

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
CHEMINĖS FIZIKOS INSTITUTAS

Rokas Lemežis

FOSFATINIŲ FUNKCINIŲ MEDŽIAGŲ KIETOJO-KŪNO BMR TYRIMAS

MAGISTRANTŪROS STUDIJŲ BAIGIAMASIS DARBAS

Cheminės fizikos studijų magistrantūros programa

Studentas	Rokas Lemežis
Leista ginti	2026-05-20
Darbo vadovas	dr. Vytautas Klimavičius
Recenzentas	dr. Laurynas Dagys
Instituto/Centro direktorius/atstovas	prof. Darius Abramavičius

Vilnius 2026

Turinys

1. Įvadas.....	3
2. Teorijos įvadas.....	5
2.1 Branduolių magnetinis rezonansas.....	5
2.2 Makroskopiniai parametrai apibūdinantys sukinių ansamblį.....	6
2.3 Sukinių sistemos tankio operatorius, užpildos ir koherencijos	7
2.4 Branduolių sužadimas ir relaksacija	9
2.5 Cheminis poslinkis.....	11
2.6 Sukimas magiškuoju kampu	12
2.7 Kvadrupolinė sąveika.....	12
2.8 „Czjzek“ modelis	15
2.9 2D BMR.....	16
2.9.1 1Q-2Q koherencijos BMR.....	16
2.9.2 MQMAS BMR	17
2.10 Impulsų sekos.....	18
3. Tiriamosios medžiagos ir naudojami metodai	21
3.1 Tiriamųjų medžiagų sintezė	21
3.2 Medžiagų charakterizavimas kietojo-kūno BMR metodu	21
3.3 Eksperimentinių duomenų modeliavimas	23
4. Rezultatai ir jų aptarimas.....	24
4.1 Kalcio chlorapatito ^{35,37} Cl BMR tyrimas	24
4.2 Cirkonio fosfatų BMR tyrimas	29
5. Pagrindiniai rezultatai ir išvados	35
Santrauka	41
Priedai.....	43

1. Įvadas

Kalcio ir cirkonio fosfatai – tai neorganiniai junginiai, kurių sudėtyje yra fosfato (PO_4^{3-}) jonų. Šie junginiai pasižymi plačiu pritaikymo diapazonu – nuo žemės ūkio [1, 2] ir farmacijos [3, 4] iki energetikos [5, 6] ir optikos [7, 8] sričių. Platus pritaikymo diapazonas yra dėl fosfatų galimybės formuoti amorfinės ir kristalines struktūras – nuo paprastų ortofosfatų iki sudėtingų polifosfatinių tinklų [9]. Priklausomai nuo formuojamos struktūros, skiriasi jų fizikinės ir cheminės savybės.

Kalcio haloofsfatai ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)) – tai neorganiniai junginiai, kurie savo kristaline struktūra primena kalcio hidroksiapatitą ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) – dažniausiai pasitaikantį junginį kietuosiuose bio-audiniuose [10]. Haloofsfatai, dėl cheminio ir terminio stabilumo, yra tinkamos medžiagos šviesos technologijose kaip struktūrinės matricos [11, 12]. Legiruojant haloofsfatų struktūrą retaisiais žemės metalais (lantanoidais), junginius galime panaudoti liuminescencinių medžiagų kūrimui ir vystymui, pavyzdžiui šviesos dioduose, fosforo dangų kūrime [13].

Cirkonio fosfatai (ZrP) – tai sluoksniuotos 2D kristalinės fosfatinės medžiagos, skirstomos į α -, γ - ir λ - polimorfus. Į ZrP tarpsluoksnius įterpus įvairius jonus, galime juos pritaikyti baterijose, super-kondensatoriuose, kaip kietuosius elektrolitus, katalizėje, atliekų valyme ir medicinoje kaip vaistų nešiklius [14, 15].

Siekiant taikyti minėtas medžiagas technologijose, būtina suprasti jų savybes molekuliname lygmenyje ir jas susieti su makroskopinėmis savybėmis. Tokių medžiagų morfologijai tirti yra naudojami SEM (skenuojanti elektronų mikroskopija) [16], TEM (transmisijos elektronų mikroskopija) [17] arba AFM (atominės jėgos mikroskopija) [18] metodai. Junginių sandarai ir sintezės kokybei nustatyti yra naudojami skirtingi eksperimentiniai metodai, tokie kaip XRD (Rentgeno spindulių difrakcija) [19], FTIR (Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija) [20], Ramano spektroskopija [21] ar kietojo-kūno BMR (branduolių magnetinis rezonansas) [22]. Dažniausiai junginių analizė yra atliekama naudojant jungtinius SEM ir XRD metodus, tačiau šių metodų ne visada pakanka išsamiam junginių charakterizavimui. Tokio tipo analizė padeda įvertinti dalelių formą bei dydį ir jas sudarančias kristalines struktūras, bet negalime tiksliai nustatyti priemaišų bei stebėti dinامينius procesus. Taip pat, XRD yra netinkamas metodas tirti medžiagas, kurios formuoja arba yra dalinai sudarytos iš amorfinių fazių. Papildomai taikant kietojo-kūno BMR spektroskopijos metodą galima gauti išsamesnės informacijos apie medžiagos struktūrą [23] ir vykstančius dinامينius procesus molekuliname lygmenyje [24]. Šis unikalus spektroskopinis metodas yra vertingas tuo, kad yra tinkamas charakterizuoti junginius formuojančias tiek kristalines, tiek amorfinės ar stiklo tipo struktūras [25], kas dažnai yra neįmanoma taikant kitus metodus.

Atsižvelgiant, kas paminėta aukščiau, suformuluojamas magistro studijų baigiamojo darbo tikslas – ištirti perspektyvius kalcio ir cirkonio fosfatus naudojant pažangius kietojo-kūno BMR spektroskopijos metodus. Tikslui pasiekti iškelti pagrindiniai darbo uždaviniai yra:

1. Užregistruoti kalcio chlorapatito junginių ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, ClAp) $^{35,37}\text{Cl}$ MAS ir plačiąjuosčius BMR spektrus skirtingose magnetiniuose laukuose, eksperimentinius duomenis aproksimuoti teorinėmis kreivėmis.
2. Patikrinti, ar $^{35,37}\text{Cl}$ kietojo kūno BMR eksperimentiniai metodai yra tinkami įvertinti ClAp junginių morfologiją.
3. Užregistruoti cirkonio fosfatų (ZrP), legiruočių NH_4^+ , K^+ ir Na^+ jonais, ^{31}P MAS ir 1Q-2Q BMR spektrus, atlikti spektrinį priskyrimą, nustatyti formuojamų polimorfų tipus.
4. Užregistruoti ZrP, legiruočių Na^+ jonais, ^{23}Na MAS ir MQMAS BMR spektrus, atlikti spektrinį priskyrimą.

2. Teorijos įvadas

2.1 Branduolių magnetinis rezonansas

Sukinys – elementariausias daleles apibūdinantis fundamentinis dydis, aprašantis dalelių savąjį judesio kiekio momentą. Sukiniai yra charakterizuojami sukininio kvantinio skaičiaus I parametru. Kvantinės dalelės, turinčios sukinį, pasižymi magnetiniu momentu, kuris sąveikauja su nuolatinio magnetiniu lauku B_0 . Šios sąveikos aprašymui įvedame kvantinės dalelės magnetinio momento vektoriaus $\vec{\mu}$ parametą:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}, \quad (2.1)$$

kur γ – dalelės giromagnetinis santykis. Sąveika tarp kvantinės dalelės magnetinio momento μ ir nuolatinio magnetinio lauko B_0 gali būti aprašoma naudojantis energijos lygmenų formalizmu. Tokiu atveju, lygmenų energijos yra nustatomos išsprendus stacionariąją Šriodingerio lygtį ir nustatant jos tikrines vertes:

$$\hat{H}^0 |n\rangle = E^0 |n\rangle, \quad (2.2)$$

kur $\hat{H}^0$ – sukinio Hamiltonianas, veikiant tik išoriniam magnetiniam laukui ($\hat{H}^0 = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}_0$). Kadangi sukinių energijos lygmenys yra kvantuoti, gauname diskrečias tikrinių energijų vertes. Pavyzdžiui, nagrinėjant branduolinius sukinius, kurių $I = \frac{1}{2}$, branduolinių energijos lygmenų energijos atitinka $E^0 = \pm \frac{1}{2} \gamma \hbar B^0$. Taip pat stebime, kad tarp sukininių energijos lygmenų atsiranda sukininių energijos lygmenų tarpas, kurio energija atitinka $\Delta E = \gamma \hbar B^0$. Akcentuojame, kad sukininių energijos lygmenų tarpo energija tiesiogiai priklauso nuo nuolatinio magnetinio lauko stiprio B_0 . Normaliomis sąlygomis, kai nuolatinio magnetinio lauko B_0 vertė yra artima nuliui ir spektruose nepasireiškia kitos sąveikos, sukininiai energijos lygmenys yra išsigimę n kartų, kur $n = 2I + 1$.

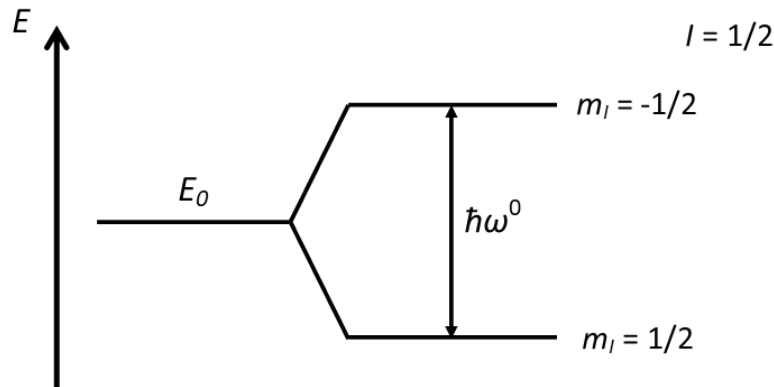
Pavienių sukinių sąveikai su nuolatinio magnetiniu lauku tirti, taip pat yra aktualu nagrinėti ir magnetinio momento vektoriaus $\vec{\mu}$ precesiją apie $\vec{B}_0$ vektorių. Šis reiškiny yra charakterizuojamas Larmoro precesijos dažniu, apibrėžiamu šia išraiška:

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0. \quad (2.3)$$

Stebime, kad Larmoro precesijos dažnis priklauso nuo nuolatinio magnetinio lauko stiprio branduolio cheminėje aplinkoje. Taip galime charakterizuoti eksperimentų metu stebimus branduolius priklausomai nuo to, kaip jų precesijos dažnis skiriasi lyginant su etalono precesijos dažniu (plačiau aprašyta 2.5 skyriuje). Taip pat, Larmoro precesijos dažnis yra tiesiogiai susijęs su sukininių energijos lygmenų tarpo energija:

$$\Delta E = \hbar \omega^0. \quad (2.4)$$

Taigi, nagrinėjant sukinius, kurių $I = \frac{1}{2}$, sukininiai energijos lygmenys galime išsivaizduoti pasinaudojus šia iliustracija:



2.1 pav. Branduoliniai energijos lygmenys išoriniame nuolatiniam magnetiniame lauke (Zėmano efektas). Pavaizduoti energijos lygmenys atitinka branduolius, kurių giromagnetinis santykis yra teigiamas.

Apibendrinant, skirtumas tarp branduolinių sukinių energijos lygmenų priklauso nuo kvantinių sukinių prigimties ir magnetinio lauko stiprio, kuris taip pat lemia ir magnetinio momento vektoriaus $\vec{\mu}$ precesijos spartą apie nuolatinio magnetinio lauko $\vec{B}_0$ vektorių [26].

2.2 Makroskopiniai parametrai apibūdinantys sukinių ansamblį

Eksperimento metu nagrinėjama sistema yra sudaryta iš sukinių ansamblio, todėl privalome naudoti sukinių ansamblį aprašančius dydžius, tokius kaip įmagnetėjimo vektorius, sukinių poliarizaciją ir branduolių magnetinę jūtą. Naudojantis klasikinės mechanikos aprašymu, laikydami, kad medžiaga yra sudaryta iš daug magnetinių dipolių, eksperimento metu netiesiogiai stebimas įmagnetėjimo vektorius yra apibrėžiamas kaip tūrio vienetą esančių branduolių suminis magnetinis momentas μ :

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i. \quad (2.5)$$

Veikiant nuolatiniam magnetiniam laukui B_0 , nukreiptam z ašies kryptimi, įmagnetėjimo vektoriaus kryptis taip pat bus lygiagreti z ašies kryptčiai ($\vec{\mu}$ vektoriaus x ir y dedamosios kompensuojasi). Įmagnetėjimo vektorius padeda nesunkiai vizualizuoti sukinių sistemos dinamiką, sistemą paveikus impulsų sekomis (plačiau apie impulsų sekas aprašyta 2.9 ir 2.10 skyriuose).

Sukinių sistemą taip pat galime aprašyti sukinių naudojant poliarizacijos parametru, kuris yra išreikštas šia formule:

$$P = \frac{N_2 - N_1}{N_1 + N_2}, \quad (2.6)$$

kur N_1 ir N_2 – sukininių energijos lygmenų užpildos. Sukinių poliarizacija leidžia įvertinti eksperimentų metu gaunamo signalo intensyvumą. Kai $P = 1$, laikome, kad sistema yra pilnai poliarizuota, nes visi sukiniai yra tame pačiame energijos lygmenyje ($N_1 = 0$). Tokiu atveju stebimo BMR signalo intensyvumas bus didžiausias. Tačiau, įprastu atveju sukinų poliarizacija bus artima nuliui, kadangi užpildų skirtumas tarp sukininių energijos būsenų yra labai mažas lyginant su sistemoje esančiu sukinų kiekiu. Apibendrinant, šis parametras padeda įvertinti, kokį signalo intensyvumą galime užregistruoti lyginant su didžiausiu galimu ir padeda teoriškai aprašyti įvairius poliarizacijos sustiprinimo mechanizmus.

Sukinių poliarizacijos parametro įvertinimui, privalome nustatyti sukininių energijos lygmenų užpildas. Pusiausvyros sąlygomis, sukininių energijos lygmenų užpildos yra pasiskirsčiusios pagal Bolcmano pasiskirstymą. Panagrinėkime sistemą, sudaryta iš dviejų sukininių energijos lygmenų ($I = \frac{1}{2}$):

$$N_{m_I=-\frac{1}{2}}/N_{m_I=\frac{1}{2}} = \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (2.7)$$

kur $N_{m_I=-\frac{1}{2}}$ ir $N_{m_I=\frac{1}{2}}$ – sukinų skaičius atitinkamai $m_I = -\frac{1}{2}$ ir $m_I = \frac{1}{2}$ energijos lygmenyse, ΔE – skirtumas tarp energijos lygmenų, o T – temperatūra. Ši išraiška padeda įvertinti, kaip energijos lygmenų užpildos ir stebimas BMR signalas priklauso nuo skirtumo tarp sukininių energijos lygmenų ir sistemos temperatūros. Pavyzdžiui atliekant eksperimentus aukštesniuose magnetiniuose laukuose, užpildų skirtumas ir tuo pačiu sukinų poliarizacija bei BMR signalo intensyvumas išaugs ($\Delta E \sim B_0$) [27]. Tačiau, nors ir sukinų poliarizacija išauga aukštesniuose magnetiniuose laukuose ir žemesnėse temperatūrose, tai nėra efektyviausias būdas sustiprinti BMR signalą. Praktikoje BMR signalo sustiprinimui yra naudojami kryžminės poliarizacijos ar hiperpoliarizacijos metodai.

2.3 Sukinių sistemos tankio operatorius, užpildos ir koherencijos

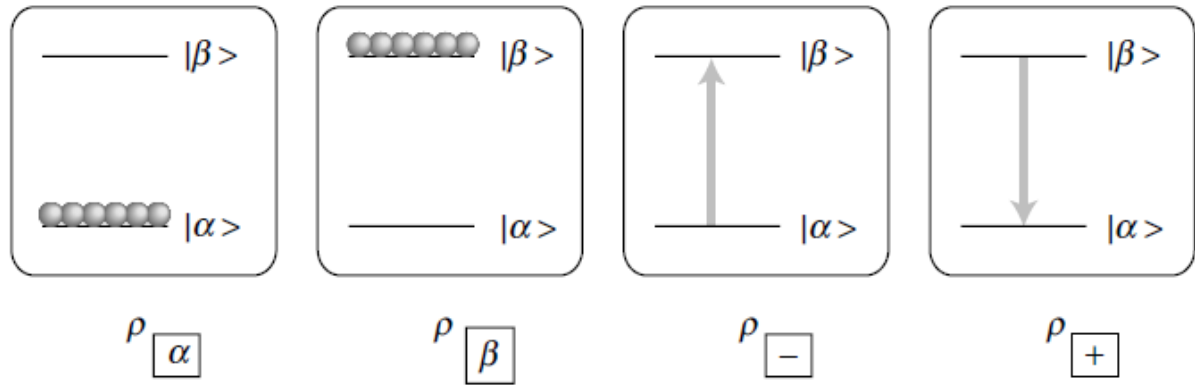
Norint aprašyti makroskopinius sukinų ansamblio efektus, nėra palanku nagrinėti pavienes kvantines būsenas, todėl įvedame sukinų tankio operatoriaus formalizmą. Panagrinėkime nesąveikaujančių sukinų sistemą, kurių branduolinis sukinys yra $I = 1/2$:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{\alpha\alpha} & \rho_{\alpha\beta} \\ \rho_{\beta\alpha} & \rho_{\beta\beta} \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

kur diagonalieji nariai $\rho_{\alpha\alpha}$ ir $\rho_{\beta\beta}$ aprašo α ir β kvantinių būsenų užpildas, o $\rho_{\alpha\beta}$ ir $\rho_{\beta\alpha}$ – koherencijas tarp jų. Sukinio tankio operatoriaus nariai taip pat gali būti išreikšti naudojant „dėžutės“ žymėjimą (angl. *Box notation*), kuris intuityviau aprašo matricos elementus:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{\alpha\alpha} & \rho_{\alpha\beta} \\ \rho_{\beta\alpha} & \rho_{\beta\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{\boxed{\alpha}} & \rho_{\boxed{+}} \\ \rho_{\boxed{-}} & \rho_{\boxed{\beta}} \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

Sukininio tankio operatoriaus matricos elementai tarpusavyje yra susiję. Kadangi diagonalūs matricos elementai atitinka sukininių kvantinių būsenų užpildas, jie yra normalizuoti, todėl $\rho_{\alpha\alpha} + \rho_{\beta\beta} = 1$. Taip pat, $\rho_{\alpha\alpha}$ ir $\rho_{\beta\beta}$ yra realūs ir teigiami sistemos parametrai. Nediagonalūs nariai yra tarpusavyje kompleksiskai konjuguoti, todėl $\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\beta\alpha}^*$. Užpildas ir koherencijas galime pavaizduoti vizualiai (2.2 paveikslėlis).



2.2 pav. Užpildų ir koherencijų vizualus atvaizdavimas [26]. $\rho_{\alpha\alpha}$ ir $\rho_{\beta\beta}$ paveikslėlio segmentai vaizduoja atitinkamai $\rho_{\alpha\alpha}$ ir $\rho_{\beta\beta}$ energijos lygmenų užpildas, o $\rho_{\alpha\beta}$ ir $\rho_{\beta\alpha}$ – koherencijas tarp jų.

