHAp bandinyje.

## <sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P sukinių klasterių tyrimai taikant pažangius metodus

Šiame skyriuje aprašomi kryžminės poliarizacijos kinetikų apdorojimo metodai. Skyrių sudaro šeši poskyriai. Skirtinguose poskyriuose nagrinėjami ACP/TA/CA-CaHAp ir ADP bandiniai.

### Vidurkinimas apkarpyta Gauso funkcija

Šiame poskyryje tirti ACP-CaHAp ir TA-CaHAp (toliau nano-CaHAp). Pirmiausia, bandyta taikyti esamus klasikinį  $I$ - $S$  (1) ir neklasikinį  $I$ - $S^*$  (2 -3) CP kinetikų analizės modelius ACP/nano-CaHAp bandiniams (4 pav.):

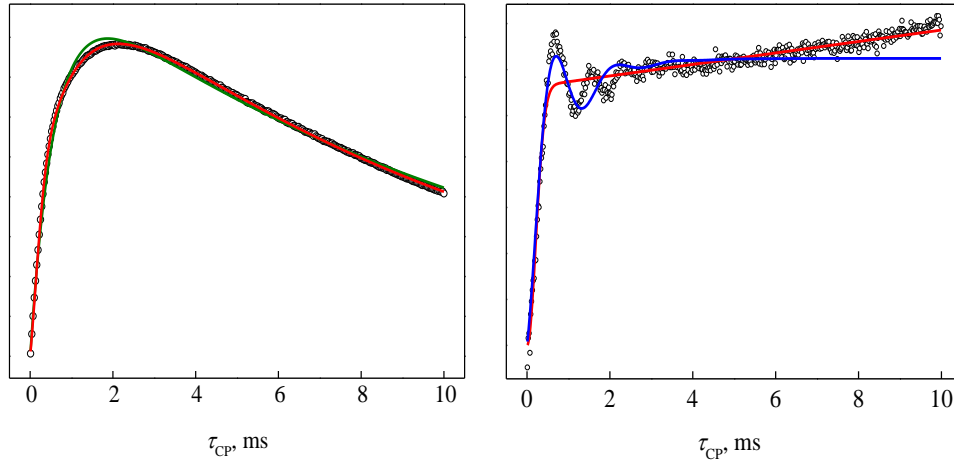
$$I(t) = I_0 \frac{1}{1 - \frac{T_{IS}}{T_{1\rho}}} \left[ e^{-\frac{t}{T_{1\rho}}} - e^{-\frac{t}{T_{IS}}} \right], \quad (1)$$

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

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{T_{1\rho}}} \left[ 1 - \lambda e^{-\frac{t}{T_{df}}} - (1 - \lambda) e^{-\frac{3}{2} \frac{t}{T_{df}}} \cdot e^{-\frac{t^2}{2T_2^2}} \right], \quad (3)$$

kur  $T_{IS}$  laiko konstanta priklausanti nuo dipolinės sąveikos vertės,  $T_{1\rho}$  – protonų sukinių gardelės relaksacijos vertė besisukančioje sistemoje,  $T_{df}$  – sukinių difuzijos laiko konstanta,  $\lambda=1/(N+1)$  parametras, nusakantis sukinių klasterio kompoziciją,  $b$  – dipolinės sąveikos konstanta,  $T_2$  – dipolinės sąveikos vidurkinimo parametras. Atlikus klasikinio  $I$ - $S$  modelio aproksimaciją ACP-CaHAp bandiniui, nustatytas geras sutapimas su eksperimentu ( $R^2 = 0,993$ ), tačiau atsirado sisteminis nesutapimas tarp teorinės kreivės ir eksperimento esant 2 ms kontakto laikui. Neklasikinis  $T_2$ -vidurkintas modelis geriau aprašo CP kinetiką ACP-CaHAp bandiniui, nes išnyksta sisteminis nesutapimas, pasiektas koreliacijos koeficientas  $R^2 = 0.9997$ . CP kinetika nano-CaHAp bandinyje gerai aprašoma naudojant  $T_2$ -vidurkintą modelį visame dinaminiame diapazone, tačiau dipolinės osciliacijos neatkartojamos. Dipolinės osciliacijos

gerai aprašomos taikant nevidurkintą neklasikinį  $I-I^*-S$  modelį, tačiau šis modelis netinkamas visame dinaminiame diapazone.



5 pav. ACP-CaHAp (kairėje) ir nano-CaHAp (dešinėje)  $^1\text{H}$  - $^{31}\text{P}$  CP MAS kinetikos. Klasikinio  $I-S$  modelio aproksimacija (žalia linija), neklasikinio  $T_2$ -vidurkinto  $I-I^*-S$  modelio aproksimacija (raudona linija), nevidurkinto neklasikinio  $I-I^*-S$  modelio aproksimacija (mėlyna linija).

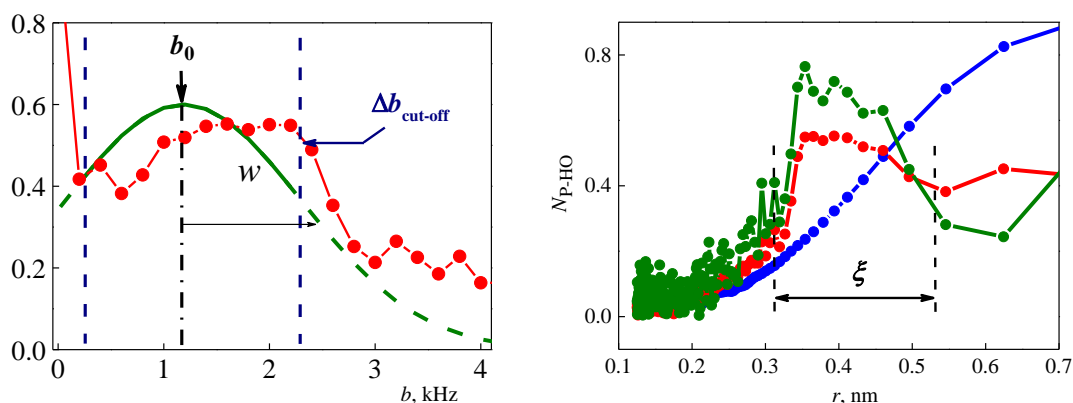
Galima išreikšti nano-CaHAp osciliacinį narį iš CP kinetikos, naudojant kinetikos aproksimavimo parametrus ( $I_0$ ,  $\lambda$ ,  $T_{dif}$ ,  $T_{1\rho}$ ), apskaičiuotus taikant  $T_2$ -vidurkintą metodą, ir atlikti jo Furjė vaizdavimą:

$$I(b/2) \sim \left| \widehat{\text{FT}}^{-1} \frac{1 - \lambda f_1 - I(t)/(I_0 f_3)}{(1 - \lambda) f_2} \right|, \quad (4)$$

kur  $f_1 = \exp(-t/T_{dif})$ ,  $f_2 = \exp(-1.5t/T_{dif})$  ir  $f_3 = \exp(-t/T_{1\rho})$ . Tada įmanoma įvertinti atstumą tarp sąveikaujančių  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  branduolių (6 pav.). Pritaikius apkarpytosios Gauso funkcijos metodą dipolinės sąveikos aprašymui (5), pavyko sėkmingai aprašyti CP kinetiką visame dinaminiame diapazone nano-CaHAp bandiniui (7pav):

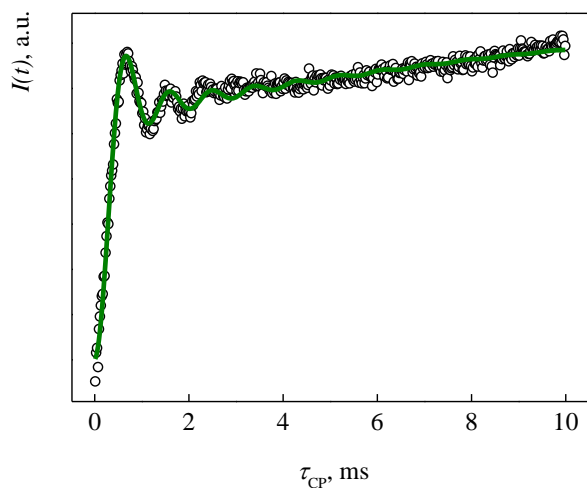
$$I(t) = I_0 e^{-t/T_{1\rho}} \left[ 1 - \lambda e^{-\frac{t}{T_{dif}}} - (1 - \lambda) e^{-\frac{3t}{2T_{dif}}} \frac{\sum_i^{\Delta b_{\text{cut-off}}} G(b_i) \cos(2\pi b_i t/2)}{\sum_i^{\Delta b_{\text{cut-off}}} G(b_i)} \right], \quad (5)$$

kur  $\Delta b_{\text{cut-off}}$  – dipolinės sąveikos maksimali vertė,  $G(b_i)$  – i-tojo nario skirstinyje intensyvumas.



6 pav. Kairėje – dipolinės sąveikos skirstinys nano-CaHAp bandinyje, raudoni taškai – eksperimentiniai taškai, žalia linija – teorinė Gauso funkcija. Dešinėje – erdvinis protonų pasiskirstymas apie  $^{31}\text{P}$  branduolius, mėlyna linija – ACP-CaHAp bandinys, raudona linija – nano-CaHAp bandinyje taikant pirmą artėjimą, žalia linija - nano-CaHAp bandinyje taikant patikslintas vertes. Charakteringas  $^{31}\text{P}$ –( $^1\text{H}$ ) $_n$  sukinių nano-klasteteris žymimas  $\xi$ .

Dipolinės sąveikos aprašymui pasirinkta Gauso funkcija, nes plačiajuosčiame  $^{31}\text{P}$  BMR spektre stebima Gauso pavidalo juosta, nestebimas cheminio poslinkio anizotropijos buvimas.



7 pav. nano-CaHAp bandinio  $^1\text{H}$ – $^{31}\text{P}$  CP MAS kinetika. Taškai – eksperimentiniai duomenys, žalia linija- aproksimavimas 5 sąryšiu. Aproksimacijos parametrai:  $\Delta b_{\text{cut-off}} = 2050$  Hz,  $b_0 = 1185$  Hz,  $w = 1115$  Hz,  $I_0 = 1.5 \cdot 10^{10}$ ,  $\lambda = 0.348$ ,  $T_{\text{dif}} = 7.6$  ms,  $T_{1\rho} \rightarrow \infty$ . Pasiektas  $R^2 = 0.989$ .