Eksperimento metu BMR signalas yra sukuriamas dėl $\rho_{\alpha\beta}$ kvantinės koherencijos. Panagrinėkime skirtingas kvantinių sistemų būsenas ir jas atitinkančias užpildų ir koherencijų vertes. Sistemai esant pusiausvyros būsenoje, kvantinių koherencijų vertės yra $\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\beta\alpha} = 0$, todėl BMR signalo nestebime. Dėl šios priežasties BMR eksperimento yra naudojamos impulsų sekos, kurios sistemą išveda iš pusiausvyros padėties ir sukuria eksperimento metu stebimą $\rho_{\alpha\beta}$ kvantinę koherenciją. Tiriant sistemą esant $T = 0$ K temperatūrai, $\rho_{\alpha\alpha} = 1$, o $\rho_{\beta\beta} = 0$. Išvedus tokią sistemą iš pusiausvyros būsenos, stebėsime didžiausią įmanomą $\rho_{\alpha\beta}$ kvantinės koherencijos vertę ir tuo pačiu – didžiausią įmanomą BMR signalą. Aukštose temperatūrose $\rho_{\alpha\alpha} - \rho_{\beta\beta} \ll 1$. Išvedus tokio tipo sistemą iš pusiausvyros padėties, bus stebimas silpnas BMR signalas, apie kurį, naudojant energijos lygmenų formalizmą, plačiau yra aprašyta 2.2 skyriuje. Daugiau apie sistemos sužadimą, relaksaciją ir impulsų sekas aprašyta 2.4 ir 2.10 skyriuose.

Tiriant dviejų sukinių sistemą, kurių kvantinis skaičius $I = 1/2$, sukinio tankio matrica yra išreiškiama šiuo pavidalu:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{\alpha\alpha} & \rho_{\alpha+} & \rho_{+\alpha} & \rho_{++} \\ \rho_{\alpha-} & \rho_{\alpha\beta} & \rho_{+\beta} & \rho_{+-} \\ \rho_{-\alpha} & \rho_{-\beta} & \rho_{\beta\alpha} & \rho_{\beta+} \\ \rho_{--} & \rho_{-+} & \rho_{\beta-} & \rho_{\beta\beta} \end{pmatrix}, \quad (2.10)$$

kur diagonalieji nariai aprašo sąveikaujančių sukinių kvantinių būsenų užpildas, o nediagonalieji – koherencijas tarp jų. Eksperimento metu stebėsime tik -1Q (-1 kvantines) koherencijas, kurios atitinka $\rho_{\alpha-}$, $\rho_{-\alpha}$, $\rho_{-\beta}$ ir $\rho_{\beta-}$ matricos elementus, tačiau išmaniai valdant sukinių dinamiką, galime netiesiogiai stebėti ir $\rho_{\alpha\alpha}$ 2Q koherenciją, apie kurios pritaikymą plačiau aprašyta 2.9 skyriuje.

Kvadrupolinių branduolių ($I > 1/2$) aprašymui, naudosime ketvirtos eilės sukinių tankio operatoriaus matricą. Pavyzdžiui tiriant branduolius, kurių sukiniai yra $I = 3/2$, sukinio tankio operatoriaus matrica atrodys taip:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{|+3/2\rangle} & \rho_{+1+2} & \rho_{+2+2} & \rho_{+3_0} \\ \rho_{-1-2} & \rho_{|+1/2\rangle} & \rho_{+1_0} & \rho_{2-2} \\ \rho_{-2-2} & \rho_{-1_0} & \rho_{|-1/2\rangle} & \rho_{+1-2} \\ \rho_{-3_0} & \rho_{-2+2} & \rho_{-1+2} & \rho_{|-3/2\rangle} \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

Stebime, kad 2.11 formulėje pavaizduotas sukinio tankio operatorius yra sudarytas iš keturių diagonalųjų elementų, kurie atitinka sukinių kvantinių būsenų užpildas, ir nediagonalųjų elementų, kurie atitinka skirtingo laipsnio koherencijas. Kaip ir ankščiau minėjome, eksperimento metu stebime tik -1Q koherencijas, tačiau išmaniai valdant sukinių dinamiką, galime konvertuoti aukštesnės eilės koherencijas į -1Q koherenciją [26]. Daugiau apie aukštesnės eilės koherencijos pritaikymą aprašyta 2.9 skyriuje.

2.4 Branduolių sužadinimas ir relaksacija

Branduolių magnetinio rezonanso eksperimento metu, sistema yra sužadinama radijo dažnio kintamo magnetinio lauko impulsais, tenkinančius rezonanso sąlygą, t. y. atitinkančius energijos lygmenų tarpo energiją. Spektrinio žadinimo diapazonas priklauso nuo impulso trukmės (2.12 formulė) ir įprastai yra kilohercų eilės, o skirtingų branduolių precesijos dažniai tarpusavyje skiriasi megahercų eilėmis. 9,4 T magnetiniame lauke ^1H branduolių precesijos dažnis $\omega_0 \approx 2\pi \cdot 400 \text{ MHz}$, $^{13}\text{C} - 2\pi \cdot 100,577 \text{ MHz}$, o $^{31}\text{P} - 2\pi \cdot 161,976 \text{ MHz}$. Tai reiškia, kad BMR sistemos žadinimas yra selektyvus ir vienu metu galime žadinti tik vieno tipo branduolius.

$$RF = \frac{1}{4 \cdot \tau}, \quad (2.12)$$

kur τ – žadinančio impulso trukmė. Kietojo kūno BMR eksperimentuose sistemos sužadinimas dažniausiai yra atliekamas naudojant $\pi/2$ laipsnių impulsus, o aukštos skyros skysčių BMR, kur relaksacijos trukmės yra labai sparčios, yra naudojami ir trumpesni, pavyzdžiui $\pi/6$ laipsnių impulsai.

Sužadinus sukinius stebėsime relaksacijos procesus. Sukinių relaksaciją yra skirstoma į sukinio-sukinio relaksaciją, charakterizuojama T_2 relaksacijos trukme ir sukinio-gardelės relaksaciją,

charakterizuojama T_1 relaksacijos trukme. Šių relaksacijos procesų aprašymui galime remtis klasikinės mechanikos principais, kurie yra aprašomi Blocho lygtimis, arba kvantinės mechanikos principais, nagrinėjant sukinių tankių operatorius ir jų priklausomybes nuo laiko. Šiame darbe relaksaciją aprašysime naudojant kvantinės mechanikos aprašymą.

Sukinio-sukinio relaksacija aprašo kvantinių koherencijų kitimą laike. Naudojantis kvantinės mechanikos aprašymu, sužadintos sukinių sistemos kvantinių koherencijų kitimas laike yra aprašomas šiomis išraiškomis:

$$\rho_{\square}(\tau) = \rho_{\square}(0) \exp\{(i\omega_0 - \lambda)\tau\}, \quad (2.13)$$

$$\rho_{\square}(\tau) = \rho_{\square}(0) \exp\{(-i\omega_0 - \lambda)\tau\}, \quad (2.14)$$

kur $\lambda = \frac{1}{T_2}$, o ω_0 – Larmoro precesijos dažnis, o $\rho_{\square}$ ir $\rho_{\square}$ – kvantinės koherencijos skirtingais laiko tarpais τ po sistemos sužadinimo. Ši relaksacija pasireiškia dėl sukinių tarpusavio sąveikos – dėl sukinių kuriamo lokalaus magnetinio lauko, sukiniai sąveikauja tarpusavyje, taip jiems relaksuojant tarpusavyje. T_2 relaksacijos trukmė taip pat apibūdina ir eksperimentų metu stebimos spektrinės juostos plotį. Pavyzdžiui, Lorencio pasiskirstymą atitinkančių spektrinių juostų pusplotis atitiks $2/T_2$. Verta paminėti, kad kietojo-kūno BMR eksperimentuose T_2 relaksacijos trukmė yra daug trumpesnė nei T_1 relaksacijos trukmė [28]. Dėl šios priežasties kietojo-kūno BMR eksperimentuose stebimos spektrinės juostos yra daug platesnės nei skysčių BMR eksperimentuose.

Sukinio-gardelės relaksacija charakterizuoja sukinių užpildų kitimą link pusiausvyros būsenos. Naudojant sukinių tankio formalizmą, nagrinėjant $I = 1/2$ sukinius, šis relaksacijos procesas gali būti aprašytas šiomis išraiškomis:

$$\rho_{\square}(\tau) = \left(\rho_{\square}(0) - \rho_{\square}^{eq}\right) e^{-\tau/T_1} + \rho_{\square}^{eq}, \quad (2.15)$$

$$\rho_{\square}(\tau) = \left(\rho_{\square}(0) - \rho_{\square}^{eq}\right) e^{-\tau/T_1} + \rho_{\square}^{eq}, \quad (2.16)$$

kur $\rho_{\square}^{eq}$ ir $\rho_{\square}^{eq}$ atitinka sukinių sistemos pusiausvyros padėties kvantinių koherencijų vertes, T_1 – sukinio-gardelės relaksacijos trukmė, o $\rho_{\square}$ ir $\rho_{\square}$ – sukinių sistemos energijos lygmenų užpildos vertės skirtingais laiko momentais τ . Šios formulės aprašo pusiausvyros energijos lygmenų užpildų grįžimą link pusiausvyros padėties, dėl sukinių sąveikos su gardele. Relaksacijos procesą charakterizuojanti T_1 trukmė aprašo laiko tarpą per kurį sukinių poliarizaciją susilpnėja 2,72 karto. Šis parametras susijęs su impulsų sekos kartojimo periodu atliekant BMR eksperimentus. Laikome, kad tiriamoji sistema pilnai relaksavusi per $5T_1$ trukmę, kai atsistato 99% sukinių įmagnetėjimo į pusiausvyros padėtį. Tada, kito sistemos žadinimo metu stebėsime didžiausią galimą BMR signalą.

2.5 Cheminis poslinkis

Branduolio aplinkoje esantis magnetinis laukas B_v visada yra mažesnis nei išorinis magnetinis laukas B_0 . Taip atsitinka, nes krūvininkų judėjimas (elektronų) indukuoja magnetinį lauką, kuris ekranuoja išorinį magnetinį lauką. Magnetinis laukas branduolio aplinkoje B_v ir išorinis magnetinis laukas B_0 gali būti susietas šiuo sąryšiu:

$$B_v = B_0(1 - \sigma), \quad (2.17)$$

kur σ – branduolių ekranavimo konstanta. Ekranavimo konstantos vertė priklauso nuo branduolio cheminės aplinkos, temperatūros ir kitų elektronų pasiskirstymą aprašančių parametrų. 2.1 skyriuje aprašytas sąryšis tarp branduolinių sukinių energijų tarpo vertės priklausomybės ir Larmoro precesijos dažnio, kuris yra tiesiogiai proporcingas magnetinio lauko stiprio vertei branduolio aplinkoje. Taigi, energijos lygmenų tarpo energija priklausys ne tik nuo tiriamojo branduolio, bet ir nuo tiriamosios cheminės aplinkos. Taip galime charakterizuoti skirtingus cheminius junginius.

Užregistruotas BMR signalo dažnis ω_0 priklausys nuo išorinio magnetinio lauko B_0 vertės. Tai reiškia, kad užregistravus BMR spektrus skirtinguose magnetiniuose laukuose bus gauti skirtingi spektrai. Dėl šios priežasties yra įvedamas cheminio poslinkio parametras, kuris yra apibūdinamas kaip santykinis dažnis, lygus dažnio skirtumui tarp spektrinės juostos ir etalono (pvz.: NaCl, TMS ir kt.), padalintam iš rezonansinio spektrometro dažnio:

$$\delta = \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \cdot 10^6, \quad (2.18)$$

kur $\Delta\omega$ – kampinio dažnio skirtumas tarp registruojamo BMR signalo ir etalono, o ω_0 – spektrometro kampinis dažnis. Cheminis poslinkis yra išreiškiamas milijoninėmis dalimis (m. d., angl. ppm).

Bendruoju atveju branduolių ekranavimo konstanta ir atitinkamai cheminis poslinkis pasirinktoje koordinatinių sistemoje yra aprašomi tenzoriaumi (2.19). Tai reiškia, kad išorinio magnetinio lauko ekranavimas priklauso ne tik nuo cheminės aplinkos, bet ir nuo molekulės orientacijos magnetiniame lauke.

$$\delta = \begin{bmatrix} \delta_{xx} & \delta_{xy} & \delta_{xz} \\ \delta_{yx} & \delta_{yy} & \delta_{yz} \\ \delta_{zx} & \delta_{zy} & \delta_{zz} \end{bmatrix}. \quad (2.19)$$

Kietuosiuose kūnuose molekulinis judėjimas yra apribotas. Dėl šios priežasties kietojo-kūno BMR spektruose stebimos spektrinės juostos bus sudarytos iš visų orientacijų kristalitų BMR spektrų, persiklojusių tarpusavyje (stebimos spektrinės juostos yra paveiktos cheminio poslinkio anizotropijos). Tačiau, skysčių BMR spektruose, kur molekulinis judėjimas yra neapribotas, stebėsime tik vieną spektrinę juostą ties izotropinio cheminio poslinkio verte, apibūdinama šia išraiška:

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3} \cdot (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}). \quad (2.20)$$

2.6 Sukimas magiškuoju kampu

Kietuosiuose kūnuose stebime anizotropines sąveikas, dėl kurių spektrinės juostos išplinta. Pagal sąveikos pobūdį, jos yra skirstomos į:

1. cheminio poslinkio anizotropija – cheminis poslinkis priklauso nuo molekulės, kristalo ar kristalito padėties su nuolatinio magnetiniu lauku, dėl ko spektrinės juostos išplatėja nehomogeniškai (plačiau aprašyta 2.5 skyriuje);
2. dipolinė sąveika – magnetiniame lauke vieno branduolio indukuotas magnetinis laukas sąveikauja su kitu magnetiniu dipoliu, dėl kurios spektrinės juostos išplatėja homogeniškai. Ši sąveika, pagal sąveikaujančių branduolių tipą, yra skirstoma į homobranduolinę ir heterobranduolinę;
3. pirmos ir antros eilės kvadrupolinė sąveika – branduolių kvadrupolinis momentas sąveikauja su elektrinio lauko gradientu, dėl kurios spektrinės juostos išplatėja nehomogeniškai. Sąveika pasireiškia branduoliams, kurių sukininis kvantinis skaičius $I > 1/2$.

Dėl kietuosiuose kūnuose pasireiškiančių sąveikų, eksperimentiškai stebimos spektrinės juostos yra plačios ir dažnai persikloja tarpusavyje, kas apsunkina eksperimentinių duomenų analizę. Cheminio poslinkio anizotropijos, dipolinės sąveikos ir pirmos eilės kvadrupolinės sąveikos Hamiltonianas turi šią kampinę priklausomybę – $3 \cos^2 \theta - 1$, kur θ – kampas tarp nagrinėjamos sąveikos vektoriaus ir nuolatinio magnetinio lauko. Vadinasi, ties $54,74^\circ$ šie Hamiltonianai dingsta, kuo yra paremta sukimo magiškuoju kampu (MAS) metodas. Šio metodo principas – sukant bandinius magiškuoju kampu (dažniausiai $\theta = 54,74^\circ$ kampu su nuolatinio magnetiniu lauku) galime dalinai arba pilnai suvidurkinti bandiniuose pasireiškiančias sąveikas [29].

2.7 Kvadrupolinė sąveika

Kvadrupolinė sąveika apibūdina branduolio kvadrupolinio momento sąveika su išoriniu elektrinio lauko gradientu ir pasireiškia branduoliams, kurių sukinio kvantinis skaičius $I > \frac{1}{2}$. Branduolio kvadrupolinis momentas yra nenulinis tada, kai krūvio pasiskirstymas branduolyje yra nesimetrinis. Tokiu atveju branduolių negalime laikyti taškiniais krūviais ir elektrinio lauko gradientas branduolio aplinkoje yra aprašomas tenzoriumi (2.21 formulė) [30].

$$V = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix}. \quad (2.21)$$

Elektrinio lauko gradiento (angl. *Electric field gradient* arba EFG) tenzorius yra simetriškas ir neturi pėdsako (diagonalių elementų suma yra lygi nuliui). EFG tenzorius taip pat turi kampinę priklausomybę, priklausančia nuo pasirinktos koordinatinių sistemos. Aprašant EFG tenzorių galime pasirinkti tokią koordinatinių sistemą, kurioje elektrinio lauko gradiento tenzorius bus diagonali matrica. Tokia koordinatinių sistema yra vadinama principine koordinatinių sistema (angl. *Principal axis system* arba PAS):

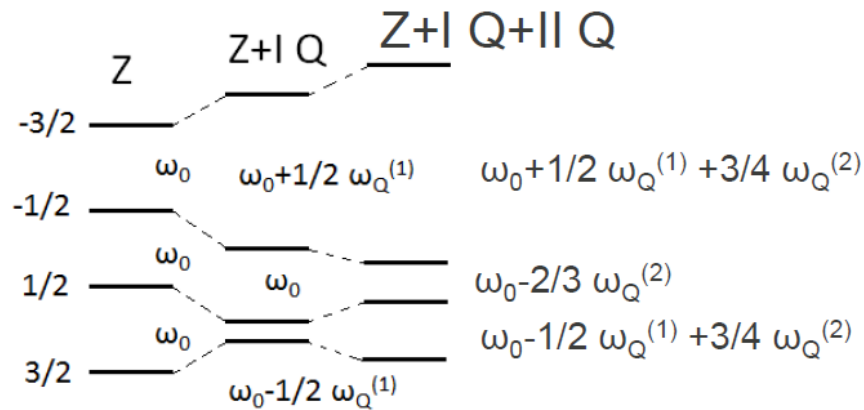
$$V^{PAS} = \begin{bmatrix} V_{11} & 0 & 0 \\ 0 & V_{22} & 0 \\ 0 & 0 & V_{33} \end{bmatrix}, \quad (2.22)$$

kur $|V_{11}| \leq |V_{22}| \leq |V_{33}|$. PAS atvaizduoti EFG tenzorius elementai gali būti naudojami apibrėžiant kvadrupolinius branduolius charakterizuojančius parametrus – kvadrupolinės sąveikos konstantą C_Q ir asimetrijos parametą η_Q :

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{\hbar} = \frac{e Q \cdot V_{33}}{\hbar}, \quad (2.23)$$

$$\eta_Q = \frac{V_{11} - V_{22}}{V_{33}}, \quad (2.24)$$

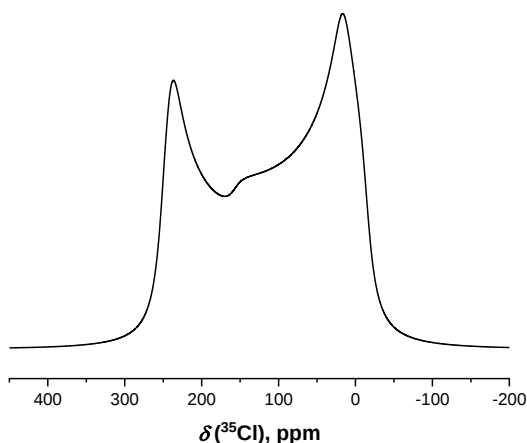
kur eq – elektrinio lauko gradientas branduolio aplinkoje, Q – branduolio kvadrupolinis momentas. Kvadrupolinės sąveikos konstanta C_Q aprašo kvadrupolinės sąveikos stiprumą, o asimetrijos parametras η_Q – elektrinio lauko gradiento nuokrypį nuo ašinės simetrijos ašies.



2.3 pav. Energijos lygmenų suskilimas ($I = 3/2$), pasireiškiant Zėmano efektui, pirmos ir antros eilės kvadrupolinei sąveikai [31, 32].

Kvadrupolinė sąveika taip pat pakeičia branduolinių sukinių energijos tarpų energijas (2.3 paveikslėlis). Nagrinėjant branduolinius sukinius, kurių sukininiai kvantiniai skaičiai yra trupmeniniai skaičiai ($I = 3/2, 5/2, 7/2$ ir t.t.), kvantiniai šuoliai yra skirstomi į centrinius, tarp kvantinių būsenų $m_Z = 1/2$ ir $m_Z = -1/2$, ir satelitinius. Centrinio šuolio energija nepriklauso nuo pirmos eilės kvadrupolinės sąveikos. Tai reiškia, kad kietojo-kūno plačiajuosčiuose BMR spektruose

centrinį šuolį atitinkanti spektrinė juosta, veikiant Zėmano efektui ir pirmos eilės kvadrupolinei sąveikai bus tokios pačios formos kaip ir veikiant tik Zėmano efektui. Priklausomai nuo kvadrupolinės sąveikos stiprumo, mums gali tekti nagrinėti ne tik pirmos eilės, bet ir antros eilės kvadrupolinę sąveiką. Dėl antros eilės kvadrupolinės sąveikos, centrinio kvantinio šuolio energija sumažėja. Tai reiškia, kad veikiant Zėmano efektui bei pirmos ir antros eilės kvadrupolinei sąveikai, centrinį šuolį atitinkanti spektrinė juosta bus iškraipyta ir bus stebimos kvadrupolinės sąveikos spektrinės juostos (kvadrupolinės sąveikos spektrinės juostos, sukant bandinius magiškuoju kampu pavaizduotos 2.4 paveikslėlyje). Kai kvadrupolinė sąveika yra stipri, satelitinių spektrinių juostų įprastai nestebime dėl daug didesnio juostų pločio lyginant su žadinimo pločiu. Nors satelitinių spektrinių juostų nestebėsime, pagrindinę informaciją apie branduolių chemines aplinkas gausime nagrinėjant tik centrinį šuolį atitinkančias spektrines juostas.



2.4 pav. Miltelių pavidalo bandinių kvadrupolinių branduolių kietojo-kūno BMR spektruose stebimos kvadrupolinės sąveikos spektrinės juostos ($\delta_{iso} = 157$ ppm, $C_Q = 1,7$ MHz ir $\eta_Q = 0,1$).

Skysčiuose, kur molekulinis judėjimas yra neapribotas, elektrinio lauko gradientas yra suvidurkinamas – eksperimento metu stebėsime Lorencio kreives (kvadrupolinė sąveika skysčių BMR eksperimentuose lemia tik T_1 ir T_2 relaksacijos trukmes). Atliekant kietojo-kūno BMR eksperimentą bandiniams, kurie yra miltelių pavidalo, kur EFG tenzorius ir kvadrupolinė sąveika turi kampinę priklausomybę, stebimos spektrinės juostos bus sudarytos iš visų orientacijų kristalitų BMR spektrų, persiklojusių tarpusavyje (2.4 paveikslėlis). Kvadrupolinės sąveikos juostų plotis ir forma bus nulemta atitinkamai kvadrupolinės sąveikos konstantos C_Q ir asimetrijos parametro η_Q .

Eksperimentinių kvadrupolinės sąveikos paveiktų spektrinių juostų analizei yra atliekamas eksperimentinių duomenų aproksimavimas. Praktikoje yra naudojamos įvairios modeliavimo programos kaip *Dmfit* [33], *SIMPSON* [34], *MRSimulator* [35] ir kitos, kurių tikslas – naudojant teorines kreives aproksimuoti eksperimentinius duomenis, atlikti kontūrų atskyrimą, bei nustatyti spektrinių juostų parametrus (δ_{iso} , C_Q , η_Q ir kiti). Gauti parametrai suteikia informacijos apie

tiriamųjų branduolių aplinką. Kartu su MQMAS BMR, kuris plačiau aprašytas 2.9.2 skyriuje, galime charakterizuoti kvadrupolinės sąveikos spektrines juostas.

2.8 „Czjzek“ modelis

Kristalinė gardelė pasižymi tolimąja tvarka – atomai kristalinėje gardelėje pasižymi identiška chemine aplinka. Tiriant kvadrupolinius branduolius miltelių pavidalo bandinio, BMR spektruose stebėsime anksčiau aprašytas kvadrupolinės sąveikos spektrines juostas. Nagrinėjant amorfinės arba stiklo tipo medžiagas, kur tolimoji tvarka neegzistuoja, branduolių cheminė aplinka skirsis ir kvadrupolinių branduolių BMR spektruose kvadrupolinės sąveikos spektrinių juostų nestebėsime – jos bus iškraipytos. Kadangi skirtingos kvadrupolinių branduolių cheminės aplinkos suformuoja skirtingos formos kvadrupolinės sąveikos spektrines juostas, amorfinių medžiagų BMR spektrus galime įsivaizduoti kaip daugelio kvadrupolinės sąveikos spektrinių juostų persiklojimą. Įprastai amorfinių bandinių BMR eksperimentuose stebėsime spektrines juostas atitinkančias normalųjį pasiskirstymą, tačiau tiriant junginius su daline tvarka (pasireiškia artimoji tvarka, o tolimoji – nepasireiškia), pavyzdžiui stiklo tipo junginius, spektrinės juostos nukrypsta nuo normaliojo pasiskirstymo.

Kvadrupolinių branduolių amorfinių ir stiklo tipo junginių BMR spektrų aproksimavimui yra sukurtas „Czjzek“ modelis [36]. Šio modelio aprašymas remiasi šiomis pagrindinėmis prielaidomis:

1. Amorfinė medžiaga vidutiniškai yra izotropinė (statistinis struktūros rotacinis invariantiškumas);
2. Elektrinio lauko gradientas tenkina centrinę ribinę teoremą – turint pakankamą kiekį atsitiktinių dydžių, jų vidurkių pasiskirstymas atitiks normalųjį pasiskirstymą, nors ir pats atsitiktinis dydis šio pasiskirstymo neatitiks.

Elektrinio lauko gradientą galime užrašyti per penkis nepriklausomus kintamuosius:

$$V = \begin{bmatrix} -U_1 + U_5\sqrt{3} & U_4\sqrt{3} & U_2\sqrt{3} \\ U_4\sqrt{3} & -U_1 - U_5\sqrt{3} & U_3\sqrt{3} \\ U_2\sqrt{3} & U_3\sqrt{3} & 2U_1 \end{bmatrix}, \quad (2.25)$$

kur $\mathbf{U} = (U_1, U_2, U_3, U_4, U_5)$ yra vadinamas elektrinio lauko gradiento vektoriumi. Tada, pasinaudojus antra „Czjzek“ modelio prielaida, laikome, kad elektrinio lauko gradiento vektorius atitiks normalųjį pasiskirstymą:

$$p_C(U_C) = \frac{1}{(2\pi\sigma_C)^5} \exp\left(-\frac{\sum_{k=1}^5 U_{Ck}^2}{2\sigma_C^2}\right), \quad (2.26)$$

kur $p_c(U_c)$ – elektrinio lauko gradiento vektoriaus tikimybių tankio pasiskirstymo funkcija, σ_c – „Czjzek“ triukšmas. Taip galime EFG tenzorių aprašyti naudojant vieną σ_c parametą. Šiuo parametru taip pat galime susieti kvadrupolinę sąveiką aprašančius parametrus, t. y. kvadrupolinės sąveikos konstantą C_Q ir asimetrijos parametą η_Q . Kvadrupolinės sąveikos konstantą, išreiškus per V_{33} (2.23 formulė), ir asimetrijos parametą η_Q susiejame su dvimate pasiskirstymo funkcija:

$$f_c(V_{33}, \eta) = \eta \left(1 - \frac{\eta^2}{9}\right) \frac{V_{33}^4}{32\sigma_c^5} \cdot \exp\left(-\frac{V_{33}^2}{8\sigma_c^2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)\right). \quad (2.27)$$

Taigi, naudojant „Czjzek“ modelį galime charakterizuoti stiklo tipo medžiagas naudojant du kintamuosius, t. y. izotropinį cheminį poslinkį δ_{iso} ir „Czjzek“ triukšmą σ_c . Priklausomai nuo „Czjzek“ triukšmo parametro, pasinaudojus 2.27 formule, galime įvertinti C_Q ir η_Q parametų pasiskirstymą.

2.9 2D BMR

Vienas iš branduolių magnetinio rezonanso privalumų – naudojant specializuotas impulsų sekas, galime gauti 2D BMR signalus ir nustatyti norimus sistemos parametrus. Tai – 2D branduolių magnetinis rezonansas (2D BMR). 2D BMR impulsų sekų yra daug. Jos gali suteikti informacijos apie tarpusavyje sąveikaujančius branduolius (COSY [37], HSQC [38], HMBC [39] ir kitos impulsų sekos), difuzijos procesus (DOSY [40] impulsų seka) ir kitus reiškinius.

Kietojo-kūno BMR eksperimentų metu, sukant bandinius magiškuoju kampu, spektrų interpretacija yra lengvesnė, tačiau yra prarandama informacija apie tarpbranduolines sąveikas. Ši informacija ne visada yra aktuali, tačiau jos nagrinėjimas gali suteikti informacijos apie spektrinių juostų prigimtį. Šią sąveiką galime atkurti, bandinius sukant magiškuoju kampu, užregistruojant kelis spektrus, keičiant eksperimento parametrus ir rezultatus atvaizdavus 2D spektrų pavidalu.

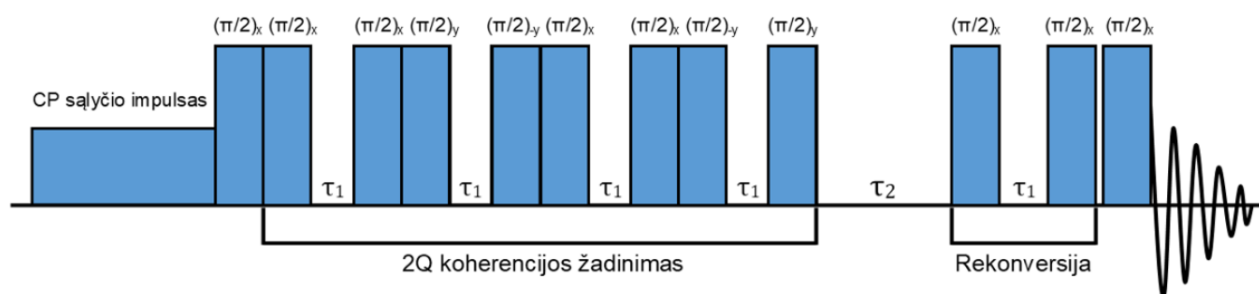
Šiame darbe buvo atliekami 1Q-2Q koherencijos [41, 42] ir MQMAS [41] 2D BMR eksperimentai, suteikiantys informacijos apie tarpbranduolines sąveikas ir kvadrupolinius spektrus.

2.9.1 1Q-2Q koherencijos BMR

Kietojo-kūno BMR eksperimentuose, dipolinės sąveikos paveiktos spektrinės juostos išplatėja nehomogeniškai ir dažnai persikloja tarpusavyje, kas apsunkina spektrų interpretavimą. Ši problema yra išsprendžiama sukant bandinius magiškuoju kampu – dipolinė ir kitos sąveikos yra suvidurkinamos. Tačiau, suvidurkinus dipolinę sąveiką yra prarandama informacija apie sąveikaujančius branduolius. Egzistuoja impulsų sekos, kurios net sukant magiškuoju kampu leidžia šią sąveiką atkurti. Tai 1Q-2Q koherencijos BMR metodas. Metodo principas – 2Q koherencijos

indukavimas ir jos rekonversija į eksperimentų metu stebima 1Q koherencija. 2Q koherencija suteikia informacijos apie tarpbranduolinę sąveiką (sukinio tankio operatorius yra pateiktas 2.11 formulėje).

1Q-2Q BMR eksperimentas yra realizuojamas DRAMA, BABA, HORROR, MELODRAMA, C7 ir kitomis impulsų sekomis. Šiame tyrime buvo naudota modifikuota BABA (angl. *back-to-back*) impulsų seka, kurios pagrindiniai intervalai yra sistemos sužadinimas - 2Q koherencijos sužadinimas - 2Q koherencijos evoliucija - 2Q koherencijos rekonversija į 1Q arba 0Q koherenciją - $\pi/2$ arba π impulsas - LIG (Laisvasis indukcijos gesimas) signalo registravimas (2.5 paveikslėlis) [42]. Sistemos sužadinimui buvo naudojamas kryžminės poliarizacijos metodas, kurio metu yra įvykdoma poliarizacijos pernaša tarp ^1H ir tiriamųjų branduolių [43]. 2Q koherencijos sužadinimui yra naudojamos kelios $\pi/2$ impulsų poros, atskiriamos uždelsimais, sinchronizuotais su rotoriaus apsisukimo periodu. Per du rotoriaus apsisukimo periodus yra sukuriama situacija, kuri yra aprašoma Hamiltonianu, sudarytu iš tarpbranduolinės dipolinės sąveikos ir cheminio poslinkio narių. Kadangi cheminio poslinkio Hamiltonianas papildomos informacijos nesuteikia, impulsų seka yra kartojama kelis kartus, naudojant skirtingų fazių impulsus. Tokiu atveju cheminio poslinkio dalis išnyksta ir stebime tik tarpbranduolinės dipolinės sąveikos Hamiltonianą.



2.5 pav. „Babacp2“ impulsų seka.

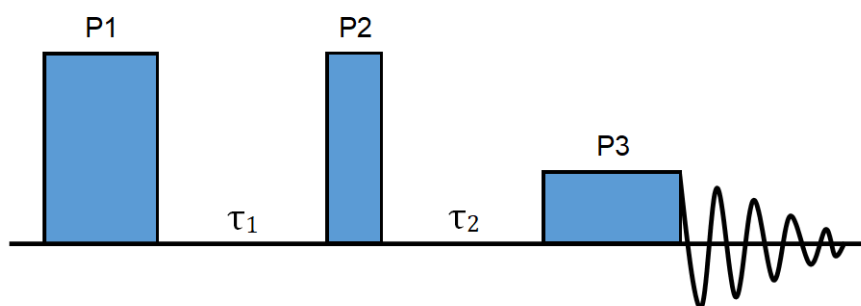
Sužadinus 2Q koherenciją, leidžiame jai evoliucionuoti. Eksperimento metu ši evoliucijos trukmė yra keičiama norint gauti 2Q tarpbranduolinės dipolinės sąveikos Hamiltoniano laikinę evoliuciją. Tada, pasinaudojus rekonversijos impulsais, 2Q koherencija yra konvertuojama į 0Q koherenciją, kuri galiausiai, įprastais π arba $\pi/2$ impulsais yra konvertuojama į eksperimento metu stebima -1Q koherenciją. Įvykdžius impulsų seką su keliomis 2Q evoliucijos τ_2 uždelsimo trukmėmis, atliekame 2D Furje transformaciją ir gauname 2D BMR spektrą.

2.9.2 MQMAS BMR

Ankstesniuose skyriuose yra aprašyta apie kietojo-kūno BMR spektruose stebima kvadrupolinę sąveiką, dėl kurios spektrinės juostos išplatėja. Dėl šios priežasties spektrinės juostos tarpusavyje persikloja ir jų atskyrimas sudėtingėja. Vienas iš šios problemos sprendimų – eksperimentus atlikti aukštesniuose magnetiniuose laukuose, nes antros eilės kvadrupolinė sąveika yra atvirkščiai

proporcinga magnetinio lauko stipriui, tačiau tai ne visada padeda arba yra įmanoma. Kitas būdas – atlikti 2D MQMAS (angl. *Multiple quantum coherence magic angle spinning*) BMR eksperimentus. MQMAS metodo principas – medžiagoje indukuoti aukštesnės eilės koherenciją, kuri yra nepaveikta kvadrupolinės sąveikos.

Paprasčiausia MQMAS impulsų seka susideda iš 3 impulsų, kurie yra vadinami žadinimo, rekonversijos ir selektyviais impulsais (2.6 paveikslėlis). Žadinimo impulsas sužadina 3Q kvantinę koherenciją. Žadinimo impulsą seka 3Q koherencijos evoliucijos periodas, kuris eksperimento metu yra keičiamas. Rekonversijos impulsas paverčia 3Q koherenciją į 0Q koherenciją. Uždelsimo trukmė tarp rekonversijos ir selektyvaus impulso veikia kaip Z-filtrai. Galiausiai, selektyvus impulsas sukuria eksperimento metu stebimą -1Q koherenciją.



2.6 pav. „mp3qzqf“ impulsų seka.

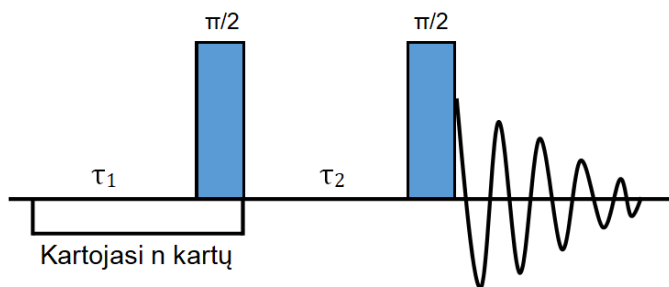
Užregistruotame 2D MQMAS BMR spektre tiesioginėje dimensijoje stebėsime įprastą 1D spektrą, kur stebimas signalas yra paveiktas kvadrupolinės sąveikos, o netiesioginėje dimensijoje – spektrines juostas, kurios yra nepaveiktos kvadrupolinės sąveikos. Taip galime nustatyti iš kiek spektrinių juostų yra sudarytas 1D BMR spektras ir įvertinti spektrinių juostų plotį (padeda įvertinti C_Q parametro vertę) ir cheminius poslinkius (δ_{iso} vertę) [41].