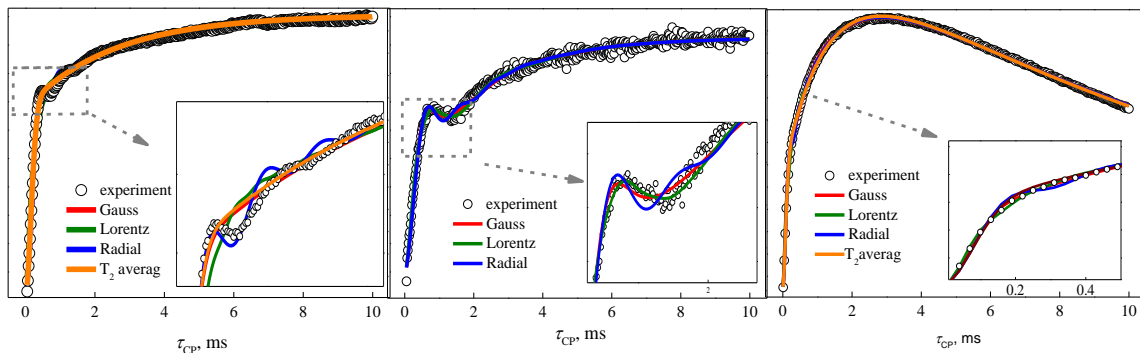
Pritaikius šį apdorojimo modelį, išreikštas erdvinis protonų pasiskirstymas apie  $^{31}\text{P}$  branduolius. Nustatytos maksimumo vertės atrodo tipinės CaHAp

medžiagoms [38]. Naudojant apkarpytosios Gauso funkcijos metodą pavyko aprašyti CP kinetiką visame stebėtame dinaminiame diapazone.

### Radialinio pasiskirstymo artinys

Antrajame šio skyriaus poskyryje nagrinėtos CP kinetikos užregistruotos ACP-CaHAp ir CA-CaHAp (toliau nano-CaHAp) bandiniuose. Išmatuotos CP kinetikos bandinio nesukant ir sukant 5 kHz MAS (ACP-CaHAp), 9 kHz (nano-CaHAp).

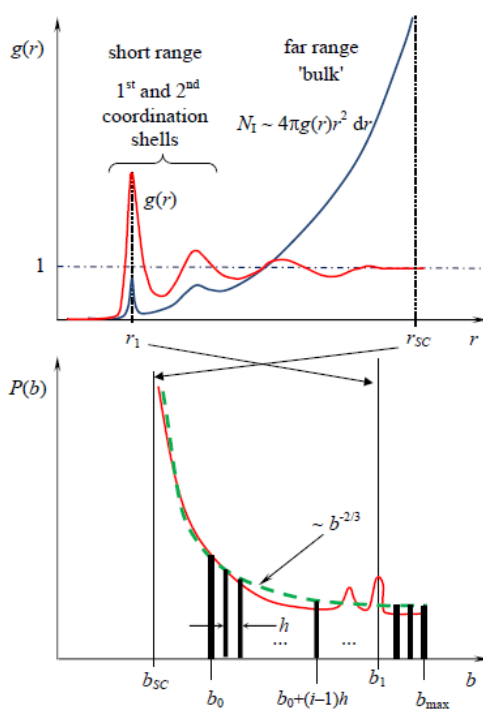
Analizei atlikti naudoti neklasikiniai  $I-I^*-S$  modeliai (2-3 formulės). Dipolinės sąveikos skirstiniui apibūdinti pritaikyta Gauso ( $G \sim \exp(-(b_i - b_0)^2/2w^2)$ ), Lorencio ( $L \sim w/((b_i - b_0)^2 + w^2)$ ) ir radialinės funkcijų aproksimacijos, taip pat taikytas  $T_2$ -vidurkintas modelis.



8 pav. Nano-CaHAp (kairėje – statinis, viduryje – MAS 9kHz) ir ACP-CaHAp (kairėje – MAS 5kHz)  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  CP kinetikos. Aproksimacijos atliktos naudojant  $I-I^*-S$  modelį ir laikant  $P(b_i/2)$  skirstinį esant Gauso, Lorencio ir radialine funkcijomis, taip pat naudojant  $T_2$ -vidurkinimą. Daugiau detalių paveiksle ir tekste.

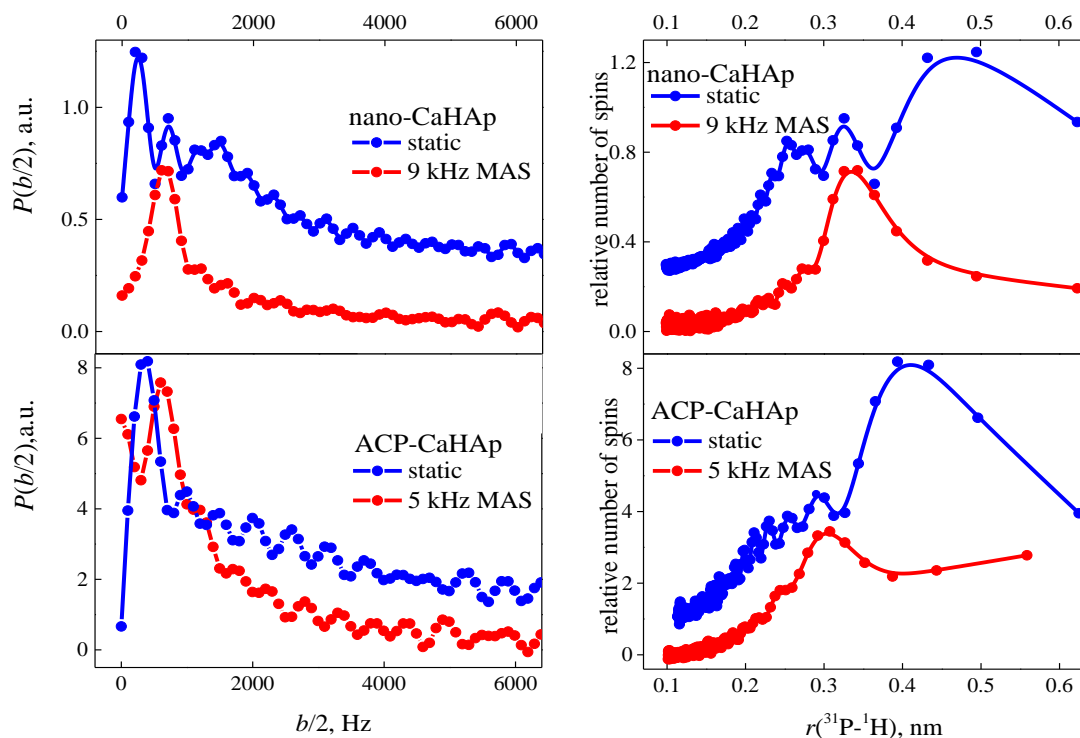
Visi modeliai, išskyrus  $T_2$ -vidurkintą, gerai aprašė CP kinetikas stebėtame dinaminiame diapazone, tačiau radialinės funkcijos naudojimas turi aiškia fizikinę prasmę, ji turi aiškius maksimumus, kurie atsiranda dėl pirmojo ir antrojo koordinacinio apvalkalo. Branduolių kiekis esantis sferiniame apvalkale, kurio spindulys  $r$ , yra proporcingas  $4\pi g(r)r^2 dr$ . Sudarant sukinių

sąveikos skirstinį, laikome, kad  $I$  sukinių yra susikoncentravę sluoksnyje apie  $S$  sukinius  $N_I(r) \sim 4\pi g(r)r^2 dr$ . Tada  $P(b)$  skirstinys proporcingas  $N_I$  ir išreikštas kaip dipolinio suskilimo  $b$  funkcija. Kadangi  $b \sim 1/r^3$  ir  $g(r) \rightarrow 1$ , kai  $r \rightarrow \infty$ , tai asimptotiškai  $N_I(r) \sim r^2$ . Tada sukinių sąveikos skirstinys  $P(b)$  gali būti aprašytas kaip  $R(b) \sim b^{-2/3}$ , kuris turi galioti tolimajame diapazone, kitaip pasakius, esant mažoms  $b$  vėrtėms (9 pav.).



9 pav. Radialinės pasiskirstymo funkcijos taikymo schema. Optimalus žingsnis diskrečiam vidurkinimui  $h$  ir dipolinės sąveikos dydis (nuo  $b_{sc}$  to  $b_{max}$ ).

Pritaikius radialinės funkcijos metodą, pavyko aproksimuoti ACP-CaHAp ir nano-CaHAp CP kinetikas bandinį sukant magiškuoju kampu ir jo nesukant. Išreiškus osciliacinį narį, naudojant aukščiau naudotą būdą, įvertintas erdvinis protonų pasiskirstymas apie  $^{31}\text{P}$  branduolius visais atvejais (10 pav.).

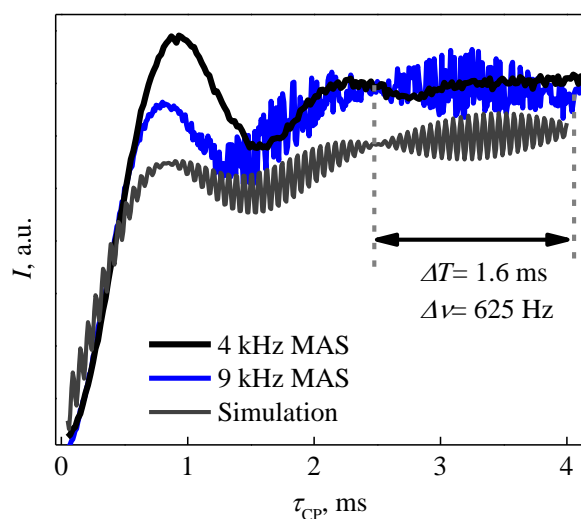


10 pav. Sukinių sąveikos pasiskirstymas  $P(b/2)$  (nano-CaHAp – viršuje kairėje, ACP-CaHAp – apačioje kairėje), erdvinis protonų pasiskirstymas apie  $^{31}\text{P}$  branduolius (nano-CaHAp – viršuje dešinėje, ACP-CaHAp – apačioje dešinėje). Daugiau detalių tekste ir paveiksle.

Erdviniame protonų pasiskirstyme apie  $^{31}\text{P}$  branduolius stebima trys maksimumai: ties 0,24-0,27 nm, 0,34 nm ir 0,5 nm. Maksimumo ties 0,24-0,27 turėtų nebūti, tačiau jis stebimas nano-CaHAp bandinio pasiskirstyme, kai jis nesukamas. Panašūs atstumai yra tipiniai P-O-H struktūroms, stebimoms giminingose kalcio fosfato želatinos nano-kompozituose, zolių gelių būdu sintetintose  $\text{SnO}_2$  nano-dalelėse apribotose fosfonio rūgštimis, kalio ir amonio divandenilio fosfatuose (KDP, ADP) [40-41, 47]. CaHAp vandenilis nėra fosfato grupės dalis, tačiau P-O-H grupės atsiranda ant paviršiaus, kurios anksčiau stebėtos nano-struktūrizuotose medžiagose [36]. Šis maksimumas nestebimas ACP-CaHAp bandinio protonų erdviame pasiskirstyme apie  $^{31}\text{P}$  branduolius, tai galima pagrįsti žymiai mažesniu paviršiaus plotu, esančiu ACP-CaHAp bandinyje. Nustatyta, kad protonų sukinių difuzijos laikas  $T_{\text{diff}}$  nepriklauso nuo bandinio sukimo magiškuoju kampu.

## Kryžminės poliarizacijos mūšos efektas

Kitas užregistruotas, bet pilnai nepaaiškintas efektas nano-CaHAp bandinyje – kryžminės poliarizacijos mūša (11 pav.). Viršijus 5 kHz MAS dažnį stebima CP mūša. Pagal klasikinę mechaniką, kai sudedami du periodiškai laike kintantys signalai, kurių amplitudės panašios, o dažnis skiriasi daug mažiau negu jo vertė, stebima mūša. Bandyta įvertinti kintamo magnetinio lauko impulsų nevienalytiškumo efektą. Paruoštas sumažinto tūrio bandinys, bet mūša tik išryškėjo. Bandyta patikrini sukinių sąveikos nutraukimo impulsų sekos įtaką, bet jokios nepastebėta. Bandyta atrasti trumpų P...H kontaktų, kurie, pagal stebėtą nešantįjį dažnį, turėtų atsirasti dėl stiprios dipolinės sąveikos (P-H jungties), bet FTIR analizė to nepatvirtino [42].



11 pav. CP mūšos efektas sumažintojo tūrio nano-CaHAp bandinyje. Juoda linija – 4 kHz MAS,  $n_{HH}=-1$ ; mėlyna linija – 9kHz MAS  $n_{HH}=-1$ , pilka linija – teorinė kreivė.

Tikėtina, kad mūša atsiranda dėl pasiektos kvazi-pusiausvyros poliarizacijos, dalyvaujant daugiau nei dviem sukiniams, ši hipotezė atrodo logiška, nes sistema nėra pilnai izoliuota. Taip pat reiškinys yra teoriškai numatytas literatūroje [43, 44].



## Kampinis vidurkinimas

Šiame poskyryje nagrinėjamas amonio divandenilio fosfatas (ADP). Aukščiau nagrinėtoms sistemoms netaikytas kampinis vidurkinimas, taigi, griežtai kalbant, taikyti sąryšiai galioja tik dipolinės sąveikos skirstinio briaunoms. ADP buvo pasirinktas, nes jo struktūra yra gerai iširta, žinomi tarpatominiai atstumai gardelėje [45-54].

CP kinetikų aproksimavimui šiame poskyryje naudojama modifikuota priklausomybė:

$$I(t) = I_0 \left\{ \frac{1}{2} \left[ e^{-\frac{t}{T_{1\rho}}} - e^{-k_1 t} g(t) \right] + \left( \frac{\langle S \rangle_{qe}}{\omega_{0I}} - \frac{1}{2} \right) \left[ e^{-\frac{t}{T_{1\rho}}} - e^{-k_2 t} \right] \right\}, \quad (6)$$

kur  $\omega_{0I}$  yra  $I$  sukinių Larmoro precesijos dažnis,  $\langle S \rangle_{qe}$  yra kvazi-pusiausvyra  $S$  sukinių poliarizacija esanti išplėstoje  $S-I_N$  sukinių sistemoje, kuri yra lygi:

$$\langle S \rangle_{qe} = \frac{N}{N+1} \omega_{0I}, \quad (7)$$

funkcija  $g(t)$  aprašo vidurkintą kampais  $\theta$  osciliacinį narį:

$$g(t) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \cos(2\pi b t / 2) \sin(\theta) d\theta. \quad (8)$$

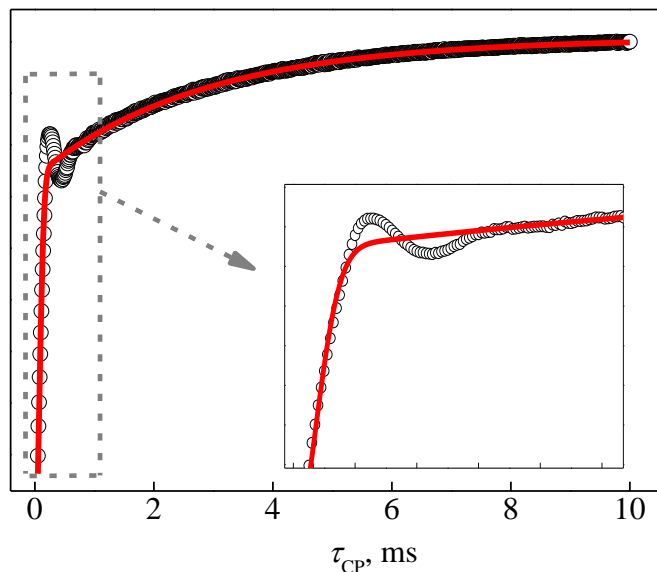
Jei sistemą  $S-I_N$  sudaro sukinių posistemės, kuriose atstumai tarp sukinių skiriasi, tai osciliacinis narys lygus:

$$I_{osc}(t) = \overline{\cos\left(\frac{2\pi b t}{2}\right)} = \sum_i P(b_i/2) \cos(2\pi b_i t / 2). \quad (9)$$

Kada pilnas vidurkinimas atliekamas naudojant  $T_2$ -vidurkintą modelį (3) ir įskaičius kvazi-pusiausvyros sąlygą, (6) lygtis pakinta:

$$I(t) = I_0 / 2 \left\{ \left[ e^{-\frac{t}{T_{1\rho}}} - e^{-k_1 t} e^{-\frac{t^2}{2T_2^2}} \right] + \left( \frac{N-1}{N+1} \right) \left[ e^{-\frac{t}{T_{1\rho}}} - e^{-k_2 t} \right] \right\}. \quad (10)$$

ADP CP kinetika ir jos aproksimacija (10) funkcija pavaizduota 12 paveiksle.



12 pav.  $^1\text{H}$  - $^{31}\text{P}$  CP MAS kinetika ADP bandinyje. 7 kHz MAS,  $n_{\text{HH}} = -1$ , Aproximacijos parametrai (10 lygtis):  $I_0 = (3.181 \pm 0.006) 10^9$  a. u.;  $k_1 = 539 \pm 7 \text{ s}^{-1}$ ,  $(N - 1)/(N + 1) = 0.362 \pm 0.002$ ;  $T_2 = (7.65 \pm 0.05) 10^{-5} \text{ s}$ ;  $T_{1\rho} \rightarrow \infty$ ;  $k_1 = 3k_2/2$ .

Kai aproksimacijos parametrai žinomi, galima išreikšti osciliacinį narį, (panašiai kaip ankstesniuose poskyriuose):

$$I_{\text{osc}}(t) = \int_0^\infty P(D) \int_0^\pi \cos(2\pi bt/2) \sin(\theta) d\theta dD. \quad (11)$$

Narį  $g(t)$  galima išreikšti pirmos eilės Beselio funkcijų  $J_k(x)$  eilute, kuri priklauso nuo Hartmano-Hano derinimo sąlygos [28, 55, 56]. Tada funkciją  $g(t)$ , esant  $n_{\text{HH}} = \pm 1$  derinimo sąlygai, galima išreikšti taip:

$$g_{\pm 1}(D, t) = J_0\left(\frac{\pi Dt}{\sqrt{2}}\right) + 2 \sum_{k=1}^\infty \left[ \frac{1}{(1-4(2k)^2)} \right] J_{2k}\left(\frac{\pi Dt}{\sqrt{2}}\right), \quad (12)$$

tada

$$I_{\text{osc}}(t) = \int_0^\infty P(D) g_{\pm 1}(D, t) dD. \quad (13)$$

Jeigu egzistuoja tinkama replika, tiksliai eilutei  $g_{\pm 1}(D, t)$  aprašyti, tada pavyktų išvengti komplikuoto matematinio apdorojimo, kitaip pasakius, nekorektiškos Fredholmo lygties sprendimo [55]. Pirmiausia, apsiribojama pirmu  $J_0(x)$  nariu. Tada (13) funkcija lygi:

$$I_{\text{osc}}(t) = \int_0^\infty P(D) J_0\left(\frac{\pi Dt}{\sqrt{2}}\right) dD \sim \int_0^\infty \frac{P(D)}{D} J_0\left(\frac{\pi Dt}{\sqrt{2}}\right) D dD. \quad (14)$$

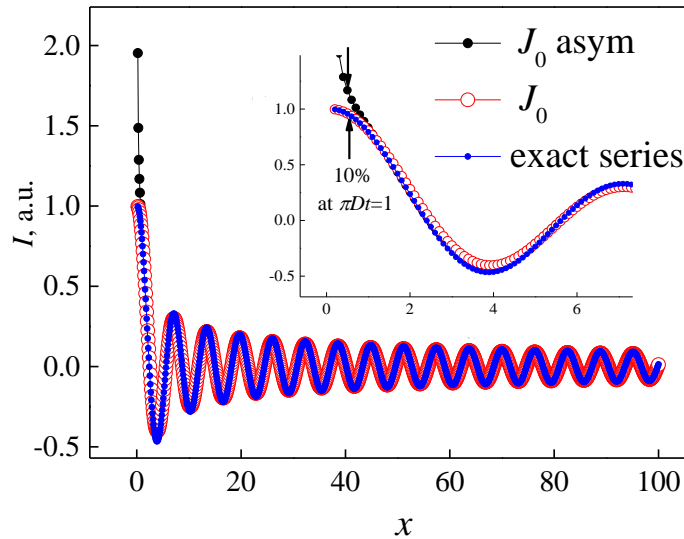
Tai reiškia, kad  $I_{osc}(t)$  ir  $P(D)/D$  funkcijos yra susijusios per Furjė – Beselio (Hankelio) transformaciją [57]. Tada  $P(D)$  galima išreikšti iš  $I_{osc}(t)$ :

$$P(D) = \sim D \int_0^{\infty} I_{osc}(t) J_0\left(\frac{\pi Dt}{\sqrt{2}}\right) t dt. \quad (15)$$

Beselio funkcija  $J_n(x)$ , kai  $x \rightarrow \infty$ , turi asimptotinę formą [57]:

$$J_n(x) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left(x - \frac{n\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right). \quad (16)$$

Aismptotinė forma gerai atitinka ( $R^2 = 0,973$  ir  $\chi^2 = 0,04$ ) tikrąją Beselio funkcijų eilutę esant didesnėms  $x$  vertėms. Nesutapimas yra stebimas, kai  $x < 1$ , kitaip pasakius  $\pi Dt \approx 1$  (13 pav.).