2.10 Impulsų sekos

BMR eksperimento metu sistemos žadinimui naudojame impulsų sekas. Priklausomai nuo naudojamų impulsų sekų, galime tirti įvairius reiškinius, kaip T_1 ir T_2 relaksacijos procesus, difuziją, atlikti vaizdinimą ir pan. Tyrimo metu buvo naudotos šios impulsų sekos:

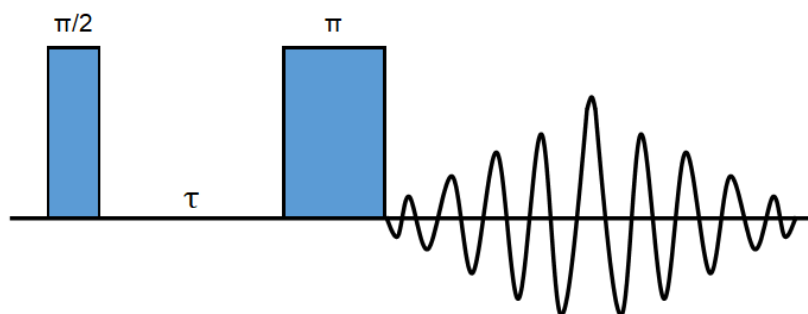
1. Įsisotinimo atgavimo T_1 impulsų seka (angl. *Saturation recovery T_1* arba *satrect1*), susidedanti iš $\left(\frac{\pi}{2} - \tau_1\right)_{n=20} - \tau_2 - \frac{\pi}{2}$ impulsų (2.7 paveikslėlis). Šios impulsų sekos tikslas – įsotinti sistemą naudojant 20 $\pi/2$ impulsų, leisti sistemai relaksuoti ir po dar vieno $\pi/2$ impulso užregistruoti laisvosios indukcijos kreivę (angl. *free induction decay* arba FID). Šią impulsų seką galime kartoti iš karto po FID gavimo, nes sistema relaksuoja τ_2 intervalu. Tai lemia šios

impulsų sekos privalumą lyginant su paprasta $\frac{\pi}{2}$ – (FID registravimas) impulsų seka – sistemos poliarizacija po τ_2 visada yra vienoda.



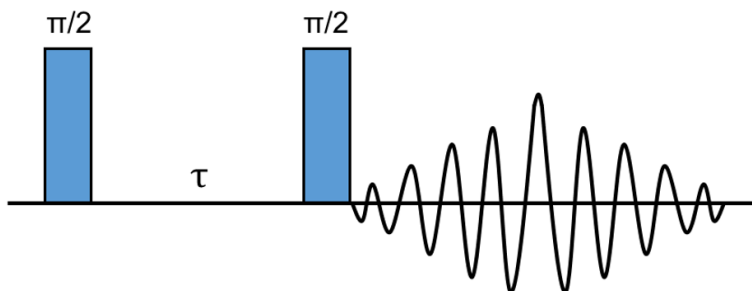
2.7 pav. Įsisotinimo atgavimo T_1 impulsų seka.

2. „Hahn echo“ impulsų seka [44], susidedanti iš $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi$ impulsų, skirta sukinių aidui registruoti. Eksperimento metu $\pi/2$ impulsu sužadiname sistemą, leidžiame sistemai evoliucionuoti τ trukmę ir sistemą invertuojame π impulsu. τ trukmė yra suderinta su MAS rotorius sukimosi dažniu. Užregistravus laisvosios indukcijos kreivę, Furjė transformacija yra atliekama nuo aido maksimumo, kuris apytiksliai yra ties τ trukme po π impulso.



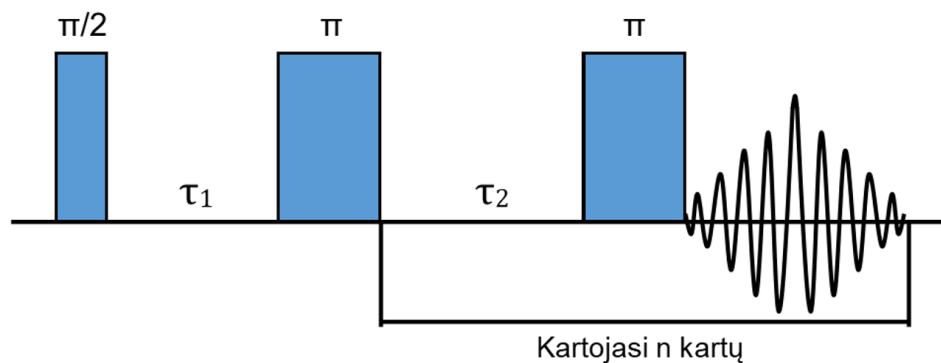
2.8 pav. „Hahn echo“ impulsų seka.

3. „Solid echo“ impulsų seka, susidedanti iš $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2}$ impulsų. Ši impulsų seka yra skirta sukurti sukinių aidus. Užregistravus laisvosios indukcijos kreivę, Furjė transformacija yra atliekama nuo aido maksimumo (apytiksliai pasireiškia τ trukme po paskutinio impulso).



2.9 pav. „Solid echo“ impulsų seka.

4. „QCPMG“ impulsų seka [45] yra panaši į „Hahn echo“ impulsų seką. Ji susideda iš $\frac{\pi}{2}$ žadinančio impulso ir n kartų pasikartojančių π impulsų, tarp kurių yra registruojamas signalas. Pagrindinis skirtumas tarp šios ir „Hahn echo“ impulsų sekų yra pasikartojantis π impulsas, leidžiantis signalą registruoti kelis kartus ir taip „laimėti“ signalo intensyvumo.



2.10 pav. „QCPMG“ impulsų seka.

5. „Babacp2“ impulsų seka [42], susidedanti iš sistemos sužadavimo, 2Q koherencijos žadinimo, evoliucijos, 2Q koherencijos rekonversijos į 1Q koherenciją intervalų (plačiau aprašyta 2.9.1 skyriuje ir pavaizduota 2.5 paveikslėlyje). Sistemos žadinimas naudojant šią impulsų seką buvo atliekamas naudojantis kryžminės poliarizacijos principais, poliarizacijos pernašą atliekant tarp ^1H ir tiriamųjų branduolių.
6. „mp3qzqf“ impulsų seka [41], susidedanti iš žadinimo (P1), rekonversijos (P2) ir selektyvaus (P3) impulsų (impulsų seka plačiau aprašyta 2.9.2 skyriuje ir pavaizduota 2.6 paveikslėlyje).

3. Tiriamosios medžiagos ir naudojami metodai

3.1 Tiriamųjų medžiagų sintezė

Pirmoji serija bandinių, kalcio chlorapatitai ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, ClAp), kurių BMR tyrimai yra aprašyti 4.1 skyriuje, buvo susintetinti Vilniaus universiteto Chemijos institute, vadovaujant prof. A. Žarkov, naudojant išlydytų druskų sintezės metodą. Sintzei buvo naudojama amorfiškai sugrupuota fosfatų fazė (ACP), susintetinta naudojantis šiame straipsnyje aprašytais sintezės metodais [46], ir druskų mišinys. ACP ir kaitinimo druskų mišinys yra kaitinamas pasirinktoje temperatūroje ir pasirinktą laiko tarpą. Įvykus reakcijai produktai buvo išvalyti su karštu dejonizuotu vandeniu ir likę produktai buvo džiovinami 100°C temperatūroje.

Tiriamieji bandiniai buvo susintetinti naudojant KCl ir CaCl_2 druskų eutektinį mišinį. Pirmiausia buvo keičiamas šių druskų santykis ($\text{KCl}:\text{CaCl}_2 = 9:1, 8:2, 7:3$ ir $6:4$), kai sintezės metu naudojamas ACP ir druskų terpės santykis $\text{ACP:terpė} = 1:2$, palaikant kaitinimo temperatūrą ties 750°C ir kaitinant 5 valandas. Taip pat, buvo tiriami bandiniai keičiant ACP ir druskų terpės santykį ($\text{ACP:terpė} = 1:1, 1:3, 1:4, 1:5$ ir $1:10$), kai $\text{KCl}:\text{CaCl}_2 = 9:1$, palaikant kaitinimo temperatūrą ties 750°C ir kaitinant 5 valandas.

Cirkonio fosfatai (ZrP), kurių BMR tyrimai aprašyti 4.2 skyriuje, buvo susintetinti Pardubicės universiteto Cheminės technologijos fakultete jonų mainų metodu [47]. Bandinių sintezės metu buvo atliekamos cirkonio oksichlorido (ZrOCl_2) arba cirkonio propoksido ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) reakcijos su katijono ($\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+$ ir K^+) divandenilio fosfatu (MH_2PO_4) ir fosforo rūgštimi (H_3PO_4) (reakcijos reagentai pavaizduoti 3.1 ir 3.2 formulėse). Papildomai, tarpsluoksniniai jonai buvo pašalinti atlikus jonų mainus su 1 M koncentracijos druskos rūgštimi (HCl).



$\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+$ arba K^+ .

3.2 Medžiagų charakterizavimas kietojo-kūno BMR metodu

Kietojo-kūno ^{31}P , ^{35}Cl , ^{37}Cl ir ^{23}Na MAS BMR spektrai buvo užregistruoti 9,4 T magnetiniame lauke naudojant „Bruker Avance III HD“ BMR spektrometrą. Šiame lauke ^{31}P , ^{35}Cl , ^{37}Cl ir ^{23}Na rezonansiniai dažniai yra atitinkamai 161,99; 39,2; 32,6; 105,85 MHz. Eksperimentų metu buvo naudojamas „4 mm $^1\text{H} - \text{X}$ CP MAS“ kietojo-kūno BMR zondas. Temperatūra buvo stabilizuota ties 298 K ir bandiniai buvo sukami MAS 10 kHz dažniu. ^{31}P MAS BMR spektrų registravimui buvo naudojama įsisotinimo atgavimo T_1 impulsų seka, susidedanti iš $\left(\frac{\pi}{2} - \tau_1\right)_{n=20} - \tau_2 - \frac{\pi}{2}$ impulsų, kur $\tau_2 = 500$ s. $\pi/2$ impulso trukmė buvo 2,5 μs , bei buvo suvidurkinti 2 spektrai. ^{35}Cl MAS BMR spektrų

registravimui buvo naudojama „Hahn echo“ impulsų seka susidedanti iš $\pi/2$ ir π impulsų, tarp kurių uždelimas buvo suderintas su viena rotoriaus apsisukimo trukme (92,5 μ s). $\pi/2$ impulso galia ir trukmė atitinkamai buvo 392 W ir 5 μ s ir buvo suvidurkinti 51200 spektrai. ^{37}Cl MAS BMR spektrų registravimui buvo naudota ta pati impulsų seka kaip ir ^{35}Cl MAS BMR spektrų atveju, bet $\pi/2$ impulso galia buvo nustatyta ties 412 W. ^{23}Na MAS BMR spektrų registravimui buvo naudota „Hahn echo“ impulsų seka ($\pi/2 - \tau - \pi$), kur $\pi/2$ impulso trukmė buvo 2,66 μ s, o τ uždelimo trukmė buvo sinchronizuota su vienu rotoriaus apsisukimo periodu. Registravimo metu buvo suvidurkinti 256 spektrai ir impulsų seka buvo kartojama kas 1 s.

Plačiajuosčiai ^{35}Cl BMR spektrai buvo registruoti 9,4 T magnetiniame lauke naudojant „Bruker Avance III HD“ BMR spektrometrą veikiantį 39,2 MHz dažniu ir naudojant „5 mm X“ aukštųjų temperatūrų plačiajuosčių zoną. Temperatūra buvo stabilizuota ties 298 K. Spektrų registravimui buvo naudojama „Solid echo“ impulsų seka susidedanti iš dviejų $\pi/2$ impulsų, tarp kurių nustatyta 50 μ s trukmė. $\pi/2$ impulso galia ir trukmė yra lygi atitinkamai 380 W ir 4 μ s, ir buvo suvidurkinti 20480 spektrai. Dalis spektrų taip pat buvo užregistruoti naudojant „QCPMG“ impulsų seką, susidedančią iš $\pi/2$ impulso ir pasikartojančiais π impulsais, tarp kurių nustatyta 21 μ s uždelimo trukmė. Impulsų trukmė ir galia yra tokia pati kaip ir „Solid echo“ impulsų sekos atveju ir buvo suvidurkinti 32000 spektrai.

^{35}Cl MAS BMR spektrai taip pat buvo užregistruoti 14,1 T magnetiniame lauke naudojant „Bruker Avance Neo 600“ BMR spektrometrą veikiantį 58,8 MHz dažniu ir naudojant „2,5 mm Trigamma“ MAS zoną. Temperatūra buvo stabilizuota ties 298 K ir bandiniai buvo sukami MAS 20 kHz dažniu. Spektrų registravimui buvo naudojama „Hahn echo“ impulsų seka, susidedanti iš $\pi/2$ ir π impulsų, tarp kurių uždelimas buvo suderintas su 10 rotoriaus apsisukimo trukmių (488 μ s). $\pi/2$ impulso galia ir trukmė atitinkamai buvo 156 W ir 8 μ s ir buvo suvidurkinti 61440 spektrai.

^{31}P - ^{31}P 1Q-2Q BMR spektrai buvo užregistruoti tokiais pat sąlygomis ir su tokio pat $\pi/2$ impulsu kaip ir 1D ^{31}P MAS BMR spektrai, naudojant „babacp2“ impulsų seką. Uždelimo trukmė tarp sistemos sužadavimo ir dvigubos koherencijos žadinimo impulsų buvo nustatyta ties 100 μ s, uždelimo trukmė tarp dvigubos koherencijos žadinimo impulsų ties 45 μ s ir impulsų seka buvo kartojama kas 10 s. Tyrimo metu buvo suvidurkinti 32 spektrai tiesioginėje dimensijoje (1Q), o netiesioginėje dimensijoje (2Q) buvo užregistruoti 64 laisvosios indukcijos signalai (angl. FID).

^{23}Na MQMAS BMR spektrai buvo užregistruoti tokiais pat sąlygomis, kaip ir 1D ^{23}Na MAS BMR spektrai, bet bandiniai buvo sukami 14 kHz dažniu. Tyrimo metu buvo naudota „mp3qzqf“ impulsų seka, kurią sudaro žadinimo, rekonversijos ir selektyvus impulsai, kurių trukmės nustatytos ties 6,4 μ s, 2 μ s ir 85 μ s. Uždelimo trukmė tarp žadinimo ir rekonversijos impulsų eksperimentų

metu buvo keičiama, o trukmė tarp rekonversijos ir selektyvaus impulso – veikia kaip Z-filtrai – eksperimento metu nustatyta 20 μ s. Tyrimo metu buvo suvidurkinti 480 spektrai tiesioginėje dimensijoje, užregistruoti 32 spektrai netiesioginėje dimensijoje ir impulsų seka buvo kartota kas 5 s.

Cheminio poslinkio atskaita buvo nustatyta naudojant ADP (amonio divandenilio fosfatą, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\delta(^{31}\text{P}) = 0,8$ ppm) ir NaCl (natrio chloridą, $\delta(^{23}\text{Na}) = 0$ ppm, $\delta(^{35,37}\text{Cl}) = 0$ ppm).

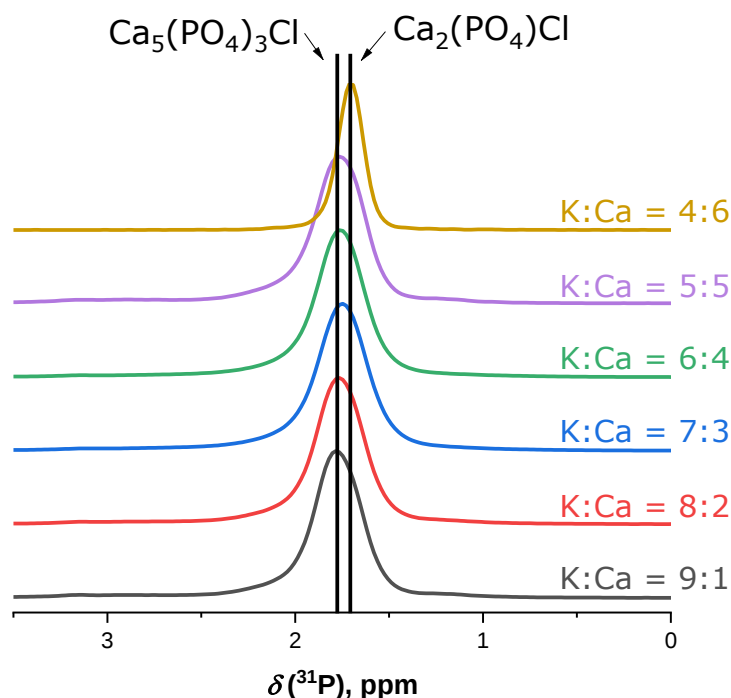
3.3 Eksperimentinių duomenų modeliavimas

Gautiems kalcio chlorapatito $^{35,37}\text{Cl}$ BMR eksperimentiniams duomenims buvo atliktas aproksimavimas teorinėmis kreivėmis. Šis procesas buvo atliktas naudojant *MRSimulator* (1.0.0 versija) atviro kodo *Python* biblioteka [48]. Teorinių kreivių aproksimavimas visiems bandiniams buvo atliekamas vienu metu, palaikant modelių parametrus vienodus tarp spektrų, bet leidžiant intensyvumo ir apodizacijos parametrus skirtis. Taip galime paspartinti aproksimavimo procesą. Teorinių kreivių parametrų optimizavimui buvo naudojama *LMFIT* (1.3.1 versija) atviro kodo *Python* biblioteka [49] ir buvo atliekamas mažiausių kvadratų metodu. Optimizavimo metu buvo keičiamas parametras, atspindintis skirtumą tarp teorinių ir eksperimentinių kreivių. Taip pat, modeliavimo metu buvo parašyta kodo dalis, leidžianti nustatyti modelių atitikimo R^2 parametą.

4. Rezultatai ir jų aptarimas

4.1 Kalcio chlorapatito $^{35,37}\text{Cl}$ BMR tyrimas

Kalcio halofosfatų tyrimų metu pirmiausia buvo atlikta rutininė ^{31}P MAS BMR analizė, kurios metu buvo nustatyta kad tiriamieji junginiai yra sudaryti iš kalcio chlorapatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, ClAp) ir gorijonavito ($\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$) [50] medžiagos fazių arba jų mišinio (4.1 paveikslėlis). Pagal spektrinius duomenis buvo nustatyti ClAp ir $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$ junginių ^{31}P MAS BMR charakteringųjų juostų cheminiai poslinkiai, kurie yra atitinkamai 1,8 ppm ir 1,7 ppm. 4.1 paveikslėlyje taip pat stebime spektrinių juostų pločių skirtumus tarp skirtingų bandinių, kurie priklauso nuo junginių kristališkumo lygio. Kadangi spektrinių juostų pločiai yra nežymūs, tiksliai įvertinti kristališkumo lygio naudojant tik ^{31}P MAS BMR negalime.