18 pav. Tiksliosios Beselio funkcijų eilutės replikos sukomponavimas (12).

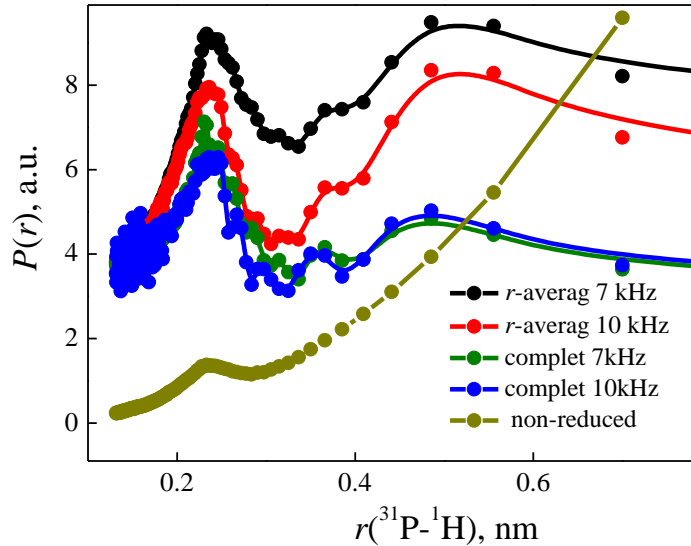
$J_0(x)$  galima pakeisti jos asimptotine forma, tačiau su tam tikrais ribojimais labai trumpiems kontakto laikams ir silpnoms dipolinėms sąveikoms. Tada (15) išraišką galime užrašyti taip:

$$P(D) = \sim D \int_0^{\infty} I_{osc}(t) \frac{\cos\left(\frac{\pi Dt}{\sqrt{2}} - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\frac{\pi Dt}{\sqrt{2}}}} t dt, \quad (17)$$

Tai reiškia, kad tik nuo atstumo priklausanti dipolinės sąveikos skirtinė  $P(D)$  galima apskaičiuoti atlikus tinkamą normavimą ( $I_{osc}(t) \cdot \sqrt{t}$ ) ir atliekant jo Furjė vaizdavimą:

$$P\left(\frac{D/\sqrt{2}}{2}\right) = \sim\sqrt{D} \int_0^\infty [I_{osc}(t) \cdot \sqrt{t}] \cos\left(2\pi\frac{D/\sqrt{2}}{2}t\right) dt. \quad (18)$$

Panaudojus šį metodą, išreikštas protonų atstumo pasiskirstymas apie  $^{31}\text{P}$  branduolius (19 pav).

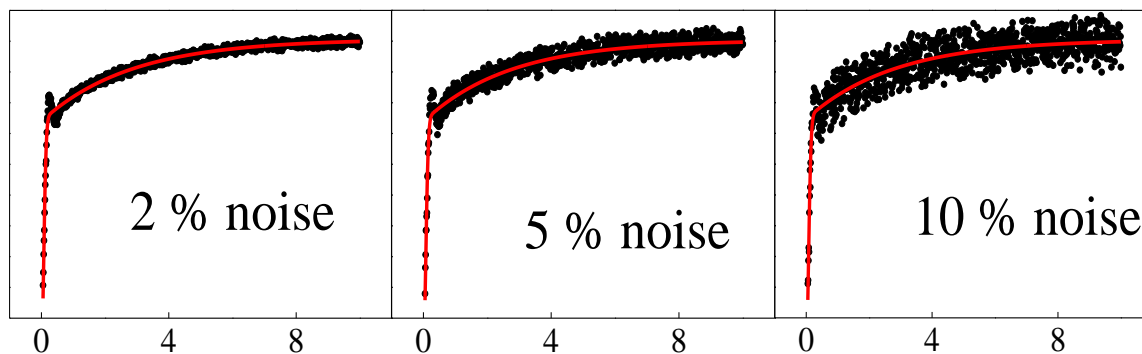


19 pav. Erdvinis protonų pasiskirstymas apie  $^{31}\text{P}$  branduolius ADP bandinyje esant 7 ir 10 kHz MAS. Pavaizduoti pasiskirstymai, atlikus pilną vidurkinimą, tik atstumų vidurkinimą ir CP kinetinės kreivės Furjė vaizdavimas neišnaikinus nekoherentinių įnašų.

Atstumų pasiskirstyme stebimi trys maksimumai ties 0.234 - 0.239 nm, 0.357 - 0.376 nm ir 0.476 - 0.507 nm, kurių santykinai intensyvumai priklauso nuo pasirinkto eksperimentinių duomenų apdorojimo metodo. Palyginus vertes su esančiomis literatūroje [45-54], pastebėta, kad nustatytos vertės truputį didesnės, tačiau gerai sutampa su tikrosiomis. Nustatyta, kad kampinis vidurkinimas padidina skirstinio rezoliuciją 0,3-0,6 nm diapazone.

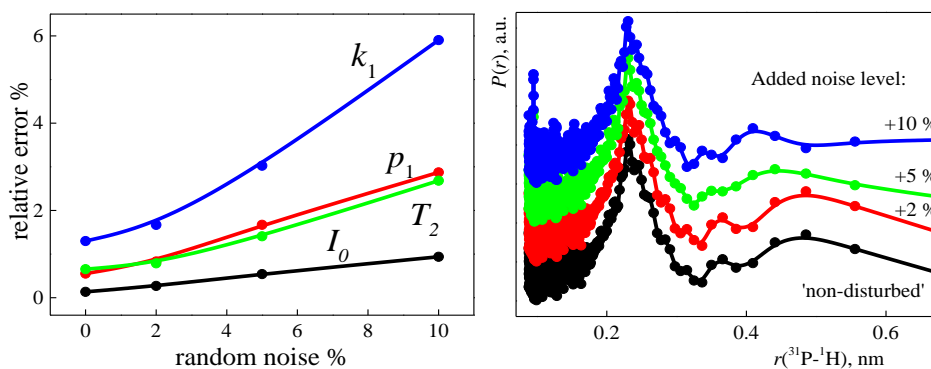
## Triukšmo efektai

Šiame poskyryje tirtos ADP bandinio CP kinetikos dirbtinai padidinus triukšmo lygį (20 pav.). Tam panaudotas aukščiau aprašytas analizės metodas.



20 pav. ADP bandinio CP kinetikos keičiant triukšmo lygį.

Atlikus CP kinetikų aproksimaciją ir apskaičiavus kintamus parametrus, buvo nustatyta, kad jautriausi triukšmui yra šie:  $k_1$  ir  $p_1 = (N - 1)/(N + 1)$  (21 pav.). Svarbiausia, nustatyti triukšmo įtaką erdviniam protonų pasiskirstymui apie  $^{31}\text{P}$  branduolius  $P(r)$ .



21 pav. Kairėje – Triukšmo įtaka aproksimavimo parametrams:  $I_0$ ,  $k_1$ ,  $p_1 = (N - 1)/(N + 1)$ ,  $T_2$ . Dešinėje – Erdvinis protonų pasiskirstymas apie  $^{31}\text{P}$  branduolius.

Nustatyta, kad didėjant atsitiktinio triukšmo lygiui, skirstinyje esantys maksimumai didesniu negu 0,3 nm gali būti paveikti, tačiau pirmasis maksimumas lieka stabilus triukšmo lygiui didėjant (21 pav).

## Neklasikinio CP kinetikos modelio konvergavimas į klasikinį

Šiame poskyryje teoriškai įvertinamas neklasikinio  $I-I^*-S$  CP kinetikos modelio konvergavimas į klasikinį  $I-S$  modelį. Pasirenkama modifikuota 10 formulė:

$$I(t) = \frac{I_0}{2} e^{-\frac{t}{T_{1\rho}}} \frac{N}{N+1} \left\{ 1 - \frac{N-1}{2N} e^{-(k_2-1/T_{1\rho})t} - \frac{N+1}{2N} e^{-(k_1-1/T_{1\rho})t} e^{-\frac{t^2}{2T_2^2}} \right\}. \quad (19)$$

Įvedamas dydis  $\lambda = \frac{N-1}{2N}$ , kuris, pasirodo, negali būti didesnis negu  $\frac{1}{2}$ .

Pernormavus  $I_0$  ir laikant, kad  $N \rightarrow \infty$ , galima perrašyti (19) formulę taip:

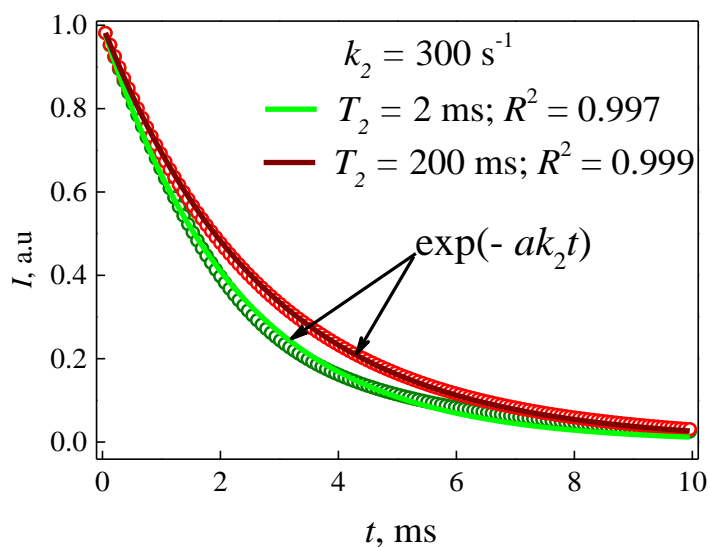
$$I(t) = I_0 \left\{ e^{-\frac{t}{T_{1\rho}}} - \frac{1}{2} \left( e^{-\left(k_1 t + \frac{t^2}{2T_2^2}\right)} + e^{-k_2 t} \right) \right\}. \quad (20)$$

Kyla klausimas, ar, kai atliekamas netiesinės kreivės aproksimavimas, išraiška vidiniuose skliaustuose yra atpažįstama, kaip dviejų eksponenčių suma ar jos susilieja į vieną eksponentę:

$$\frac{1}{2} \left( e^{-\left(k_1 t + \frac{t^2}{2T_2^2}\right)} + e^{-k_2 t} \right) \rightarrow e^{-a k_2 t}, \quad (21)$$

kur  $a$  yra tikrosios sukinių difuzijos spartos  $k_2 = 1/T_{dif}$  pernормavimo parametras. Atsakymas priklauso nuo eksperimento tikslumo ir eksperimentinių parametru  $k_2$ ,  $k_1 = 3k_2/2$ ,  $T_2$  verčių. Buvo sugeneruotos (21) sąryšio tipo kreivės su realiais parametrais  $k_2$  ir  $T_2$ , turinčios 128 taškus (22 pav). Puikus sutapimas pasiektas ( $R^2 = 0.997 \div 0.999$ ) pasirinkus tiek „siaurą“ tiek „platų“  $b$  spektrą, kitaip pasakius, parinkus trumpą ir ilgą  $T_2$  vertes, varijuojant tik vieną parametru  $a$ . Galima sakyti, kad esant dideliu sąveikaujančiu sukinių kiekiui  $N$ , skirtumas tarp neklasikinio  $I-I^*-S$  (19) ir klasikinio  $I-S$  (1) modelio išnyksta. Taip pat CP spartos konstantos  $1/T_{IS}$  ir  $1/T_{dif}$  yra susijusios taip:

$$\frac{1}{T_{IS}} \rightarrow a k_2 = \frac{a}{T_{dif}}. \quad (22)$$



21 pav. Taškai – dviejų eksponentinių narių imitacija. Linijos – jų aproksimacija vieneksponeente funkcija naudojant pėnormuotą sukinių difuzijos greitį  $ak_2$ . Skirtingos  $T_2$  vertės atitinka „siaurą“ (žalia) ir „platų“ (raudona) dipolinės sąveikos skirstinį. Įvertintos  $a$  vertės yra 1,2 – 1,5 ribose.