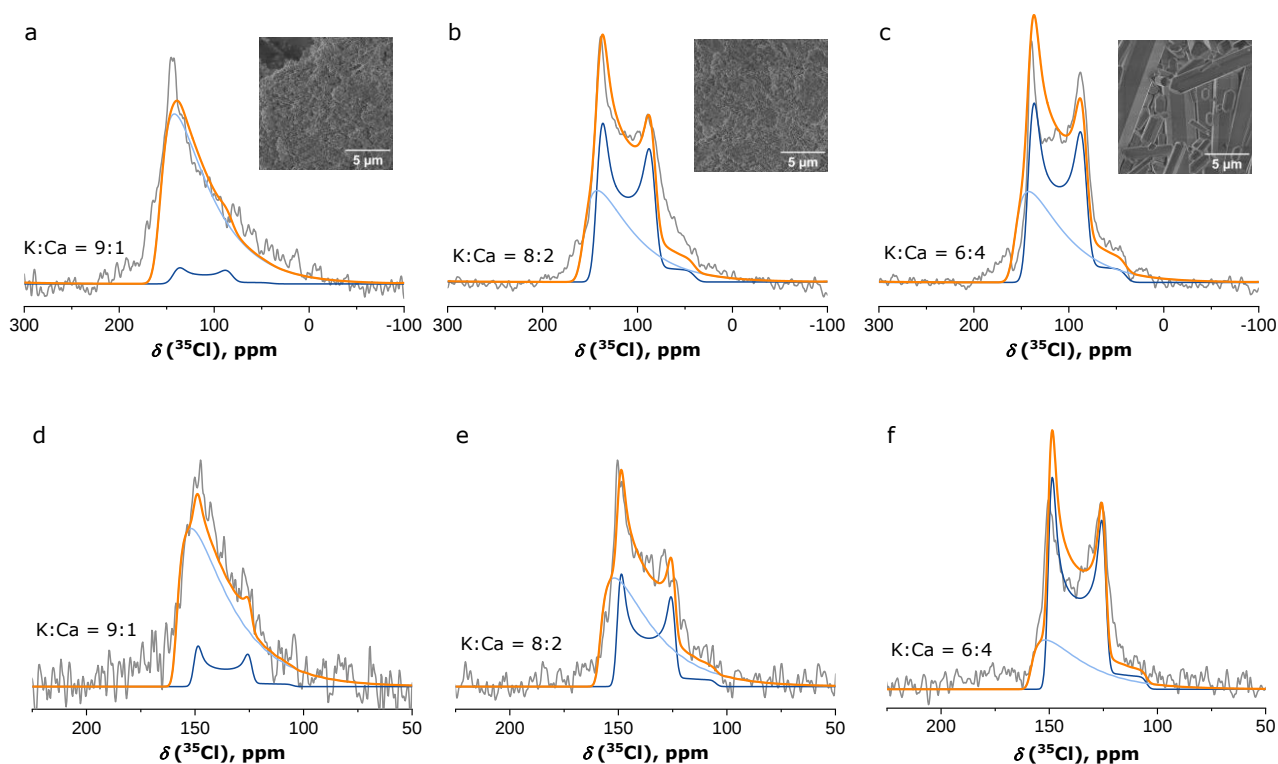


4.1 pav. Kalcio halofosfatų ^{31}P MAS BMR spektrai. Bandinių sintezės parametrai – $\text{KCl}:\text{CaCl}_2 = 9:1; 8:2; 7:3; 6:4; 5:5; 4:6$, $\text{ACP}:\text{terpės} = 1:2$, $T_{\text{kaitinimo}} = 750^\circ\text{C}$ ir $t = 5\text{ h}$.

Kristališkumo lygiui įvertinti buvo užregistruoti kito, tiriamųjų junginių struktūroje randamo BMR aktyvaus branduolio ^{35}Cl BMR spektrai. Kadangi ^{35}Cl yra kvadrupoliniai branduoliai ($I = 3/2$), jų kietojo-kūno BMR spektruose stebime kvadrupolinę sąveiką, pasižyminčia dideliu jautrumu cheminės aplinkos pokyčiams. Tai suteikia galimybę charakterizuoti bandinius sudarančias struktūrines fazes. Kvadrupolinių branduolių BMR analizė buvo atlikta tik bandiniams, sudarytiems iš vienos ClAp medžiagos fazės, kadangi jų spektrus galime užregistruoti vienalytiškai sužadinant visą spektrinę sritį, ko gorijonavito junginiams atlikti negalime dėl ypač plačių ^{35}Cl BMR spektrinių juostų. Gorijonavito ^{35}Cl plačiajuostis BMR spektras, spektrinę sritį žadinant septynis kartus

(vienalytiškai žadinamas 62,5 kHz spektrinė sritis), yra pavaizduotas 1 priede. WURST QCPMG metodas gali suteikti galimybę užregistruoti visą spektrinę sritį žadinant vieną kartą, tačiau šiame darbe tai nebuvo toliau nagrinėjama.

Susiformavusių struktūrinių fazių priklausomybei nuo KCl:CaCl₂ druskų santykio nustatymui, buvo užregistruoti ³⁵Cl MAS BMR spektrai 9,4 T ir 14,1 T magnetiniuose laukuose (4.2 paveikslėlis). Paveikslėliuose stebime ryškius spektrinių juostų formos pokyčius leidžiančius manyti, kad spektrai sudaryti iš kelių persiklojusių spektrinių juostų. Naudojant 3.3 skyriuje aprašytą spektrinių juostų atskyrimo protokolą buvo nustatyta, kad spektrai sudaryti iš dviejų persiklojusių spektrinių juostų, kurios yra modeliuojamos kvadrupolinės sąveikos [51] ir „Czjzek“ [36] modeliais. Šiame darbe kvadrupolinės sąveikos modelis aprašo kristalinę ClAp fazę, o „Czjzek“ modelis – stiklo tipo struktūrinę fazę.

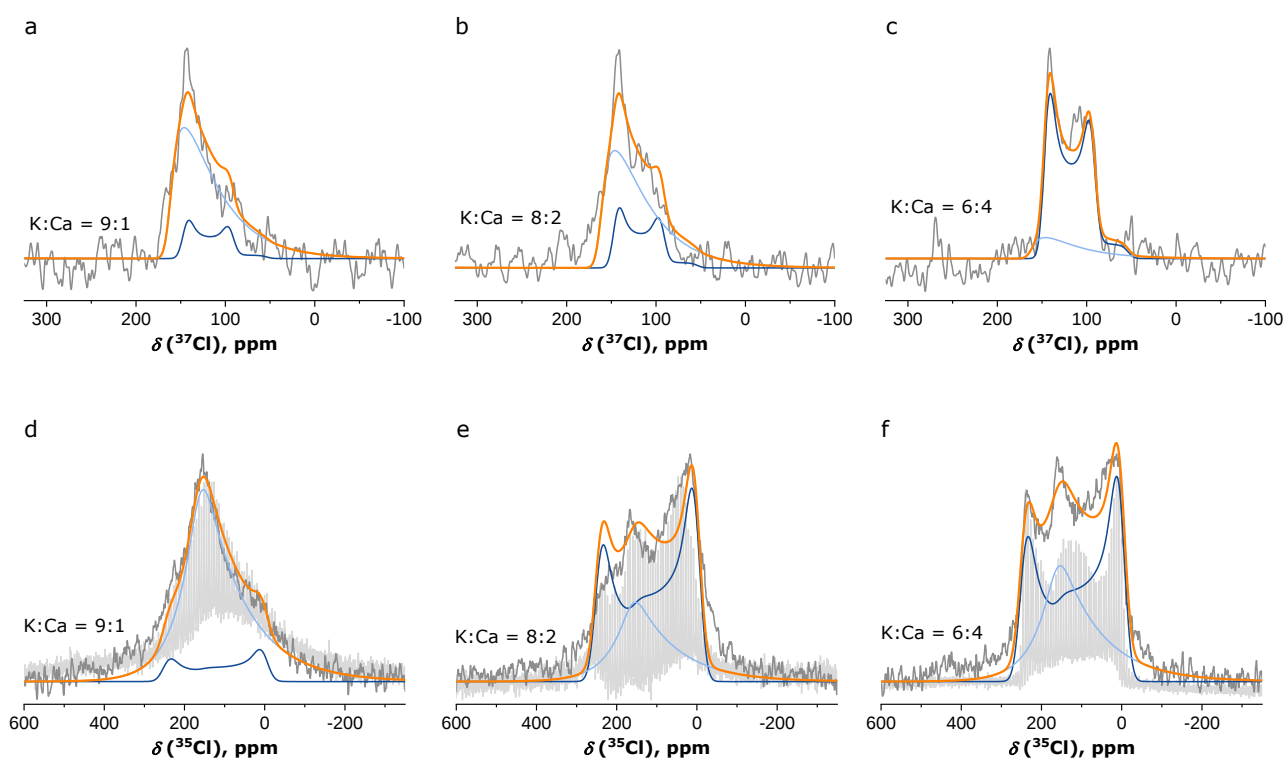


4.2 pav. Kalcio chlorapatito ³⁵Cl MAS BMR spektrai, užregistruoti 9,4 T (a-c) ir 14,1 T (d-f) magnetiniuose laukuose. Bandinių sintezės parametrai – KCl:CaCl₂ = 9:1; 8:2; 6:4, ACP:terpės = 1:2, $T_{\text{kaitinimo}} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir $t = 5\text{ h}$. Pilka spalva yra pavaizduoti eksperimentiniai duomenys, užregistruoti naudojant „Hahn echo“ impulsų seką, tamsiai mėlyna – kvadrupolinės sąveikos modelio komponentė, šviesiai mėlyna – „Czjzek“ modelio komponentė, o oranžinė – modelių komponentių suma. Paveikslėliuose taip pat pateiktos bandinių SEM nuotraukos.

Aproksimuojant eksperimentinius duomenis teorinėmis kreivėmis nustatėme, kad spektrinių juostų parametrai yra $\delta_{\text{iso}} = 157\text{ ppm}$, $C_Q = 1,7\text{ MHz}$, o $\eta_Q = 0$ ir $\delta_{\text{iso}} = 159\text{ ppm}$, $\sigma_C = 0,4$ atitinkamai kvadrupolinės sąveikos ir „Czjzek“ modeliams. Pagal C_Q ir η_Q vertes stebime, kad ³⁵Cl branduoliai

chlorapatito gardelėje yra išsidėstę beveik simetrinėse cheminėse aplinkose. Panašūs kalcio chlorapatito ^{35}Cl BMR kvadrupolinės sąveikos parametrai buvo pristatyti šiame straipsnyje [52]. Šie spektriniai parametrai leidžia manyti, kad chloro atomai yra išsidėstę išilgai kristalografinės ašies ir pakeičia OH^- grupes hidroksiapatito gardelėje [53].

^{35}Cl MAS BMR tyrimų privalumas lyginant su ^{31}P MAS BMR spektrais – galimybė nagrinėjant teorinių modelių integralų santykius įvertinti tiriamuosius bandinius sudarančių struktūrinių fazių kiekį. Stebime, kad K:Ca = 9:1 bandinyje dominuoja stiklo tipo struktūrinė fazė. Mažinant KCl:CaCl₂ druskų santykį sintezės terpėje, stiklo tipo struktūrinę fazę atitinkančios spektrinės juostos intensyvumas mažėja, o kristalinės struktūrinės fazės – auga. Tai leidžia manyti, kad KCl druska skatina stiklo tipo fazės susidarymą, o CaCl₂ – aukšto kristališkumo struktūrinės fazės formavimąsi. Šiuos duomenis taip pat galime susieti su bandinių morfologija (SEM nuotraukos). Bandinių dalelių morfologijos analizė rodo, kad mažėjant KCl:CaCl₂ druskų santykiui sintezės terpėje, tiriamųjų dalelių dydis didėja. Pagal jungtinius ^{35}Cl MAS BMR ir SEM rezultatus buvo iškelta hipotezė – bandinio dalelės yra sudarytos iš kristalinės struktūrinės fazės, padengtos stiklo tipo struktūra. Tai leidžia paaiškinti, kodėl K:Ca = 9:1 bandinyje, kur dalelės yra mažos, dominuoja stiklo tipo struktūrinė fazė, o K:Ca = 6:4, kur dalelės yra didelės, dominuoja kristalinė struktūrinė fazė.

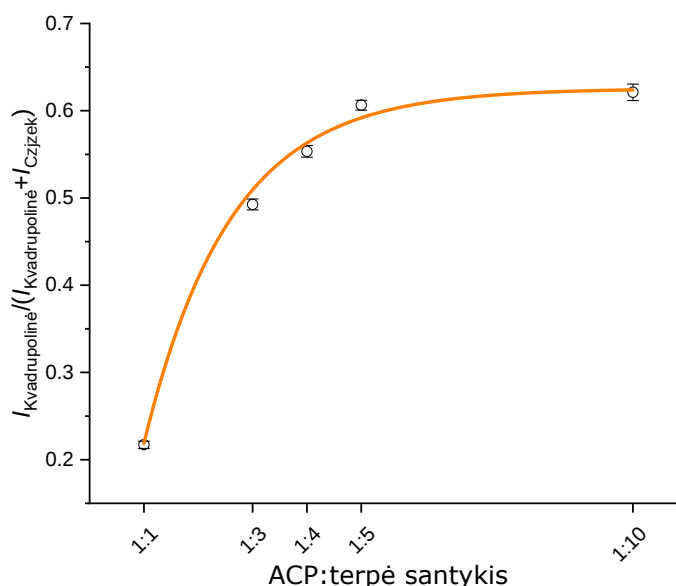


4.3 pav. Kalcio chlorapatito ^{37}Cl MAS (a-c) ir ^{35}Cl plačiajuosčiai (d-f) BMR spektrai. Bandinių sintezės parametrai – KCl:CaCl₂ = 9:1; 8:2; 6:4, ACP:terpės = 1:2, $T_{\text{kaitinimo}} = 750^\circ\text{C}$ ir $t = 5$ h. Tamsiai mėlyna spalva pavaizduoti spektrai atitinka kvadrupolinės sąveikos modelio komponentę, šviesiai mėlyna – „Czjzek“ modelio komponentę, o oranžinė – modelių komponentių suma. Eksperimentiniai duomenys MAS sąlygomis (a-c) buvo užregistruoti „Hahn echo“ impulsų seka ir pavaizduoti pilka spalva, o plačiajuosčiai spektrai (d-f)

Kvadrupolinę sąveiką ir „Czjzek“ modelį aprašančios spektrinės juostos tarpusavyje persikloja, kas reikalauja patikrinti modelių tikslumą. Tai yra atliekama užregistruojant bandinių spektrus skirtingomis metodais – skirtinguose magnetiniuose laukuose, MAS sukimo dažniais arba užregistruojant skirtingų izotopų BMR spektrus. Kadangi chloras turi du BMR aktyvius izotopus (^{35}Cl ir ^{37}Cl), buvo užregistruoti ir ^{37}Cl MAS BMR spektrai (4.3 a-c paveikslėlis). Aproximavus 4.3 paveikslėlyje pavaizduotus eksperimentinius duomenis teorinėmis kreivėmis, stebime tokias pačias struktūrinių fazių tendencijas, kaip ir ^{35}Cl MAS BMR spektruose, tačiau spektrus sudarančių spektrinių juostų aproksimavimo parametrai skiriasi ($\delta_{\text{iso}} = 160$ ppm, $C_Q = 1,35$ MHz, o $\eta_Q = 0$, o „Czjzek“ modelio – $\delta_{\text{iso}} = 163$ ppm, $\sigma_C = 0,33$). Izotropinio cheminio poslinkio pokytis tarp skirtingų chloro izotopų spektrų pasireiškia dėl kvadrupolinės sąveikos indukuoto spektrinio poslinkio [54]. Dėl skirtingos ^{35}Cl ir ^{37}Cl branduolių elektroninės aplinkos, išorinio magnetinio lauko ekranavimas skiriasi. Skirtumas tarp kvadrupolinės sąveikos konstantų atsiranda dėl skirtingų tiriamųjų branduolių izotopų kvadrupolinių momentų. Chloro izotopų kvadrupolinės sąveikos konstantų santykis $C_Q(^{35}\text{Cl})/C_Q(^{37}\text{Cl}) \approx 1,27$ atitinka branduolinių kvadrupolinių momentų santykį ($Q(^{35}\text{Cl})/Q(^{37}\text{Cl}) \approx 1,27$). Taigi, gauti ^{37}Cl MAS BMR spektrinių juostų parametrai atitinka ankščiau aprašytus parametrus.

^{37}Cl izotopo BMR tyrimai turi ir kelis trūkumus. Dėl mažesnio ^{37}Cl izotopo gamtinio pasiskirstymo užregistruotų spektrų signalai bus silpnesni. Be to, ^{37}Cl Larmoro precesijos dažnis, lyginant su ^{35}Cl , yra mažesnis, dėl ko signalas taip pat bus silpnesnis. Nepaisant to, ^{37}Cl BMR tyrimai suteikia papildomos informacijos apie tiriamuosius junginius. Dėl silpnesnės ^{37}Cl kvadrupolinės sąveikos, užregistruotos spektrinės juostos yra siauresnės, kas tam tikrose situacijose supaprastina spektrų interpretavimą.

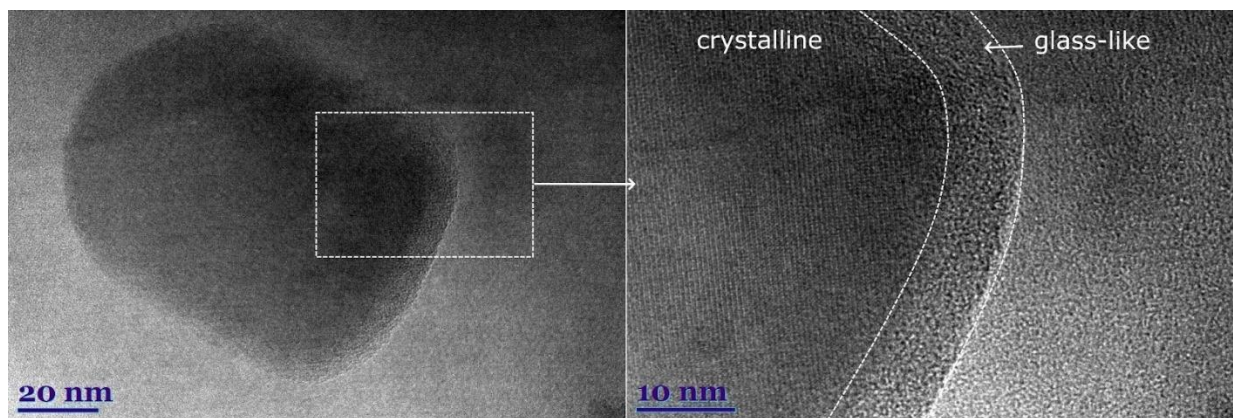
Pasirinktų modelių tikslumo patikrinimui, papildomai buvo užregistruoti ^{35}Cl plačiajuosčiai BMR spektrai bandinių nesukant (4.3 d-f paveikslėlis). Šiuose spektruose stebėjome tokias pačias struktūrinių fazių tendencijas kaip ir ankščiau. Taip pat verta paminėti, kad aproksimuojant ^{35}Cl plačiajuosčius BMR spektrus teorinėmis kreivėmis į cheminio poslinkio anizotropiją nebuvo atsižvelgiama, kadangi šios sąveikos stiprumas yra daug mažesnis nei kvadrupolinės sąveikos.



4.4 pav. ^{35}Cl MAS BMR spektrų aproksimavimo metu nustatytų integralų, išreikštų santykiu $I_{Kvadrupolinė} / (I_{Kvadrupolinė} + I_{Czjek})$, priklausomybė nuo sintezės metu naudoto ACP:terpė santykio ($\text{KCl}:\text{CaCl}_2 = 9:1$, $T_{\text{kaitinimo}} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 5\text{ h}$).

Tyrimo metu taip pat buvo ištirta, kokią įtaką ACP ir druskų santykis (ACP:terpė) turi struktūrinių fazių susiformavimui. Rutininių ^{31}P MAS BMR tyrimų metu nustatyta, kad junginiai yra sudaryti iš ClAp medžiagos fazės, tačiau, priklausomai nuo sintezės sąlygų, skyrėsi ir spektrinių juostų plotis, bei kristališkumo lygis. Naudojant ^{35}Cl BMR metodus buvo atlikta šios bandinių serijos struktūrinių fazių analizė, remiantis ankščiau nustatytais spektrinių juostų parametrais (4.4 paveikslėlyje pavaizduotas kristalinės struktūrinės fazės dalis bandinyje, o užregistruoti bandinių serijos spektrai pateikti 2 priede). Stebime, kad struktūrinių fazių kiekio kitimas nuo ACP:terpė santykio sintezės terpėje kinta eksponentiškai. Šie duomenys leidžia nustatyti, kad kaitinimo druskų kiekis sintezės terpėje skatina kristalinės struktūrinės fazės formavimąsi ir ties ACP:terpė = 1:10 stebime kristalinės struktūrinės fazės kiekio įsisotinimą.