Apskaičiuotas parametras  $a$  ACP-CaHAp CP kinetikai yra lygus 1,3, kuris gerai sutampa su paveikslo legendoje minimomis vertėmis. Taip pat modelio galiojimas įrodytas kompleksiniams joninio skysčio (1-butil-3metil imidazolio tetrafluoroborato) mezo-porėtų medžiagų (SBA-15 ir MCM-41) kompozitams [58].

## Išvados

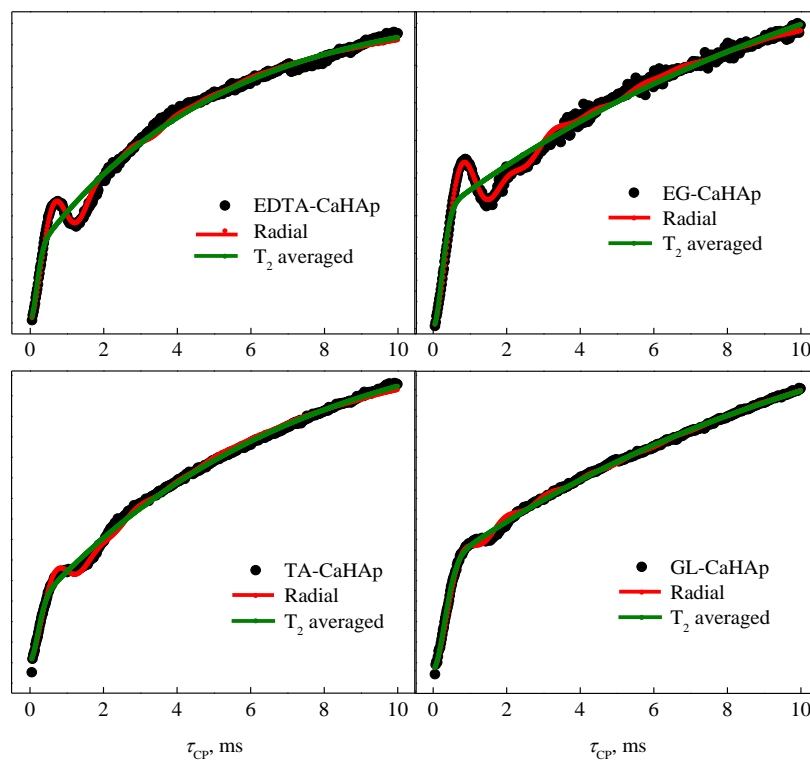
- Iš didelio eksperimentinių taškų tankio CP kinetikų duomenų išryškintos sukinių klasterių  $r \geq 0.125$  struktūros ACP/nano-CaHAp ir ADP bandiniuose.
- Nustatytas aiškus CP kinetikų elgsenos skirtumas ACP-CaHAp ir nano-CaHAp bandiniuose.
- Sukurtas pažangus CP kinetikų apdorojimo metodas: dipolinės sąveikos skirstinio aprašymui panaudojant apkarpytą Gauso funkciją. Nustatytas charakteringas  $0.3 \div 0.5$  nm  $^{31}\text{P}-(^1\text{H})_n$  sukinių klasteris nano-struktūriuotajame CaHAp..
- Pasinaudojus sukinių sąveikos aprašymui radialinės funkcijos artiniu, aproksimuojant CP kinetikas sumažinti tolimieji nekoherentiniai efektai.
- Nustatytas trumpas  $^{31}\text{P}-^1\text{H}$  kontaktas ties  $0.24 - 0.27$  nm protonų atstumų skirstinyje apie  $^{31}\text{P}$  branduolius nano-CaHAp bandinyje. Jo buvimas patvirtina didelį nano-struktūrų paviršiaus plotą.
- Sukimas magiškuoju kampu (9 kHz) neturi įtakos sukinių difuzijos procesui nano/ACP-CaHAp bandiniuose. Sukimas magiškuoju kampu išnaikina sąveikas tarp  $^{31}\text{P}$  branduolių ir protonų esančių paviršiniuose sluoksniuose bei tarp tolimųjų ( $> 0.5$  nm), kurie gali būti įtraukti į vandenilinių ryšių tinklą.
- Pirmą kartą eksperimentiškai stebėtas kryžminės poliarizacijos mūšos efektas. Reiškiniui paaiškinti pasiūlyta pasiektos kvazi-pusiausvyros poliarizacijos hipotezė



- Sukurtas pažangus CP kinetikos apdorojimo metodas. Panaudojus matematinį modelį, pavyko pakeisti Furjė-Beselio transformaciją į Furjė vaizdavimą. Nuo atstumo priklausantis dipolinės sąveikos skirstinys išreiškiamas atlikus pėnormavimą.
- Nustatyta, kad triukšmo lygis, esantis CP kinetikoje, mažai lemia  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  sukinių dipolinės sąveikos skirstinio formą.
- Patvirtintas neklasikinio  $I$ - $I^*$ - $S$  modelio konvergavimas į klasikinį  $I$ - $S$ . Jo galiojimas patvirtintas ACP-CaHAp bandiniui. Neklasikinis  $I$ - $I^*$ - $S$  modelis labiau tinkamas, nes atspindi tikslų mikroskopinį kvantmechaninį modelį, kuris suteikia tikslią informaciją apie sukinių difuzijos greitį

## Kopleksadario įtaka morfologinėms kompleksinių nanostruktūrizuotų CaHAp savybėms

Šiame skyriuje nagrinėjami EDTA/EG/TA/GL-CaHAp bandiniai lyginant juos su CA-CaHAp bandiniu. Tam naudojamos aukščiau aprašytos CP kinetikų apdorojimo metodikos. Taikyti būdai: i) aproksimuojant  $T_2$ -vidurkintu metodu ir taip pat atliekant kampinį vidurkinimą; ii) aproksimuojant radialinės pasiskirtymo funkcijos būdu ir atliekant kampinį vidurkinimą. CP kinetikos ir aproksimavimo kreivės pateiktos 22 paveiksle

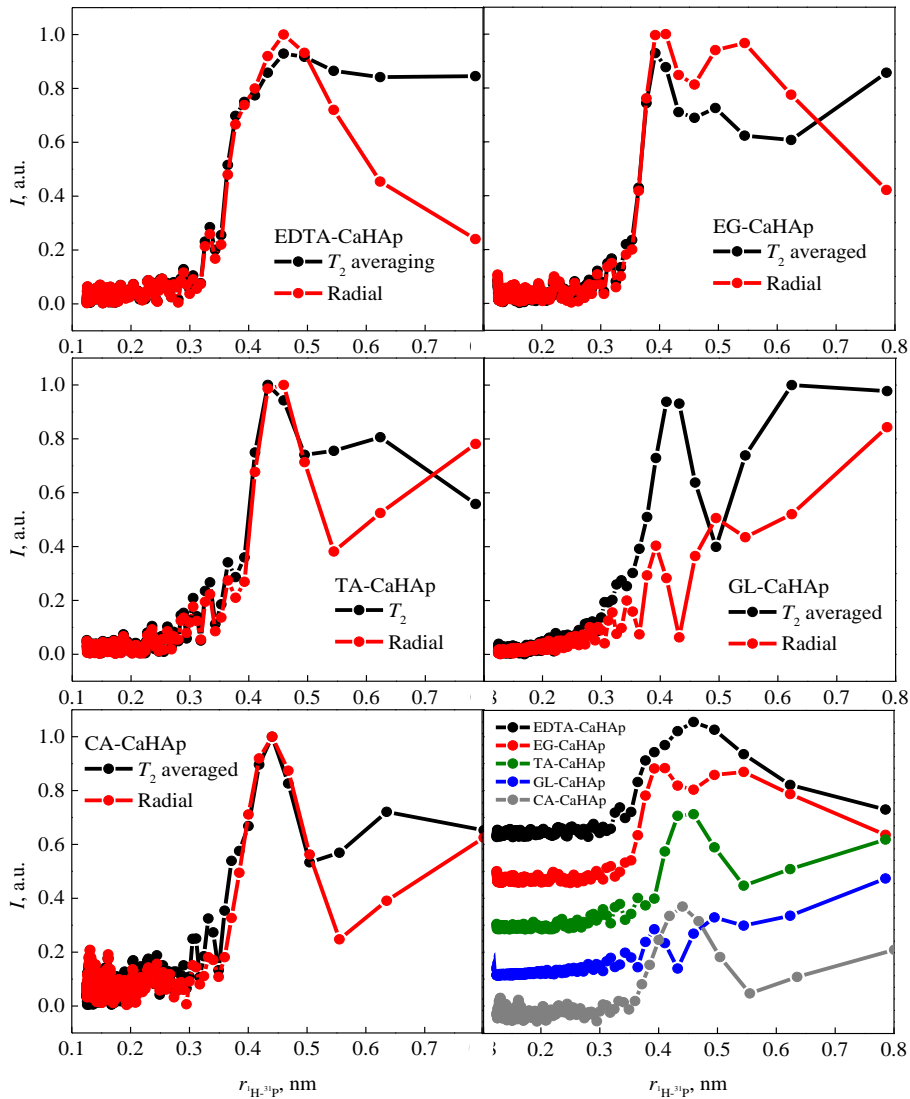


22 pav. EDTA/EG/TA/GL-CaHAp bandinių  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  CP kinetikos kartu su teorinėmis aproksimacijomis: žalia linija –  $T_2$ -vidurkintas modelis, raudona linija – radialinės pasiskirstymo funkcijos modelis.

Iš 22 pav. matyti, kad kreivių forma panaši, taikyti teoriniai modeliai gerai aprašė eksperimentinius rezultatus ( $T_2$ -vidurkintas modelis –  $R^2 = 0.975-0.99$ , Radialinis modelis –  $R^2 = 0.99 - 0.999$ ). Nustatyta, kad visiems CaHAp apskaičiuotas parametras  $\lambda$  viršija apskaičiuotąjį CA-CaHAp bandiniui maždaug 2 kartus ( $\lambda = 0,76 - 0.89$ ). Panašios  $\lambda$  vertės pateikiamos literatūroje

kitiems giminingiems ne-stecheometriniam CaHAp [59, 60]. Šis parametras išlieka stabilus pereinant nuo  $T_2$ -vidurkinto modelio į radialinį modelį. Parametras  $\lambda$  turėtų būti  $< 0,5$ , jei tenkinama kvazi-pusiausvyrosios poliarizacijos sąlyga. Jos netenkinimą galima paaiškinti pažeistų nano-struktūrizuotųjų CaHAp kristalinių gardelių buvimu.  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  spektruose registruojamos papildomos spektrinės juostos, kurios patvirtina pažeistos gardelės hipotezę. Palyginus protonų sukinių difuzijos laikus  $T_{df}$  nustatyta, kad EDTA/EG/TA/GL-CaHAp bandiniams ( $T_{df} = 4,99 - 12,59$  ms) jie ilgesni lyginant su CA-CaHAp ( $T_{df} = 3,22$  ms). Pereinant nuo  $T_2$ -vidurkinto į radialinės pasiskirstymo funkcijos modelį šios vertės sumažėjo atitinkamai  $T_{df} = 4.27 - 6.44$  ms ir  $T_{df} = 2,14$  ms. Tai parodo, kad kompleksinių zolių-gelių pagrindu pagamintų CaHAp gardelė yra pažeista, trūksta protonų (yra protonų deficitas). Tai įdomus eksperimentinis faktas, kurį galima panaudoti giminingų medžiagų gardelės defektams tirti.

Pasinaudojus dipolinės sąveikos skirstiniais  $P(b/2)$ , kurie apskaičiuoti panaikinus makroskopinius veiksnius, naudojant aukščiau aprašytus metodus, įvertintas erdvinis protonų pasiskirstymas apie  $^{31}\text{P}$  branduolius visiems tirtiesiems kompleksiniams nano-struktūrizuotiesiems CaHAp. Erdviniame pasiskirstyme stebimi du skirtingo intensyvumo maksimumai ties 0.39 nm ir 0.44-0.49 nm. Grynajame kristaliniame CaHAp kiekvienas  $^{31}\text{P}$  atomas nutolęs per 0,385 nm nuo dviejų protonų ir 0,42 nm nuo dar dviejų, kiti nutolę 0,6 nm ar daugiau [38]. Silpnas maksimumas yra ties 0,3- 0,33 nm, kuris galėjo atsirasti dėl defektų, esančių HAp struktūroje arba iš paviršinių P-O-H grupių panašiai kaip ir anksčiau minėta CaHAp bandiniui, kai jis buvo nesukamas [30, 39]. Naudojant vyno rūgšties kompleksadari zolių-gelių sintezėje, pagaminamas CaHAp labiausiai panašus į CA-CaHAp. Glicerolis, panaudotas zolių-gelių sintezėje, lemia didesnę amorfinės fazės formavimąsi. Tą patvirtina XRD rezultatai,  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HETCOR ir 3D struktūrų rekonstravimas iš SEM mikro-nuotraukų [30].



23 pav. Erdvinis protonų pasiskirstymas apie  $^{31}P$  branduolius EDTA/EG/TA/GL/CA-CaHAp bandiniuose. Raudona linija – Radialinės pasiskirstymo funkcijos aproksimavimo būdas, juoda linija –  $T_2$ -vidurkinimas. Intensyvumas normuotas į intensyviausią tašką. Apačioje dešinėje pateikti palyginimui skirstiniai suskaičiuoti taikant radialinį modelį. Daugiau komentarų tekste ir paveiksle.

## Išvados

- EDTA/EG/TA/GL-CaHAp bandiniams  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  CP kinetikos sėkmingai aproksimuotos visame dinaminiam diapazone taikant neklasikinį  $I-I^*-S$  modelį ir radialinio pasiskirstymo funkcijos aproksimavimo būdą.
- Įvertinti aproksimavimo parametrai parodo, kad: i) kvazi-pusiausvyra poliarizacija nepasiekama zolių gelių būdų sintetintuose EDTA/EG/TA/GL-CaHAp bandiniuose; ii) EDTA/EG/TA/GL-CaHAp kristalinė gardelė yra pažeista, turi mažiau protonų palyginus su stochiometrinio nano-struktūrizuotuoju CA-CaHAp.
- Subtilūs struktūriniai nano-struktūrizuotųjų EDTA/EG/TA/GL/CA-CaHAp gardelės skirtumai išryškinti protonų pasiskirstyme apie  $^{31}\text{P}$  branduolius.
- Iš protonų pasiskirstymo apie  $^{31}\text{P}$  branduolius nustatytas didesnis amorfiškai sugrupuotos fosfato fazės kiekis bandinyje, sintetintame naudojant glicerolį.

## Disertacijos išvados

1.  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  MAS BMR spektroskopija – tinkamas metodas tirti paviršines ir tūriškas chemines grupes, esančias nano-struktūrizuotuose ir turinčiuose amorfiškai sugrupuotą fosfato faze zolių-gelių būdų sintetintuose CaHAp. Skirtinga hidroksi grupių saviorganizacija nustatyta atlikus tikslią  $^1\text{H}$  MAS BMR spektrų analizę.
2. Egzistuojantys klasikinis  $I$ - $S$  ir neklasikinis  $I$ - $I^*$ - $S$  CP kinetikų modeliai netinkami aprašyti nano-struktūrizuotųjų CaHAp CP kinetikų elgseną visame dinaminiame diapazone. Papildžius  $I$ - $I^*$ - $S$  modelį apkarpytos Gauso funkcijos dipolinės sąveikos skirstiniu, pavyko aprašyti CP kinetiką visame dinaminiame diapazone ir nustatyti charakteringą 0,3-0,5 nm  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  sukinių klasterių dydį.
3. Radialinės pasiskirstymo funkcijos artinys sukinių sąveikos skirstiniui aprašyti sumažino tolimųjų, nekoherentinių efektų įtaką: pavyko išryškinti trumpą kontaktą tarp  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  branduolių (0,24-0,27 nm), atsirandantį dėl paviršinių cheminių grupių nano-struktūrizuotuose CaHAp. Parodyta, kad sukimas magiškuoju kampu (iki 9 kHz) nepaveikia sukinių difuzijos proceso.
4. Sukurtas pažangus CP kinetikų duomenų apdorojimo metodas, leidžiantis atlikti kampinį vidurkinimą išreiškiant grynai erdvinės struktūras. Surasta tinkama replika, kuri leido pakeisti Furjė-Beselio transformaciją į Furjė vaizdavimą išreiškiant grynai nuo atstumo priklausantį dipolinės sąveikos skirstinį.
5. Patvirtintas neklasikinio  $I$ - $I^*$ - $S$  modelio konvergavimas į klasikinį  $I$ - $S$ . Jo galiojimas patvirtintas ACP-CaHAp bandiniui. Neklasikinis  $I$ - $I^*$ - $S$  modelis labiau tinkamas, nes atspindi detalesnę mikroskopinę

kvantmechaninį modelį, kuris suteikia tikslią informaciją apie sukinių difuzijos greitį

6. Sukurti pažangūs kryžminės poliarizacijos analizės metodai tinkami atskleisti subtilius struktūrinius skirtumus, esančius nanostruktūrizuotuose CaHAp, sintetintuose naudojant skirtingus kompleksadarius zolių-gelių sintezėje.

## Bibliografija

- [1] F. Li, G. Li, H. Chen, J. Q. Jia, F. Dong, Y.B. Hu, Z. G. Shang, Y.X. Zhang, *Morphology and crystallinity-controlled synthesis of manganese cobalt oxide/manganese dioxides hierarchical nanostructures for high-performance supercapacitors*, J. Pow. Sourc.. 296, 86-91, (2015).
- [2] M. Kumaresavanji, C.T. Sousa, A. Apolinario, A.M.L. Lopes, J.P. Araujo, *Influence of sol-gel parameters in the fabrication of ferromagnetic  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  nanotube arrays*, Mater. Sci. Eng. B-Adv. Funct. Solid-State Mater., 200, 117-123, (2015).
- [3] O.M. Hemedat, N.Y. Mostafa, O.H. Abd Elkader, D.M. Hemedat, A. Tawfik, M. Mostafa, *Electrical and morphological properties of magnetocaloric nano ZnNi ferrite*, J. Magn. Mater., 394, 96-104, (2015).
- [4] W. Zhang, T. Huynh, P. Xiu, B. Zhou, C. Ye, B.Q. Luan, R.H. Zhou, *Revealing the importance of surface morphology of nanomaterials to biological responses: Adsorption of the villin headpiece onto graphene and phosphorene*, Carbon., 94, 895-902, (2015).
- [5] X.J. Chen, Y.Z. Dai, X.Y. Wang, *Methods and mechanism for improvement of photocatalytic activity and stability of  $Ag_3PO_4$* , J. All. Compd., 649, 910-932, (2015).
- [6] N.F. Mohammad, R. Othman, F.Y. Yeoh, *Controlling the pore characteristics of mesoporous apatite materials: Hydroxyapatite and carbonate apatite*, Ceram. Int., 41, 10624-10633, (2015).
- [7] W. Habraken, P. Habibovic, M. Epple, M. Bohner, *Calcium phosphates in biomedical applications: materials for the future?*, Materials Today, 19 (2), 69-87, (2016).
- [8] J.C. Elliott, T. M Kohn, M. L., Rakovan, J., Hughes, *Calcium phosphate biominerals*. In Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Vol. 48;., Eds., Mineralogy Society of America, Washington, DC, 427-453, (2002).
- [9] Le Geros, R. Z. *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine*; Karger: Basel, (1991).
- [10] Brown, P. W.; Constantz, B. *Hydroxyapatite and Related Materials*; CRC Press, (1994).
- [11] H. Albee, S.J. Morrison, *Studies in bone growth, triple calcium phosphates as stimulus to osteogenesis*, Annals of Surgery, 71 (1), 32-39,(1920).
- [12] C.P. Klein K. de Groot A.A. Drissen, H.B.M. van der Lubbe, *Interaction of biodegradable  $\beta$ -whitlockite ceramics with bone tissue: An in vivo study*, Biomat., 6(3), 189-192, (1985).
- [13] P.S. Eggli, W. Muller, R.K. Schenk, *Porous hydroxyapatite and tricalcium phosphate cylinders with two different pore size ranges implanted in the cancellous bone of rabbits. A comparative histomorphometric and histologic study of bone ingrowth and implant substitution*, Clin. Orthop., 232, 127-138 ,(1988).