Kadangi darbe nagrinėjamos dalelės yra sudarytos iš kelių struktūrinių fazių, papildomai buvo atlikti TEM (peršviečianti elektronų mikroskopija) tyrimai (4.5 paveikslėlis), kuriuos atliko FTMC mokslininkai. TEM rezultatuose stebima struktūrinių fazių riba leidžia patvirtinti ankščiau iškeltą hipotezę apie dalelės sudėtį – ClAp kristalinė struktūrinė fazė yra padengta stiklo tipo struktūros). Dėl elektronų pluošto indukuoto kristalizacijos reiškinių, TEM paveikslėlyje stebima fazių riba neatspindi tikslaus struktūrinių fazių santykio [55, 56]. Ši problema dažnai pasireiškia atliekant amorfinių ir stiklo tipo medžiagų TEM analizę. Šis reiškinys riboja TEM panaudojimą struktūrinių fazių kiekio įvertinimui ir išryškina ^{35}Cl BMR tyrimų reikšmę.

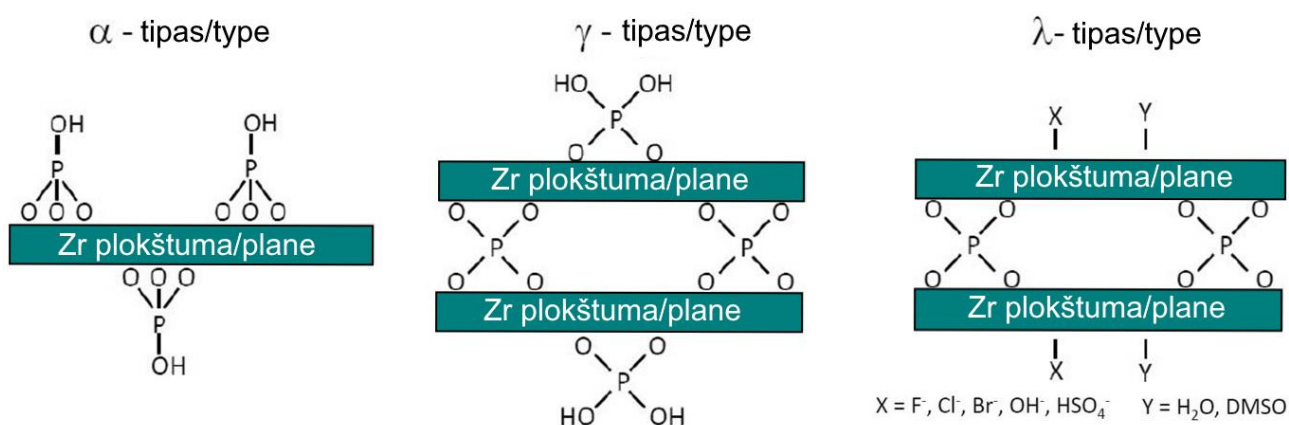


4.5 pav. ClAp bandinio, susintetinto naudojant $\text{KCl}:\text{CaCl}_2 = 9:1$, $\text{ACP}:\text{terpė} = 1:1$, $T_{\text{kaitinimo}} = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5\text{ h}$, TEM nuotraukos. Paveikslėlyje pavaizduota fazinė riba tarp kristalinės ir stiklo tipo struktūrinės fazės.

$^{35,37}\text{Cl}$ MAS BMR metodas gali būti pritaikomas optinių technologijų kūrime, kur ypač svarbi yra junginio molekulinė struktūra. Pavyzdžiui, taisyklinga kristalinė ClAp struktūrinė fazė yra būtina šviesos diodų kūrime, kaip fosforų dangos. Taigi, $^{35,37}\text{Cl}$ MAS BMR yra efektyvus metodas nustatyti tiriamųjų sistemų struktūrinių fazių savybes, suteikiantis galimybę tiksliai valdyti šių funkcinių medžiagų sintezę.

4.2 Cirkonio fosfatų BMR tyrimas

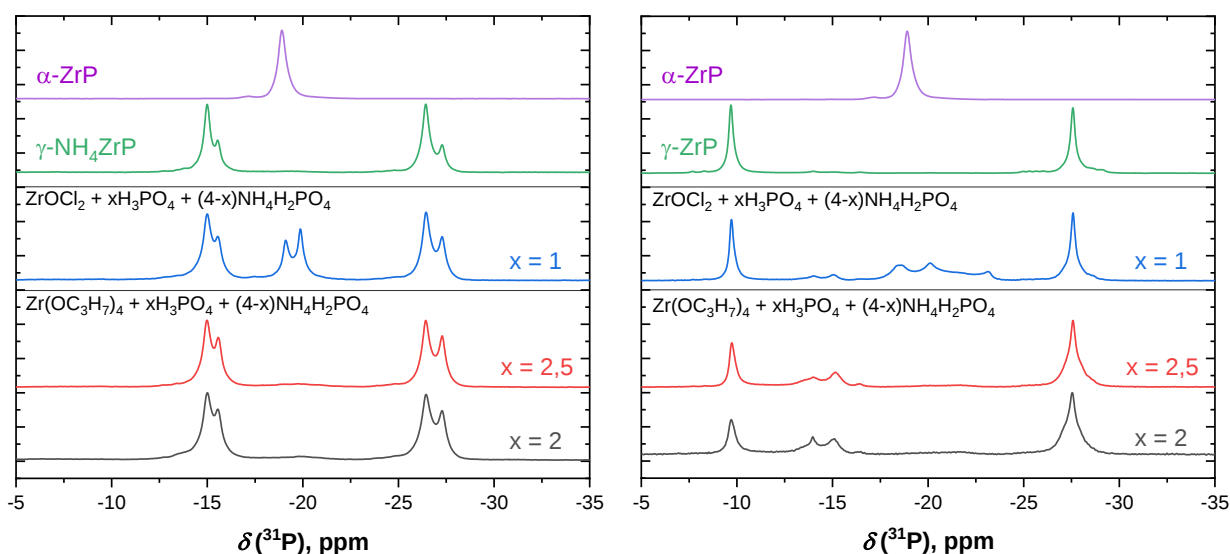
Tyrimo metu taip pat buvo atlikta kitų fosfatinių medžiagų, cirkonio fosfatų (ZrP), BMR analizė. Šie junginiai pasižymi 2D sluoksniuota kristaline struktūra, kuri yra skirstoma į α -, γ - ir λ -polimorfus (4.6 paveikslėlis). Šią struktūrą galime legiruoti įvairiais jonais, taip pritaikant junginius įvairiose srityse [57–60].



4.6 pav. α -, γ - ir λ - ZrP polimorfų struktūra [14].

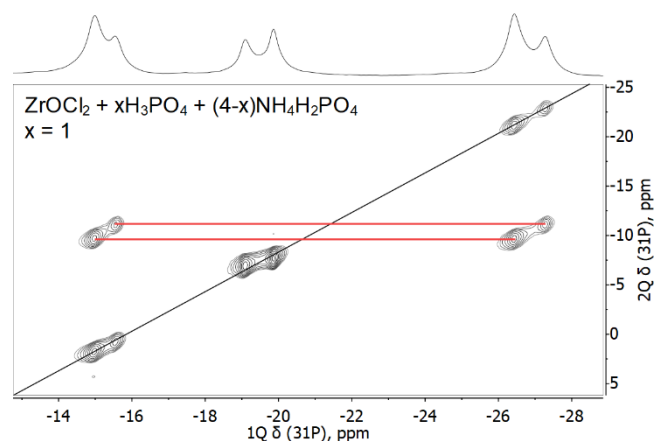
Pirmiausia buvo tiriami ZrP junginiai, susintetinti naudojant amonio divandenilio fosfato ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) druską, užregistruojant ^{31}P MAS BMR spektrus (4.7 paveikslėlis). Paveikslėlyje stebime, kad tiriamosios sistemos yra sudarytos iš γ -ZrP polimorfo [61], legiruoto NH_4^+ jonais (γ -

NH_4ZrP). ^{31}P MAS BMR spektruose taip pat stebime spektrines juostas ties -19 ppm ir -20 ppm, kurių cheminis poslinkis yra panašus į grynojo α -ZrP polimorfo cheminį poslinkį [62]. Dėl šios priežasties spektrinės juostos buvo priskirtos α -ZrP polimorfui, legiruotam NH_4^+ jonais (etalono α - NH_4ZrP bandinio spektras nebuvo užregistruotas) [63]. Siekiant patvirtinti, kad tiriamosios sistemos yra sudarytos iš α - ir γ - NH_4ZrP polimorfų, buvo atlikti papildomi jonų mainai su druskos rūgštimi (HCl) ir užregistruoti jų ^{31}P MAS BMR spektrai (4.7 paveikslėlis). Šiuose paveikslėliuose, atsižvelgus į etaloninių junginių spektrus, stebime grynuosius α - ir γ - ZrP polimorfus atitinkančias charakteringas spektrines juostas. Kadangi jonų mainų su HCl metu yra pašalinami tarpsluoksniniai jonai galime patvirtinti, kad prieš jonų mainus turėjome α - ir γ - NH_4ZrP .



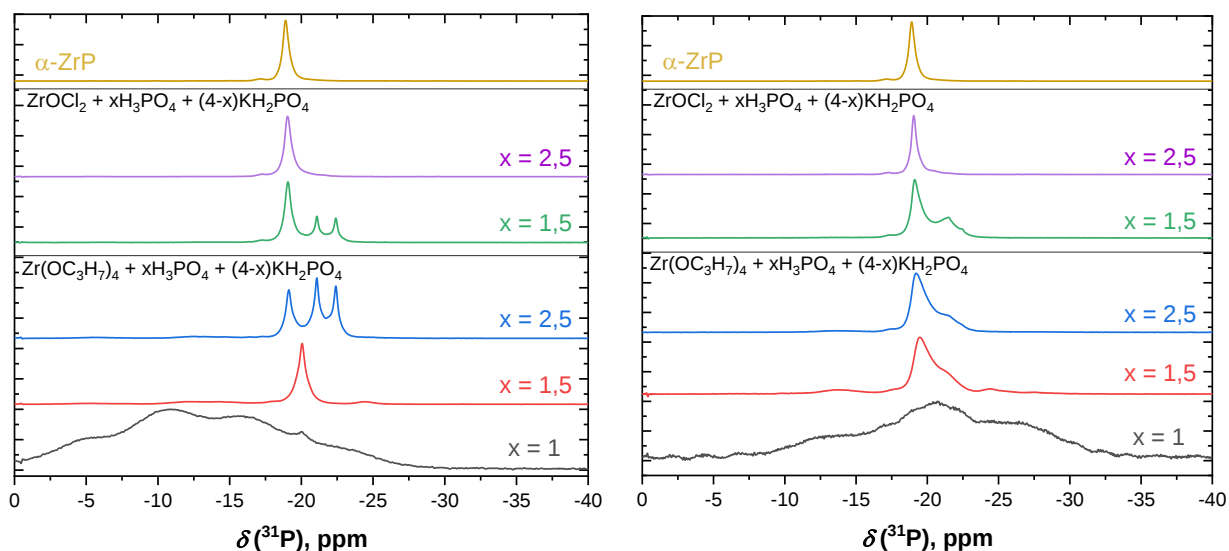
4.7 pav. ZrP, susintetintų keičiant H_3PO_4 ir $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ santykį, ^{31}P MAS BMR spektrai. Dešinėje pavaizduotiems spektrams buvo atlikti papildomi jonų mainai su HCl.

4.7 paveikslėlyje pavaizduoti spektrai taip pat leidžia įvertinti sintezės reagentų įtaką susintetintoms medžiagos fazėms. Jungtinės BMR ir XRD [19] analizės metu nustatėme, kad sintezę atliekant su $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, γ -ZrP polimorfai susiformuoja, kai x neviršija 2,5. Naudojant ZrOCl_2 , kai $x = 1$, yra suformuojamas α - ir γ - ZrP polimorfų mišinys. Šių tyrimų metu patvirtiname, kad H_3PO_4 skatina α -ZrP struktūros formavimąsi, o MH_2PO_4 – γ -ZrP struktūrinės fazės formavimąsi, legiruotą skirtingais jonais.



4.8 pav. ZrP ^{31}P - ^{31}P 1Q-2Q BMR spektrai. Raudonomis linijomis yra pažymėtos tarpbranduolinės sąveikos tarp ^{31}P cheminės aplinkas atitinkančių spektrinių juostų.

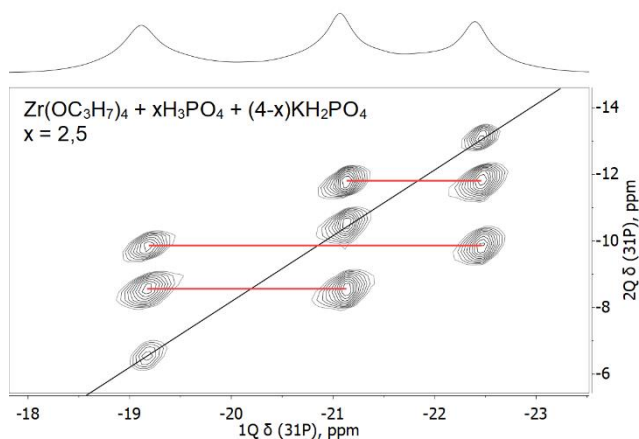
^{31}P MAS BMR spektrinių juostų prigimčiai nustatyti, buvo atlikta papildoma ^{31}P - ^{31}P 1Q-2Q BMR analizė (4.8 paveikslėlis). ZrP bandiniuose, susintetintuose naudojant $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ druską, stebime dipolinę sąveiką tarp ^{31}P branduolių, atitinkančių spektrines juostas ties -15 ppm ir -26,5 ppm, ir sąveiką tarp -15,6 ppm ir -27,3 ppm. Stebime, kad γ - NH_4ZrP polimorfą sudaro du kristalo motyvai, atitinkantys skirtingas ZrP struktūrines fazes, kurių santykis tiriamuosiuose bandiniuose apytiksliai yra lygus 2:1. Kadangi dipolinė sąveika tarp α - NH_4ZrP ^{31}P branduolius atitinkančių spektrinių juostų 1Q-2Q BMR spektruose nėra stebima, šis ZrP polimorfai taip pat yra sudarytas iš 2 struktūrinių fazių (struktūrinių fazių santykis apytiksliai lygus 1,3:1).



4.9 pav. ZrP, susintetintų keičiant H_3PO_4 ir KH_2PO_4 santykį, ^{31}P MAS BMR spektrai. Dešinėje pavaizduotiems spektrams buvo atlikti papildomi jonų mainai su HCl.

Tiriant KH_2PO_4 druskos įtaką sintezės produktams, ^{31}P MAS BMR spektruose (4.9 paveikslėlis) stebime tris spektrines juostas, iš kurių viena atitinka α -ZrP (ties -19 ppm). Kadangi nežinomos spektrinės juostos pasižymi panašiais izotropiniais cheminiais poslinkiais kaip ir grynas

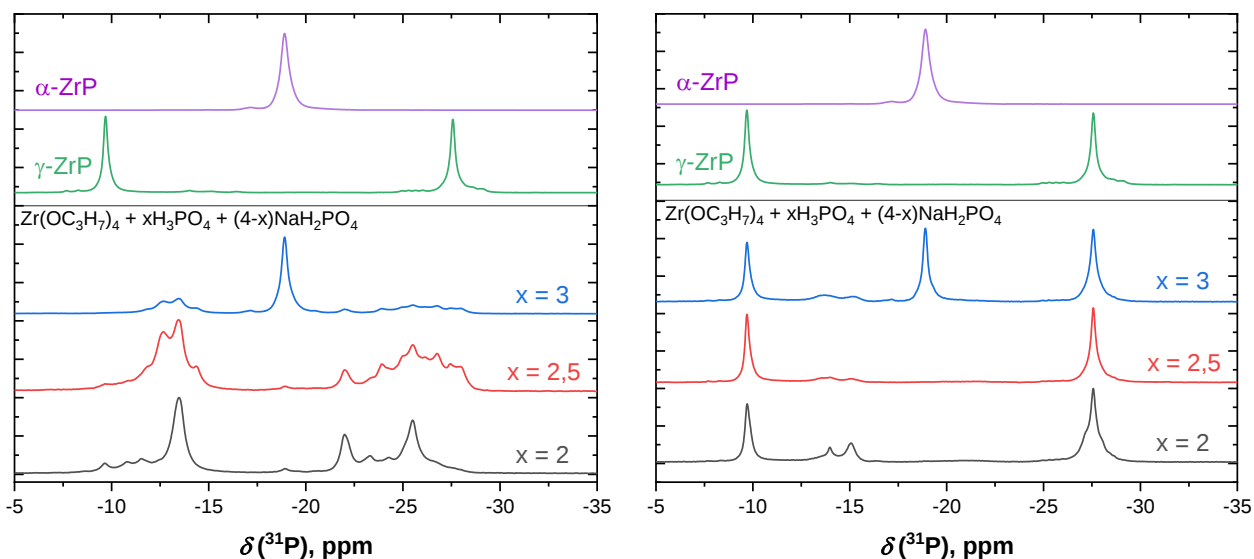
α -ZrP, bei primena anksčiau stebėtas α -NH₄ZrP spektrines juostas, galime teigti kad šios juostos atitinka α -KZrP [64]. ³¹P MAS BMR spektruose, ZrP sintezei naudojant Zr(OC₃H₇)₄ ir x = 1,5, stebime spektrinę juostą ties -20 ppm, kurios prigimtis nėra žinoma. Atlikus papildomus jonų mainus su HCl, ³¹P MAS BMR spektruose stebime α -ZrP spektrinės juostos intensyvumo augimą nežinomų spektrinių juostų intensyvumų sąskaita. Tai įrodo, kad K⁺ jonai yra pašalinami iš ZrP tarpsluoksnių ir nežinomos spektrinės juostos ties -21 ppm ir -22,5 ppm atitinka α -KZrP., Taip pat, ZrP sintezei naudojant Zr(OC₃H₇)₄ ir x = 1, kristalinis ZrP nėra suformuojamas ir stebime amorfinę struktūrinę fazę atitinkančias spektrines juostas.



4.10 pav. ZrP ³¹P-³¹P 1Q-2Q BMR spektrai. Raudonomis linijomis yra pažymėtos tarpbranduolinės sąveikos tarp ³¹P cheminės aplinkas atitinkančių spektrinių juostų.