- [14] D. Apelt, F. Theiss, A.O. El-Warrak, K. Zlinszky, R. Bettschart Wolfisberger, M. Bohner, S. Matter, J.A. Auer, B. von Rechenberg, *In vivo behavior of three different injectable hydraulic calcium phosphate cements*, *Biomater.*, 25, 1439–1451, (2004).
- [15] M. Bohner, H. Tiainen, P. Michel, N. Döbelin, *Design of an inorganic dual-paste apatite cement using cation exchange*, *J. Mat. Scien.: Mat. in Med.*, 26, 1-13, (2015).
- [16] G. Daculsi, *Biphasic calcium phosphate concept applied to artificial bone, implant coating and injectable bone substitute*, *Biomater.*, 19 (16), 1473–1478, (1998)
- [17] F. Barrere, M.E. Margot Snel, C. A. van Blitterswijk, K. de Groot, P. Layrolle, *Nano-scale study of the nucleation and growth of calcium phosphate coating on titanium implants*, *Biomater.*, 25(14), 2901-2910, (2004).
- [18] R.A. Levy, T.-M.G. Chu, J.W. Halloran, S.E. Feinberg, S. Hollister, *CT-generated porous hydroxyapatite orbital floor prosthesis as a prototype bioimplant*, *AJNR Am. J. Neuroradiol.*, 18 (8), 1522–1525, (1997).
- [19] H. Seitz, W. Rieder, S. Irsen, B. Leukers, C. Tille, *Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering*, *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 74 (2), 782–788, (2005).
- [20] H. Lapczynska, L. Galea, S. Wüst, M. Bohner, S. Jerban, A. Sweedy, N. Doebelin, N. van Garderen, S. Hofmann, G. Baroud, R. Müller, B. von Rechenberg, *Effect of grain size and microporosity on the in vivo behavior of  $\beta$ -tricalcium phosphate scaffolds*, *Eur. Cells and Mat.*, 28, 299-319, (2014).
- [21] N. Groen, N. Tahmasebi, F. Shimizu, Y. Sano, T. Kanda, D. Barbieri, H. Yuan, P. Habibovic, C.A. van Blitterswijk, J. de Boer, *Exploring the Material-Induced Transcriptional Landscape of Osteoblasts on Bone Graft Materials*, *Adv. Heal. Mat.*, 4, 1691-1700, (2015)
- [22] D. Smolen, T. Chudoba, I. Malka, A. Kedzierska, W. Lojkowski, W. Swieszkowski, K.J. Kurzydowski, M. Kolodziejczyk-Mierzynska, M. Lewandowska-Szumiel, *Highly biocompatible, nanocrystalline hydroxyapatite synthesized in a solvothermal process driven by high energy density microwave radiation*, *Int. J. of Nanomed.*, 8, 653-68, (2013).
- [23] G. Ciobanu, G. Caria, O. Ciobanu, I. Sandu, *SEM and EDX studies of bioactive hydroxyapatite coatings on titanium implants*, *Micron*, 40, 143-146, (2009).
- [24] A. Antonakos, E. Liarokapis, T. Leventouri, *Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites*, *Biomaterials*, 28, 3043-3054, (2007).
- [25] I. Rehman, W. Bonfield, *Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy*, *J. Mat. Scien.: Mat. in Med.*, 8, 1-4, (1997).
- [26] M.B. Osman, S. Diallo-Garcia, V. Herledan, D. Brouri, T. Yoshioka, J. Kubo, Y. Millot, G. Costentin, *Discrimination of Surface and Bulk Structure of Crystalline Hydroxyapatite Nanoparticles by NMR*, *J. Phys. Chem. C*, 119, 23008-23020, (2015).
- [27] R.K. Harris, R.E. Wasylshen, M.J. Duer, *NMR Crystallography*, John Wiley and Sons Ltd, (2009)

- [28] C.A. Fyfe, A.R. Lewis, J.M. Chezeau, *A Comparison of NMR Distance Determinations in the Solid State by Cross Polarization, REDOR and TEDOR Techniques*, Can. J. Chem., 77, 1984–1993, (1999).
- [29] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons Ltd, (2008)
- [30] S. Kareiva, V. Klimavicius, A. Momot, J. Kausteklis, A. Prichodko, L. Dagys, F. Ivanauskas, S. Sakirzanovas, V. Balevicius, A. Kareiva, *Sol-gel synthesis, phase composition, morphological and structural characterization of  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ : XRD, FTIR, SEM, 3D SEM and solid-state NMR studies*, J. Mol. Struct., 1119, 1–11, (2016).
- [31] V. Klimavicius, A. Kareiva, V. Balevicius, *Solid-State NMR Study of Hydroxyapatite Containing Amorphous Phosphate Phase and Nano-Structured Hydroxyapatite: Cut-Off Averaging of CP MAS Kinetics and Size Profiles of Spin Clusters*, J. Phys. Chem. C, 118 (49), 28914-28921, (2014)
- [32] A. Vyalikh, P. Simon, T. Kollmann, R. Kniep, U. Scheler, *Local Environment in Biomimetic Hydroxyapatite–Gelatin Nanocomposites As Probed by NMR Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C, 115, 1513–1519, (2011).
- [33] R. Mathew, P.N. Gunawidjaja, I. Izquierdo-Barba, K. Jansson, A. Garcia, D. Arcos, M. Vallet-Regi, M. Eden, *Solid-State  $^{31}P$  and  $^1H$  NMR Investigations of Amorphous and Crystalline Calcium Phosphates Grown Biomimetically From a Mesoporous Bioactive Glass*, J. Phys. Chem. C, 115, 20572- 20582, (2011).
- [34] A. Kaflak, D. Chmielewski, W. Kolodziejski, *Solid-state NMR study of discrete environments of bone mineral nanoparticles using phosphorus-31 relaxation*, J. Appl. Biomed., 14, 321-330, (2016).
- [35] A. Vyalikh, P. Simon, E. Rosseeva, J. Buder, R. Kniep, U. Scheler, *Intergrowth and Interfacial Structure of Biomimetic Fluorapatite–Gelatin Nanocomposite: A Solid-State NMR Study*, J. Phys. Chem. B, 118, 724 –730, (2014).
- [36] J. Kolmas, A. Jaklewicz, A. Zima, M. Bućko, Z. Paszkiewicz, J. Lis, A. Ślosarczyk, W. Kolodziejski, *Incorporation of carbonate and magnesium ions into synthetic hydroxyapatite: The effect on physicochemical properties*, J. Mol. Struct., 987, 40-50, (2011).
- [37] A.P. Legrand, H. Sfihi, N. Lequeux, J. Lemaitre,  *$^{31}P$  Solid-State NMR Study of the Chemical Setting Process of a Dual-Paste Injectable Brushite Cements*, J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater., 91, 46-54, (2009).
- [38] W. Kolodziejski, *Solid-State NMR Studies of Bone*, Top. Curr. Chem., 246, 235-270, (2005).
- [39] T. Ishikawa, A. Teramachi, H. Tanaka, A. Yasukawa, K. Kandori, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of Deuteration of Calcium Hydroxyapatite Particles*, Langmuir, 16, 10221-10226, (2000).
- [40] A. Vyalikh, P. Simon, E. T. Kolmann, R. Kniep, U. Scheler, *Local environment in Biomimetic Hydroxyapatite-Gelatin Nanocomposites As probed by NMR Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C, 115, 1513-1519, (2011).

- [41] G.P. Holland, R. Sharma, J.O. Agola, S. Amin, V.C. Solomon, P Singh, D. A. Buttry, J.L. Yager, *NMR Characterization of Phosphonic Acid Capped SnO<sub>2</sub> Nanoparticles*, Chem. Mater., 19, 2519-2526, (2007).
- [42] T.C Stringfellow, J.D Trudeau, T.C Farrar, *Experimental and Theoretical Studies of the P-H Bond Length and Stretching Mode of the Phoshite Anion*, J. Phys. Chem., 97, 3985-3989, (1993).
- [43] D. Sakellariou, P. Hodgkinson, S. Hedinger, L. Emsley, Experimental observation of periodic quasi-equilibria in the solid state, Chem. Phys. Lett., 308, 381-389, (1999).
- [44] V. Ladizhansky, S. Vega, *Polarization transfer dynamics in Lee-Goldburg cross polarization nuclear magnetic resonance experiments on rotating solids*, J. Chem. Phys., 112(16), 7158-7168, (2000).
- [45] D. N. Nikogosyan, *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey* (Springer Science + Business Media Inc., New York, 2005), pp. 133–145.
- [46] D. Xue and H. Ratajczak, *Effect of hydrogen bonds on physical properties of ammonium dihydrogenphosphate crystals*, J. Mol. Struct.: THEOCHEM 716, 207-210, (2005).
- [47] D. Xu, D. Xue, *Chemical bond analysis of the crystal growth of KDP and ADP*, J. Cryst. Growth, 286, 108-113, (2006).
- [48] A. A. Khan and W. H. Baur, *Refinement of the crystal structures of ammonium dihydrogen phosphate and ammonium dihydrogen arsenate*, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., 29, 2721-2726, (1973).
- [49] N. Peres, A. Boukhris, M. Souhassou, G. Gavaille, and C. Lecomte, *Electron density in ammonium dihydrogen phosphate: non-uniqueness of the multipolar model in simple inorganic structures*, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. A55, 1038-1048, (1999).
- [50] T. Fukami, S. Akahoshi, K. Hukuda, and T. Yagi, *Refinement of the Crystal Structure of NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> above and below Antiferroelectric Phase Transition Temperature*, J. Phys. Soc. Jpn., 56, 2223-2224, (1987).
- [51] T. Fukami, S. Akahoshi, K. Hukuda, and T. Yagi, *X-Ray Study of Thermal Parameters of NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and ND<sub>4</sub>D<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in the Paraelectric Phase*, J. Phys. Soc. Jpn. 56, 4388-4392, (1987).
- [52] L. Tenzer, B. C. Frazer, and R. Pepinsky, *A neutron structure analysis of tetragonal NH<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)*, Acta Crystallogr. 11, 505-509, (1958).
- [53] N. Peres, M. Souhassou, B. Wyncke, G. Gavaille, A. Cousson, and W. Paulus, *Neutron diffraction study of the paraelectric phase of ammoniumdihydrogen phosphate (ADP): hydrogen bonding of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>*, J. Phys.: Condens. Matter 9, 6555-6562, (1997).
- [54] R. R. Choudhury, R. Chitra, *Influence of N-H-O hydrogen bonds on the structure and properties of (K<sub>(1-x)</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) proton glasses: a single crystal neutron diffraction study*, J. Phys. Condens. Matter, 25, 075902 (2013).
- [55] F.G Vogt, D.J Aurentz, K.T Mueller, *Determination of internuclear distances from solid-state nuclear magnetic resonance: Dipolar transforms and regularization methods*, Mol. Phys, 95, 907 (1998).
- [56] K.T Muller, *Analytic Solutions for the Time Evolution of Dipolar-Dephasing NMR Signals*, J. Magn. Reson. Ser. A, 113, 81-93, (1995).