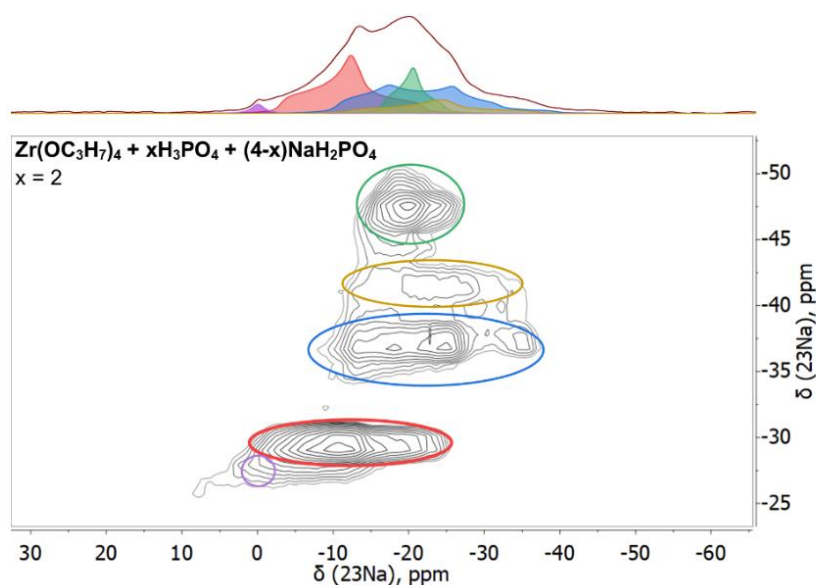
Bandinių serijos tolimesnei analizei buvo užregistruoti ZrP ³¹P-³¹P 1Q-2Q MAS BMR spektrai, sintezei naudojant KH₂PO₄ druską (4.10 paveikslėlis). Paveikslėlyje stebime dipolinę sąveiką tarp visų ³¹P cheminių aplinkų, rodantys vieno kristalinio motyvo formavimąsi. Galime iškelti hipotezę apie ZrP struktūrą – tiriamieji junginiai yra sudaryti iš α -ZrP 2D sluoksnių, išsidėsčiusių pakaitomis vienas ant kito, kurių tarpsluoksniai yra dalinai legiruoti K⁺ jonais. Iškelta hipotezė leistų paaiškinti ³¹P MAS BMR rezultatus. ³¹P spektrinių juostų cheminis poslinkis priklauso nuo atstumo iki K⁺ jonų. ZrP sintezei naudojant Zr(OC₃H₇)₄ ir x = 1,5, ³¹P MAS BMR spektruose stebime vieną spektrinę juostą ties -20 ppm, atitinkančią α -ZrP polimorfą su aukštu legiravimo lygio K⁺ jonais. Šiuo atveju visi ³¹P branduoliai yra tokioje pačioje cheminėje aplinkoje. Sintezės su Zr(OC₃H₇)₄ ir x = 2,5 atveju, bandinys yra sudarytas iš 3 skirtingų struktūrinių fazių, kurios susidaro dėl žemos K⁺ jonų koncentracijos tarpsluoksniuose. Priklausomai nuo atstumo tarp ³¹P branduolių ir K⁺ jonų, ³¹P spektrinių juostų cheminis poslinkis skiriasi. Hipotezės patvirtinimui buvo atlikti papildomi jonų mainai su HCl (4.9 paveikslėlis). Atliekant jonų mainus su HCl, mažėja K⁺ jonų koncentracijai ZrP tarpsluoksniuose, todėl stebime perėjimą iš vienos spektrinės juostos (ties -20 ppm) į tris persiklojusias spektrines juostas. Šios spektrinės juostos primena ZrP ³¹P MAS BMR spektrus,

sintzei naudojant $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ir $x = 2,5$. Apibendrinant, K^+ jonų koncentracija tarpsluoksniuose stipriai paveikia gautus ^{31}P MAS BMR rezultatus.



4.11 pav. ZrP, susintetintų keičiant H_3PO_4 ir NaH_2PO_4 santykį, ^{31}P MAS BMR spektrai. Dešinėje pavaizduotiems spektrams buvo atlikti papildomi jonų mainai su HCl.

Tyrimo metu taip pat ištyrėme kokią įtaką NaH_2PO_4 druska turi sintezės produktų sudėčiai, užregistruojant ^{31}P MAS BMR spektrus (4.11 paveikslėlis). Stebime, kad tiriamuosius bandinius sudaro grynas α -ZrP (charakteringa juosta ties -19 ppm) ir daug nežinomų junginių, kurie ^{31}P MAS BMR spektruose atitinka spektrines juostas -8 ppm – -15 ppm ir -21 ppm – -30 ppm cheminio poslinkio ribose. Dėl stipraus spektrinių juostų persiklojimo, jų identifikuoti nepavyko, tačiau, atlikus papildomus jonų mainus su HCl, nustatėme, kad bandiniai sudaryti yra sudaryti iš α -ZrP ir aukšto legiravimo laipsniu Na^+ jonais pasižyminčiu γ -ZrP.



4.12 pav. ZrP bandinio, susintetinto naudojant NaH_2PO_4 druską, ^{23}Na MQMAS spektras. Virš spektro yra pavaizduotas ^{23}Na spektras, kuris pagal 2D spektrus buvo aproksimuotas teorinėmis kreivėmis.

Tolimesniam ZrP šių junginių charakterizavimui, buvo užregistruoti ^{23}Na MAS BMR spektrai. Spektrai sudaryti iš kelių persiklojusių kvadrupolinės sąveikos paveiktų spektrinių juostų, kurių, remiantis tik 1D ^{23}Na BMR rezultatais, atskirti nepavyksta. Spektrinių juostų atskyrimui papildomai buvo užregistruoti ^{23}Na MQMAS spektrai [41, 65]. Kaip aprašyta 2.9.2 skyriuje, šiuo metodu galime nustatyti kiek spektrinių juostų sudaro 1D BMR spektrus ir įvertinti spektrinių juostų plotį (padeda įvertinti C_Q parametro vertę). 4.12 paveikslėlyje pavaizduotas spektras yra sudarytas iš keturių spektrinių juostų, atitinkančių keturias skirtingas ^{23}Na chemines aplinkas. Gauta informacija leidžia aproksimuoti 1D ^{23}Na MAS BMR spektrus teorinėmis kreivėmis ir įvertinti ^{23}Na branduolių cheminių aplinkų kvadrupolinės sąveikos parametrus. Stebime, kad ^{23}Na branduolių cheminės aplinkos yra beveik simetrinės (C_Q parametro vertė yra MHz eilės), tačiau negalime tiksliai identifikuoti bandinius sudarančius junginių ar tikslaus jų kiekio.

5. Pagrindiniai rezultatai ir išvados

Magistro studijų baigiamojo darbo metu buvo pasiekti rezultatai ir išvados yra:

1. Užregistruoti kalcio chlorapatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) bandinių $^{35,37}\text{Cl}$ plačiajuosčiai ir MAS BMR spektrai 9,4 T ir 14,1 T magnetiniuose laukuose. Nustatyta, kad ClAp yra sudaryti iš dvejų struktūrinių fazių, kurių viena atitinka kristalinę struktūrą ir yra aproksimuojama kvadrupolinės sąveikos modeliu (teorinio modelio parametrai – $\delta_{iso} = 157$ ppm, $C_Q = 1,7$ MHz, o $\eta_Q = 0$), o kita – stiklo tipo struktūrinė fazė, aproksimuojama „Czjzek“ modeliu (teorinio modelio parametrai – $\delta_{iso} = 159$ ppm, $\sigma_C = 0,4$).
2. Užregistruoti $^{35,37}\text{Cl}$ BMR spektrai leidžia įvertinti kristalinės ir stiklo tipo struktūrinių fazių kiekius bandiniuose, kas suteikia galimybę tiksliai valdyti ClAp sintezę. Nustatyta, kad keičiant KCl santykį, galime kontroliuoti struktūrinių fazių kiekius: KCl druska skatina stiklo tipo struktūrinės fazės susiformavimą, CaCl_2 – kristalinės struktūrinės fazės susiformavimą. ACP:terpė santykis taip pat lemia struktūrinių fazių kiekius – šiam santykiui mažėjant, kristalinės struktūrinės fazės kiekis didėja.
3. ^{31}P MAS BMR spektruose stebime spektrines juostas, atitinkančias α - ir γ - ZrP legiruotas skirtingu NH_4^+ , K^+ ir Na^+ jonais lygiu. Legiruojant ZrP tarpsluoksnius NH_4^+ jonais, stebime α - ir γ - NH_4ZrP atitinkančias spektrines juostas, K^+ – α -ZrP ir α -KZrP, o Na^+ – α -ZrP ir aukštu legiravimo lygiu Na^+ jonais pasižyminčiu γ -ZrP. Tyrimų metu buvo patvirtinta, kad ZrP sintezės metu H_3PO_4 skatina α -ZrP polimorfo susiformavimą, o MH_2PO_4 – γ -ZrP. Papildomų jonų mainų su HCl metu stebime jonų pašalinimą iš ZrP tarpsluoksnių ir gryųjų ZrP polimorfų susiformavimą.
4. ^{31}P - ^{31}P 1Q-2Q BMR spektruose stebėjome sąveikas tarp kelių ^{31}P branduolius atitinkančių spektrinių juostų. Buvo padaryta išvada – α - ir γ - NH_4ZrP polimorfai yra sudaryti iš dvejų struktūrinių fazių. Tačiau, ZrP junginiuose, sintezės metu naudojant KH_2PO_4 druską, visi ^{31}P branduoliai sąveikauja tarpusavyje. Buvo iškelta hipotezė – tiriamieji junginiai yra sudaryti iš α -ZrP ir α -KZrP 2D sluoksnių, išsidėsčiusių pakaitomis vienas ant kito.
5. Iš ^{23}Na MAS ir MQMAS BMR spektrinių duomenų nustatyta, kad ^{23}Na branduoliai ZrP junginiuose, susintetintuose naudojant NaH_2PO_4 druską, yra penkiose skirtingose cheminėse aplinkose.

Tyrimų rezultatai publikuoti:

1. K. Melánová, L. Beneš, R. Lemežis, V. Klimavičius and J. Smolík. Minimal liquid-assisted method for synthesis of ammonium, sodium, and potassium intercalated zirconium hydrogen

- phosphate: the effect of the cation used on the formation of an α - or γ -structure, Dalton Transactions, 2026, 55, 885-893. <https://doi.org/10.1039/d5dt02548f>
2. R. Lemežis, J. Stadulis, A. Drabavičius, A. Zarkov, V. Klimavicius. Chlorine NMR as a Sensitive Probe to Study Crystalline to Glass-like Interface in Calcium Phosphates, Langmuir, 2026, in press.

Tyrimų rezultatai pristatyti mokslinėse konferencijose:

1. Žodinis pranešimas tema ^{35}Cl and ^{37}Cl Solid-state NMR study of calcium chlorapatite tarptautinėje studentų konferencijoje „Open Readings“, vykusioje 2025-05-13 – 05-16 Vilniuje.
2. Žodinis pranešimas tema Halofosfatų $^{35},^{37}\text{Cl}$ kietojo kūno BMR tyrimas nacionalinėje studentų konferencijoje „Studentų moksliniai tyrimai 2024/2025“, vykusioje 2025-06-13 Vilniuje.
3. Stendinis pranešimas tema Cirkonio fosfatų kietojo kūno BMR tyrimas nacionalinėje studentų konferencijoje „Mokslo vasara su LMT“, vykusioje 2025-08-26 Vilniuje, Lietuvoje.
4. Žodinis pranešimas tema Cirkonio fosfatų BMR tyrimas nacionalinėje studentų konferencijoje „Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai“ vykusioje 2026-04-17 Vilniuje, Lietuvoje.
5. Žodinis pranešimas tema NMR investigation of Zirconium Phosphates tarptautinėje konferencijoje „Baltic Resonance 2026“ vykusioje 2026-04-23 – 04-24 Vilniuje, Lietuvoje.
6. Stendinis pranešimas tema NMR investigation of Zirconium Phosphates tarptautinėje studentų konferencijoje „Open Readings“, vykusioje 2026-04-27 – 04-30 Vilniuje.

- [1] Mare, P. H. L. Rock Phosphates in Agriculture. *Experimental Agriculture*, **1991**, 27 (4), 413–422. <https://doi.org/10.1017/S0014479700019396>.
- [2] Antoun, H. Beneficial Microorganisms for the Sustainable Use of Phosphates in Agriculture. *Procedia Engineering*, **2012**, 46, 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.446>.
- [3] Li, J.; Wang, L.; Han, M.; Xiong, Y.; Liao, R.; Li, Y.; Sun, S.; Maharjan, A.; Su, B. The Role of Phosphate-Containing Medications and Low Dietary Phosphorus-Protein Ratio in Reducing Intestinal Phosphorus Load in Patients with Chronic Kidney Disease. *Nutrition Diabetes*, **2019**, 9, 14. <https://doi.org/10.1038/s41387-019-0080-2>.
- [4] Fulmali, A.; Bharate, S. S. Phosphate Moiety in FDA-Approved Pharmaceutical Salts and Prodrugs. *Drug Development Research*, **2022**, 83 (5), 1059–1074. <https://doi.org/10.1002/ddr.21953>.
- [5] Hidalgo-Carrillo, J.; Sebtí, J.; Aramendía, M. A.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Sebtí, S.; Urbano, F. J. A Study on the Potential Application of Natural Phosphate in Photocatalytic Processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2010**, 344 (2), 475–481. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.020>.
- [6] Liu, C.; Wang, Y.; Sun, J.; Chen, A. A Review on Applications of Layered Phosphorus in Energy Storage. *Transactions of Tianjin University*, **2020**, 26 (2), 104–126. <https://doi.org/10.1007/s12209-019-00230-x>.
- [7] Boetti, N. G.; Pugliese, D.; Ceci-Ginistrelli, E.; Lousteau, J.; Janner, D.; Milanese, D. Highly Doped Phosphate Glass Fibers for Compact Lasers and Amplifiers: A Review. *Applied Sciences*, **2017**, 7 (12), 1295. <https://doi.org/10.3390/app7121295>.
- [8] Shtepliuk, I. A DFT Study of Phosphate Ion Adsorption on Graphene Nanodots: Implications for Sensing. *Sensors (Basel)*, **2023**, 23 (12), 5631. <https://doi.org/10.3390/s23125631>.
- [9] Huminicki, D. M. C.; Hawthorne, F. C. The Crystal Chemistry of the Phosphate Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2002**, 48 (1), 123–253. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.5>.
- [10] Lumpkin, G. R.; Geisler-Wierwille, T. Minerals and Natural Analogues. In *Comprehensive Nuclear Materials*; Elsevier, 2012; pp 563–600. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00111-7>.
- [11] Chiu, Y.-C.; Liu, W.-R.; Chang, C.-K.; Liao, C.-C.; Yeh, Y.-T.; Jang, S.-M.; Chen, T.-M. Ca₂PO₄Cl: Eu²⁺: An Intense near-Ultraviolet Converting Blue Phosphor for White Light-Emitting Diodes. *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, 20 (9), 1755. <https://doi.org/10.1039/b920610h>.
- [12] Sinusaite, L.; Antuzevics, A.; Popov, A. I.; Rogulis, U.; Misevicius, M.; Katelnikovas, A.; Kareiva, A.; Zarkov, A. Synthesis and Luminescent Properties of Mn-Doped Alpha-Tricalcium Phosphate. *Ceramics International*, **2021**, 47 (4), 5335–5340. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.114>.
- [13] Maske, R. T.; Yerpude, A. N.; Dhoble, S. J. Wet Chemical Synthesis of Sm³⁺ Doped Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ Phosphor for w-LED Application. *Materials Letters: X*, **2023**, 19, 100214. <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2023.100214>.
- [14] Casciola, M. From Layered Zirconium Phosphates and Phosphonates to Nanofillers for Ionomeric Membranes. *Solid State Ionics*, **2019**, 336, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.005>.
- [15] Ramos-Garcés, M. V.; González-Villegas, J.; López-Cubero, A.; Colón, J. L. New Applications of Zirconium Phosphate Nanomaterials. *Accounts of Materials Research*, **2021**, 2 (9), 793–803. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00102>.
- [16] Lo Giudice, R.; Puleio, F.; Rizzo, D.; Alibrandi, A.; Lo Giudice, G.; Centofanti, A.; Fiorillo, L.; Di Mauro, D.; Nicita, F. Comparative Investigation of Cutting Devices on Bone Blocks: An SEM Morphological Analysis. *Applied Sciences*, **2019**, 9 (2), 351. <https://doi.org/10.3390/app9020351>.

- [17] Seo, J. W.; Schryvers, D. TEM Investigation of the Microstructure and Defects of CuZr Martensite. Part I: Morphology and Twin Systems. *Acta Materialia*, **1998**, 46 (4), 1165–1175. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00333-9).
- [18] Lou, Z.; Zhang, Y.; Li, Y.; Xu, L. Study on Microscopic Physical and Chemical Properties of Biomass Materials by AFM. *Journal of Materials Research and Technology*, **2023**, 24, 10005–10026. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.176>.
- [19] Epp, J. X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*; Elsevier, 2016; pp 81–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>.
- [20] Bacsik, Z.; Mink, János; and Keresztury, G. FTIR Spectroscopy of the Atmosphere. I. Principles and Methods. *Applied Spectroscopy Reviews*, **2004**, 39 (3), 295–363. <https://doi.org/10.1081/ASR-200030192>.
- [21] Ryabchykov, O.; Guo, S.; Bocklitz, T. Analyzing Raman Spectroscopic Data. *Physical Sciences Reviews*, **2019**, 4 (2). <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0043>.
- [22] Laws, D. D.; Bitter, H.-M. L.; Jerschow, A. Solid-State NMR Spectroscopic Methods in Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, 41 (17), 3096–3129. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020902\)41:17%3C3096::AID-ANIE3096%3E3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020902)41:17%3C3096::AID-ANIE3096%3E3.0.CO;2-X).
- [23] Martineau, C.; Senker, J.; Taulelle, F. NMR Crystallography. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Elsevier, 2014; Vol. 82, pp 1–57. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800184-4.00001-1>.
- [24] Brown, S. P.; Spiess, H. W. Advanced Solid-State NMR Methods for the Elucidation of Structure and Dynamics of Molecular, Macromolecular, and Supramolecular Systems. *Chemical Reviews Journal*, **2001**, 101 (12), 4125–4156. <https://doi.org/10.1021/cr990132e>.
- [25] Mathew, R.; Gunawidjaja, P. N.; Izquierdo-Barba, I.; Jansson, K.; García, A.; Arcos, D.; Vallet-Regí, M.; Edén, M. Solid-State³¹P and¹H NMR Investigations of Amorphous and Crystalline Calcium Phosphates Grown Biomimetically From a Mesoporous Bioactive Glass. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115 (42), 20572–20582. <https://doi.org/10.1021/jp206237n>.
- [26] Levitt, M. H. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*; John Wiley & Sons, 2013.
- [27] Goldburg, W. I. Approach to Boltzmann Equilibrium of the Nuclear Spins in a Quadrupolar Solid. *Physical Review*, **1959**, 115 (1), 48–56. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.115.48>.
- [28] Hinshaw, W. S.; Lent, A. H. An Introduction to NMR Imaging: From the Bloch Equation to the Imaging Equation. *Proceedings of the IEEE*, **1983**, 71 (3), 338–350. <https://doi.org/10.1109/PROC.1983.12592>.
- [29] Magic Angle Spinning in Solid State n.m.r. Spectroscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **1981**, 299 (1452), 505–520. <https://doi.org/10.1098/rsta.1981.0032>.
- [30] Jerschow, A. From Nuclear Structure to the Quadrupolar NMR Interaction and High-Resolution Spectroscopy. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **2005**, 46 (1), 63–78. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2004.12.001>.
- [31] NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials | Wiley <https://www.wiley.com/en-us/NMR+of+Quadrupolar+Nuclei+in+Solid+Materials-p-9781118588840>.
- [32] Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy | Wiley <https://www.wiley.com/en-us/Introduction+to+Solid-State+NMR+Spectroscopy-p-9781405109147>.
- [33] Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2002**, 40 (1), 70–76. <https://doi.org/10.1002/mrc.984>.
- [34] Bak, M.; Rasmussen, J. T.; Nielsen, N. C. SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance*, **2000**, 147 (2), 296–330. <https://doi.org/10.1006/jmre.2000.2179>.
- [35] Srivastava, D. J.; Giammar, M.; Venetos, M. C.; McCarthy-Carney, L.; Grandinetti, P. J. MRSimulator: A Cross-Platform, Object-Oriented Software Package for Rapid Solid-State NMR