- [57] J. Mathews, R. Walker, *Mathematical methods of Physics*, W.A. Benjamin, Inc., Amsterdam, New York, (1964).
- [58] V. Klimavicius, L. Dagys, V. Chizik, V. Balevicius, *CP MAS Kinetics Study of Ionic Liquids Confined in Mesoporous Silica: Convergence of Non-Classical and Classical Spin Coupling Models*, Appl. Magn. Reson., (2017). doi:10.1007/s00723-017-0891-z
- [59] J. Kolmas, A. Jaklewicz, A. Zima, M. Bućko, Z. Paszkiewicz, J. Lis, A. Ślosarczyk, W. Kolodziejcki, *Incorporation of carbonate and magnesium ions into synthetic hydroxyapatite: The effect on physicochemical properties*, J. Mol. Struct., 987, 40-50, (2011).
- [60] J. Kolmas, W. Kolodziejcki, *Inverse  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$  NMR Cross Polarization in Hydrated Nanocrystalline Calcium Hydroxyapatite*, Chem. Phys. Lett., 554, 128-132, (2012).

## Informacija apie autorių

**Vardas Pavardė:** Vytautas Klimavičius

**Gimimo data:** 1988-07-15 (Vilnius)

**El. paštas:** vytautas.klimavicius@ff.vu.lt

### Išsilavinimas:

2007 m. Vilniaus Salomėjos Nėries gimnazija *su pagyrimu*.

2011 m. VU, Fizikos fakultetas, Taikomoji fizika, Fizikos bakalauras.

2013 m. VU, Fizikos fakultetas, Aplinkos ir Cheminė fizika, Fizikos magistras  
*Magna Cum Laude*.

2013 m. – 2017 m. VU, Fizikos fakultetas, Doktorantūros studijos, vadovas –  
Prof. Habil. Dr. Vytautas Balevičius

### Darbinė veikla:

2012 09 17 – 2013 09 30 – vyresnysis inžinierius, VU, Fizikos fakultetas.

2013 09 30 – dabar – lektorius, VU, Fizikos fakultetas.

2013 10 21 – 2015 05 29 – jaunesnysis mokslo darbuotojas, VU, Fizikos  
fakultetas.

2017 05 22 – dabar – vyresnysis specialistas, VU, Chemijos ir geomokslų  
fakultetas.

### Mokslinės stažuotės:

1. Slovėnijos Nacionalinis Chemijos institutas (BMR centras), 2010 m. (3 mėn.), Liubliana, Slovėnija., vadovas – Prof. Janez Plavec.
2. Bioorganinės Chemijos institutas (BMR laboratorija), 2011 – 2012 (5 mėn.), Poznanė, Lenkija, vadovė – Prof. Zofia Gdaniec.

3. Darmštato technikos universitetas (Eduard-Zintl institutas, Kietojo kūno BMR laboratorija), 2014 m. (2 sav.), Darmštatas, Vokietija, vadovas – Prof. Gerd Buntkowsky.

4. Bioorganinės Chemijos institutas (BMR laboratorija), 2015 (1 sav.), Poznanė, Lenkija., vadovė – Prof. Zofia Gdaniec.

#### **Kursai ir vasaros mokyklos:**

1. CP-MAS kursai, „Bruker BioSpin“ įmonė, 2013 04 16 – 19, Rheinstetten, Vokietija.

2. *Ampere* biologinio kietojo kūno BMR mokykla, 2016 10 9 – 14, Maljorkos Palma, Ispanija.

#### **Publikacijos disertacijos tema**

1. V. Klimavicius, A. Kareiva, V. Balevicius, *Solid-State NMR Study of Hydroxyapatite Containing Amorphous Phosphate Phase and Nano-Structured Hydroxyapatite: Cut-Off Averaging of CP MAS Kinetics and Size Profiles of Spin Clusters*, The Journal of Physical Chemistry C, 118 (49), 28914-28921, (2014).

2. L. Dagys, V. Klimavičius, J. Kausteklis, A. Chodosovskaja, V. Aleksa, A. Kareiva, V. Balevičius, *Solid-state  $^1H$  and  $^{31}P$  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).

3. V. Klimavicius, L. Dagys, V. Balevicius, *Sub-Nano Scale Order and Spin Diffusion in Complex Solids through the Processing of Cross Polarization Kinetics*, The Journal of Physical Chemistry C, 120 (6), 3542–3549, (2016).

4. S. Kareiva, V. Klimavicius, A. Momot, J. Kausteklis, A. Prichodko, L. Dagys, F. Ivanauskas, S. Sakirzanovas, V. Balevicius, 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).

5. L. Dagys, V. Klimavicius, V. Balevicius, *Processing of CP MAS kinetics: Towards NMR crystallography for complex solids*, The Journal of Chemical Physics, 145, 114202, (2016).

6. K. Kristinaitytė, L. Dagys, J. Kausteklis, V. Klimavicius, I. Doroshenko, V. Pogorelov, N. R. Valevičienė, V. Balevicius, *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).

7. V. Klimavicius, L. Dagys, V. Chizik, V. Balevicius, *CP MAS Kinetics Study of Ionic Liquids Confined in Mesoporous Silica: Convergence of Non-Classical and Classical Spin Coupling Models*, Applied Magnetic Resonance, 48, 673-685, (2017).

8. V. Balevicius, L. Dagys, V. Klimavicius, *<sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy of dynamic structures in nano- and mesostructured hydroxyapatites*, Journal of Materials Sciences and Engineering, 4(3), 55, (2015). Conference Proceedings.

## **Kitos publikacijos**

1. V. Balevicius, Z. Gdaniec, V. Klimavicius, A. Marsalka, J. Plavec, *NMR monitoring of nonequilibrium aggregation in ionic solutions*, Chemical Physics Letters, 503, 235-238, (2011).

2. V. Aleksa, J. Kausteklis, V. Klimavicius, Z. Gdaniec, V. Balevicius, *2D Raman correlation and NMR spectroscopy study of liquid crystalline ionogel phase in ionic liquid/H<sub>2</sub>O mixtures: the states of water*, Journal of molecular structure, 993, 91-96, (2011).

3. V. Klimavicius, Z. Gdanec, J. Kausteklis, V. Aleksa, K. Aidas, V. Balevicius, *NMR and Raman spectroscopy monitoring of proton/deuteron exchange in ionic liquids forming hydrogen bond: a dual role of anions*, Journal Physical Chemistry B, 117, 10211-10220, (2013).
4. V. Klimavicius, Z. Gdanec, V. Balevicius, *Very short NMR relaxation times of anions in ionic liquids: New pulse sequence to eliminate the acoustic ringing*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 132, 879-883, (2014).
5. V. Klimavicius, V. Bacevicius, Z. Gdanec, V. Balevicius, *Pulsed-field gradient  $^1H$  NMR study of diffusion and self-aggregation of long-chain imidazolium-based ionic liquids*, Journal of Molecular Liquids, 210, 223-226, (2015).
6. L. Pavasaryte, A. Katelnikovas, V. Klimavicius, V. Balevicius, A. Krajnc, G. Mali, J. Plavec, A. Kareiva,  *$Eu^{3+}$  doped  $Y_{3-x}Nd_xAl_3O_{12}$  garnet: synthesis and structural investigation*, Physical Chemistry Chemical Physics, 19, 3729-3737, (2017).
7. L. Pavasarytė, A. Katelnikovas, V. Klimavicius, V. Balevicius, A. Momot, M. Van Bael, A. Hardy, A. Kareiva,  *$Eu^{3+}$  - doped  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$  garnets: synthesis and structural investigation*, New Journal of Chemistry, submitted



## *Resumé*

Calcium Phosphate (CaP) based complex innovative materials are of the big importance, as the biological solids such as bone, dentin enamel, etc. are based on nanometer sized CaP platelets or needles incorporated within biological fibrils. To date such compounds are finding their application in medicine and the demand of their characterization at nano- or meso- scale is booming in order to exploit them routinely. This dissertation was devoted for the analysis of novel sol-gel derived nano-structured Calcium Hydroxyapatites (CaHAp) by means of NMR spectroscopy.

The dissertation contains following chapters: Introduction which contains formal parts of the thesis; Overview, where the materials and possible experimental methods for their analysis are discussed; Methodology, where a brief introduction of used methods is given; Results, which is the main part of the work and consists of three chapters; Conclusions; Bibliography and Appendix. In the first Results chapter nano-structured and containing amorphous clustered phosphate phase (ACP) CaHAp were analysed by means of  $^1\text{H}$   $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectroscopy. It was shown that some differences in the morphology might be revealed using these techniques. The main finding is that different order of structural OH groups is accomplished by varying complexing agents during the aqueous sol-gel synthesis. Therefore  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy might be used as a probe to monitor target nano-structured CaHAp synthesis. In the next chapter the possibility of employing  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  CP kinetics for analysis nano-structured CaHAp was analysed. It was shown that the existing CP behaviour models should be modified, namely cut-off averaging Gaussian distribution or Radial function approaches should be used to describe dipolar coupling distribution, which enabled to describe CP behaviour within the whole observed dynamic range. What is more, an advanced method to perform angular averaging was deduced which reduced far range incoherent effects. As well the model robustness was analysed by introducing artificial noise and a tight convergence of the non-classical model to the classical one was deduced.

In the last Results chapter the sol-gel derived complex nano-structured CaHAp were studied by previously derived CP kinetics analysis methods. It was shown that fine structural details are resolved in the spatial distribution of protons surround  $^{31}\text{P}$  nuclei. Moreover, the proton spin diffusion process has revealed that the crystal lattices in the sol-gel derived CaHAp are proton impoverished compared to stoichiometric commercially available nano-structured CaHap.