- Spectral Simulation and Analysis. *The Journal of Chemical Physics*, **2024**, 161 (21), 212501. <https://doi.org/10.1063/5.0237608>.
- [36] Czjzek, G. Electric Field Gradients in Amorphous Materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **1982**, 199 (1), 37–44. [https://doi.org/10.1016/0167-5087\(82\)90175-2](https://doi.org/10.1016/0167-5087(82)90175-2).
- [37] Dufour, G.; Evrard, B.; De Tullio, P. 2D-Cosy NMR Spectroscopy as a Quantitative Tool in Biological Matrix: Application to Cyclodextrins. *The American Association of Pharmaceutical Scientists Journal*, **2015**, 17 (6), 1501–1510. <https://doi.org/10.1208/s12248-015-9806-9>.
- [38] Lysak, D. H.; Bermel, W.; Moxley-Paquette, V.; Michal, C.; Ghosh-Biswas, R.; Soong, R.; Nashman, B.; Lacerda, A.; Simpson, A. J. Cutting without a Knife: A Slice-Selective 2D¹H–¹³C HSQC NMR Sequence for the Analysis of Inhomogeneous Samples. *Analytical Chemistry Journal*, **2023**, 95 (38), 14392–14401. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c02756>.
- [39] Senior, M. M.; Williamson, R. T.; Martin, G. E. Using HMBC and ADEQUATE NMR Data To Define and Differentiate Long-Range Coupling Pathways: Is the Crews Rule Obsolete? *Journal of Natural Products*, **2013**, 76 (11), 2088–2093. <https://doi.org/10.1021/np400562u>.
- [40] Durand, E.; Clemancey, M.; Quoineaud, A.-A.; Verstraete, J.; Espinat, D.; Lancelin, J.-M. ¹H Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) as a Powerful Tool for the Analysis of Hydrocarbon Mixtures and Asphaltenes. *Energy Fuels*, **2008**, 22 (4), 2604–2610. <https://doi.org/10.1021/ef700775z>.
- [41] Brown, S. P.; Heyes, S. J.; Wimperis, S. Two-Dimensional MAS Multiple-Quantum NMR of Quadrupolar Nuclei. Removal of Inhomogeneous Second-Order Broadening. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, **1996**, 119 (2), 280–284. <https://doi.org/10.1006/jmra.1996.0088>.
- [42] Feike, M.; Demco, D. E.; Graf, R.; Gottwald, J.; Hafner, S.; Spiess, H. W. Broadband Multiple-Quantum NMR Spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, **1996**, 122 (2), 214–221. <https://doi.org/10.1006/jmra.1996.0197>.
- [43] Pines, A.; Gibby, M. G.; Waugh, J. S. Proton-Enhanced Nuclear Induction Spectroscopy. A Method for High Resolution NMR of Dilute Spins in Solids. *The Journal of Chemical Physics*, **1972**, 56 (4), 1776–1777. <https://doi.org/10.1063/1.1677439>.
- [44] Hahn, E. L. Spin Echoes. *Physical Review*, **1950**, 80 (4), 580–594. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.580>.
- [45] Hung, I.; Gan, Z. On the Practical Aspects of Recording Widelane QCPMG NMR Spectra. *Journal of Magnetic Resonance*, **2010**, 204 (2), 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2010.03.001>.
- [46] Sinusaite, L.; Kareiva, A.; Zarkov, A. Thermally Induced Crystallization and Phase Evolution of Amorphous Calcium Phosphate Substituted with Divalent Cations Having Different Sizes. *Crystal Growth & Design*, **2021**, 21 (2), 1242–1248. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01534>.
- [47] Troup, J. M.; Clearfield, A. On the Mechanism of Ion Exchange in Zirconium Phosphates. 20. Refinement of the Crystal Structure of α-Zirconium Phosphate. *Inorganic Chemistry*, **1977**, 16, 12, 3311–3314. <https://doi.org/10.1021/ic50178a065>.
- [48] MRSimulator: A cross-platform, object-oriented software package for rapid solid-state NMR spectral simulation and analysis | The Journal of Chemical Physics | AIP Publishing <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/161/21/212501/3323086/MRSimulator-A-cross-platform-object-oriented>.
- [49] Newville, M.; Otten, R.; Nelson, A.; Stensitzki, T.; Ingargiola, A.; Allan, D.; Fox, A.; Carter, F.; Michał; Osborn, R.; et al. Lmfit/Lmfit-Py: 1.3.1, 2024. <https://doi.org/10.5281/zenodo.10998841>.
- [50] Ivanyuk, G. Y.; Yakovenchuk, V. N.; Pakhomovsky, Y. A.; Panikorovskii, T. L.; Konoplyova, N. G.; Bazai, A. V.; Bocharov, V. N.; Antonov, A. A.; Selivanova, E. A. Goryainovite, Ca₂ PO₄ Cl, a New Mineral from the Stora Sahavaara Iron Ore Deposit (Norrbotten, Sweden). *GFF*, **2017**, 139 (1), 75–82. <https://doi.org/10.1080/11035897.2016.1227363>.
- [51] Power, W. P.; Wasylishen, R. E.; Mooibroek, Sandra.; Pettitt, B. A.; Danchura, Werner. Simulation of NMR Powder Line Shapes of Quadrupolar Nuclei with Half-Integer Spin at Low-

- Symmetry Sites. *The Journal of Physical Chemistry*, **1990**, 94 (2), 591–598. <https://doi.org/10.1021/j100365a019>.
- [52] Vaughn, J. S.; Lindsley, D. H.; Nekvasil, H.; Hughes, J. M.; Phillips, B. L. Complex F,Cl Apatite Solid Solution Investigated Using Multinuclear Solid-State NMR Methods. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2018**, 122 (1), 530–539. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09912>.
- [53] White, T. J.; ZhiLi, D. Structural Derivation and Crystal Chemistry of Apatites. *Acta Crystallographica section B Structural Science*, **2003**, 59 (1), 1–16. <https://doi.org/10.1107/S0108768102019894>.
- [54] Schramm, S.; Oldfield, E. High Resolution Solid-State n.m.r. Studies of Quadrupolar Nuclei: Quadrupole-Induced Shifts in Variable-Angle Sample-Spinning of a Borosilicate Glass. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1982**, No. 17, 980. <https://doi.org/10.1039/c39820000980>.
- [55] Meldrum A., Wang, L. M., Ewing R. C. Electron-irradiation-Induced phase segregation in Crystalline and amorphous apatite: A TEM Study. *American Mineralogist*, **1997**, 82, 858–869. <https://doi.org/10.2138/am-1997-9-1003>
- [56] Bae, I.-T.; Zhang, Y.; Weber, W. J.; Higuchi, M.; Giannuzzi, L. A. Electron-Beam Induced Recrystallization in Amorphous Apatite. *Applied Physics Letters*, **2007**, 90 (2), 021912. <https://doi.org/10.1063/1.2430779>.
- [57] Bisio, C.; Brendlé, J.; Cahen, S.; Feng, Y.; Hwang, S.-J.; Melanova, K.; Nocchetti, M.; O'Hare, D.; Rabu, P.; Leroux, F. Recent Advances and Perspectives on Intercalation Layered Compounds Part 1: Design and Applications in the Field of Energy. *Dalton Transactions*, **2024**, 53 (35), 14525–14550. <https://doi.org/10.1039/D4DT00755G>.
- [58] Ferragina, C.; Rocco, R. D. Compounds of γ -zirconium hydrogen phosphate with cadmium ions: part 1. preparation, thermal behavior and x-ray characterization of the Cd^{2+} exchanged and CdS intercalated materials. *Termochimica Acta*, **2000**, 363 (1-2), 81–91. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00601-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00601-8)
- [59] Bestaoui, N.; Spurr, N. A.; Clearfield, A. Intercalation of Polyetheramines into α -Zirconium Phosphate. *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, 16 (8), 759–764. <https://doi.org/10.1039/B511351B>.
- [60] Liao, H.; Jiang, Y.; Wei, X.; Zhao, X.; Lai, W.; An, N.; Ma, Y.; Dai, S.; Hou, Z. Intercalated Zirconium Phosphate Promotes Reductive Amination of Carbon Dioxide. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering Journal*, **2024**, 12 (7), 2632–2645. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c06479>.
- [61] Clayden, N. J. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study of γ -Zirconium Phosphate. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1987**, 1877–1881. <https://doi.org/10.1039/DT9870001877>
- [62] Segawa, K., Nakajima Y. ^{31}P -MAS NMR Spectroscopic Studies with Zirconium Phosphate Catalysts. *Journal of Catalysis*, **1986**, 101 (1), 81–89. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90231-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90231-9).
- [63] MacLachlanl', D. J.; Morgan, K. R. ^{31}P Solid-State NMR Studies of the Structure of Amine-Intercalated α -Zirconium Phosphate. Reaction of α -Zirconkonium Phosphate with Excess Amine. *Journal of Physical Chemistry*, **1992**, 96, 3458–3464.
- [64] Fildes, D.; Villemin, D.; Jaffrès, P.-A.; Caignaert, V. Potassium Exchanged Zirconium Hydrogen Phosphate $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POK})_2$: A Heterogeneous Basic Catalyst for Knoevenagel Reaction without Solvent. *Green Chem.*, **2001**, 3 (1), 52–56. <https://doi.org/10.1039/b009199p>.
- [65] Massiot, D.; Touzo, B.; Trumeau, D.; Coutures, J. P.; Virlet, J.; Florian, P.; Grandinetti, P. J. Two-Dimensional Magic-Angle Spinning Isotropic Reconstruction Sequences for Quadrupolar Nuclei. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **1996**, 6 (1), 73–83. [https://doi.org/10.1016/0926-2040\(95\)01210-9](https://doi.org/10.1016/0926-2040(95)01210-9).

Fosfatinių funkcinių medžiagų kietojo-kūno BMR tyrimas

Rokas Lemežis

Santrauka

Fosfatiniai junginiai – junginių klasė pritaikomi žemės ūkio [1, 2], farmacijos [3, 4], optikos [7, 8], energetikos [5, 6] ir kitose srityse. Fosfatų įvairovę lemia jų gebėjimas formuoti skirtingas kristalines struktūras – nuo paprastų ortofosfatų iki sudėtingų polifosfatinių tinklų, kurie pasižymi skirtingomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis. Magistro baigiamojo darbo metu yra tiriamos medžiagos, kurios gali būti panaudotos ateities technologijose, tokiose kaip medicinos ar šviesos technologijos (Kalcio halofosfatai) [11, 12] ir baterijose kaip kietieji elektrolitai (Cirkonio fosfatai) [14, 15].

Šio darbo tikslas – ištirti perspektyvius kalcio ir cirkonio fosfatus naudojant pažangius kietojo-kūno BMR spektroskopijos metodus. Tiriamieji halofosfatai yra sudaryti iš kristalinės ir stiklo tipo struktūrinių fazių, kurių santykis priklauso nuo sintezės parametrų. Kvadrupolinių branduolių, $^{35,37}\text{Cl}$ BMR tyrimai, dėl struktūriniais pokyčiams jautrios kvadrupolinės sąveikos, suteikia galimybę charakterizuoti tiriamuosius bandinius sudarančias struktūras. Kita grupė tiriamųjų junginių, cirkonio fosfatai, yra legiruoti NH_4^+ , K^+ ir Na^+ jonais, kurie pakeičia junginių savybes molekuliniam lygmenyje. ^{31}P ir ^{23}Na branduolių, 1D ir 2D MAS BMR tyrimai suteikia galimybę charakterizuoti šiuos junginius – nustatyti dėl legiravimo atsiradusius struktūrinius pokyčius, paaiškinti legiravimo mechanizmus bei sąveikaujančių branduolių poras kristalinėje struktūroje.

Tyrimo metu buvo nustatyta, kad halofosfatuose, priklausomai nuo naudojamo KCl ir CaCl_2 druskų santykio sintezės terpėje, galime kontroliuoti kristalinės ir stiklo tipo struktūrinių fazių formavimąsi. Esant $\text{KCl}:\text{CaCl}_2 = 9:1$, yra skatinama stiklo tipo fazės formavimasis, o $\text{KCl}:\text{CaCl}_2 = 6:4$ – kristalinės struktūrinės fazės formavimasis. Darbo metu, pagal ^{35}Cl MAS BMR ir SEM rezultatus, buvo iškelta hipotezė – bandinio dalelės yra sudarytos iš kristalo, padengto stiklo struktūra, kuri buvo patvirtinta TEM rezultatais. Cirkonio fosfatų ^{31}P MAS BMR spektruose nustatėme α - ir γ -ZrP polimorfų, legiruotų NH_4^+ , K^+ ir Na^+ jonais, charakteringųjų spektrinių juostų cheminius poslinkius. Taip pat, ^{31}P - ^{31}P 1Q-2Q BMR spektruose stebėjome dipolinę sąveiką, leidžiančią spektrines juostas atitinkančius branduolius priskirti skirtingiems kristalo motyvams.

Solid-state NMR of Phosphate functional materials

Rokas Lemežis

Summary

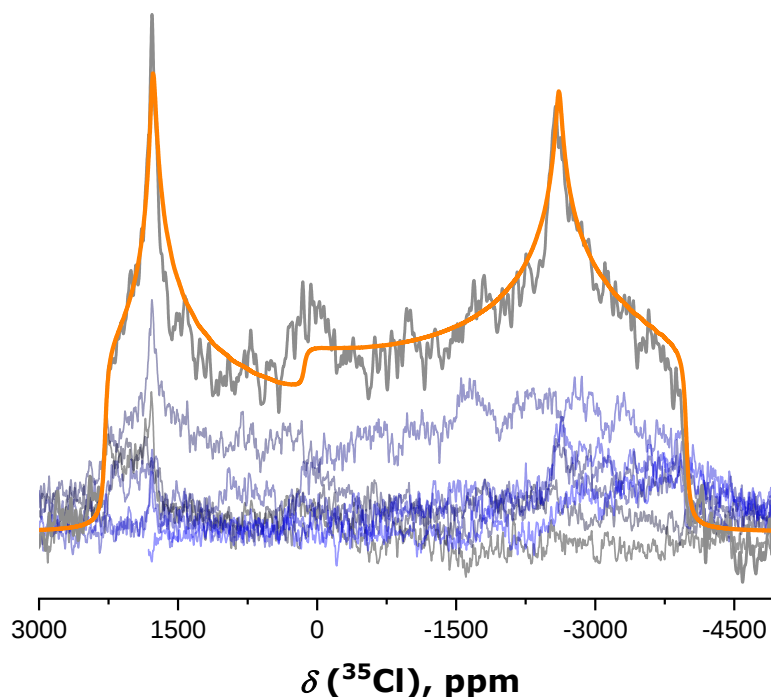
Phosphate compounds are a family of materials widely applicable in agriculture [1, 2], pharmaceuticals [3, 4], optics [7, 8], energy [5, 6] and other fields to name a few. The diversity arises from their ability to form wide range of crystalline structures, ranging from simple orthophosphates to complex polyphosphate networks, which exhibit different physical and chemical properties. During this research, materials with wide range of applications including medicine and optics (Calcium halophosphates) [11, 12] and solid-state electrolyte in batteries (Zirconium phosphates) [14, 15] were investigated.

The aim of this work was to analyze multiple types of phosphorus-based materials using advance solid-state NMR methods. First group of materials, calcium halophosphates, exhibit crystalline and glassy-type structures and its dependance on synthesis parameters. Characterization of structural phases of the materials employs the properties of quadrupolar nuclei, $^{35,37}\text{Cl}$, present in the structure of the materials. $^{35,37}\text{Cl}$ NMR enables observation of quadrupolar interaction, which is sensitive to structural changes in the environment of the nucleus. The second group of materials, zirconium phosphates, are intercalated with NH_4^+ , K^+ and Na^+ ions, changing their structure and properties at a molecular level. Employed ^{31}P and ^{23}Na , 1D and 2D MAS NMR methods enable characterization of the compounds – reveals structural changes after intercalation, doping mechanisms and dipolar interaction between nuclei.

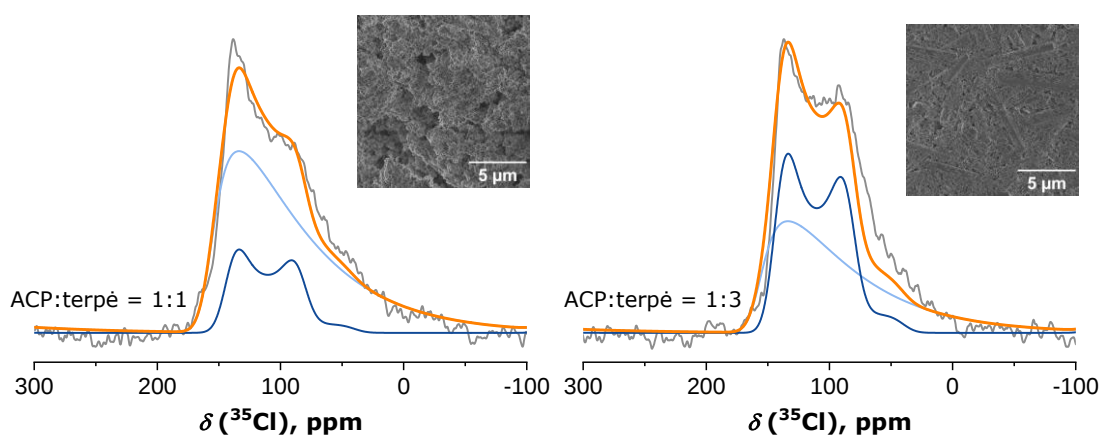
It was found, that the ratio of KCl and CaCl_2 salts in the synthesis medium, enables the control of structural phases present in the calcium halophosphate samples. KCl salt promotes formation of glassy-type structure while CaCl_2 – crystalline structural phase. Using joint ^{35}Cl MAS NMR and SEM results we hypothesize, that samples consist of crystalline phase surrounded by glassy-type structure. This hypothesis was confirmed using TEM imaging results. Additionally, we confirmed presence of α - and γ - ZrP polymorphs, intercalated with NH_4^+ , K^+ and Na^+ ions, and determined chemical shift of the characteristic peaks. In conjunction with ^{31}P - ^{31}P 1Q-2Q NMR spectra, we determined dipolar interaction present in the crystalline structure, which enabled determination of crystal motifs in the samples.

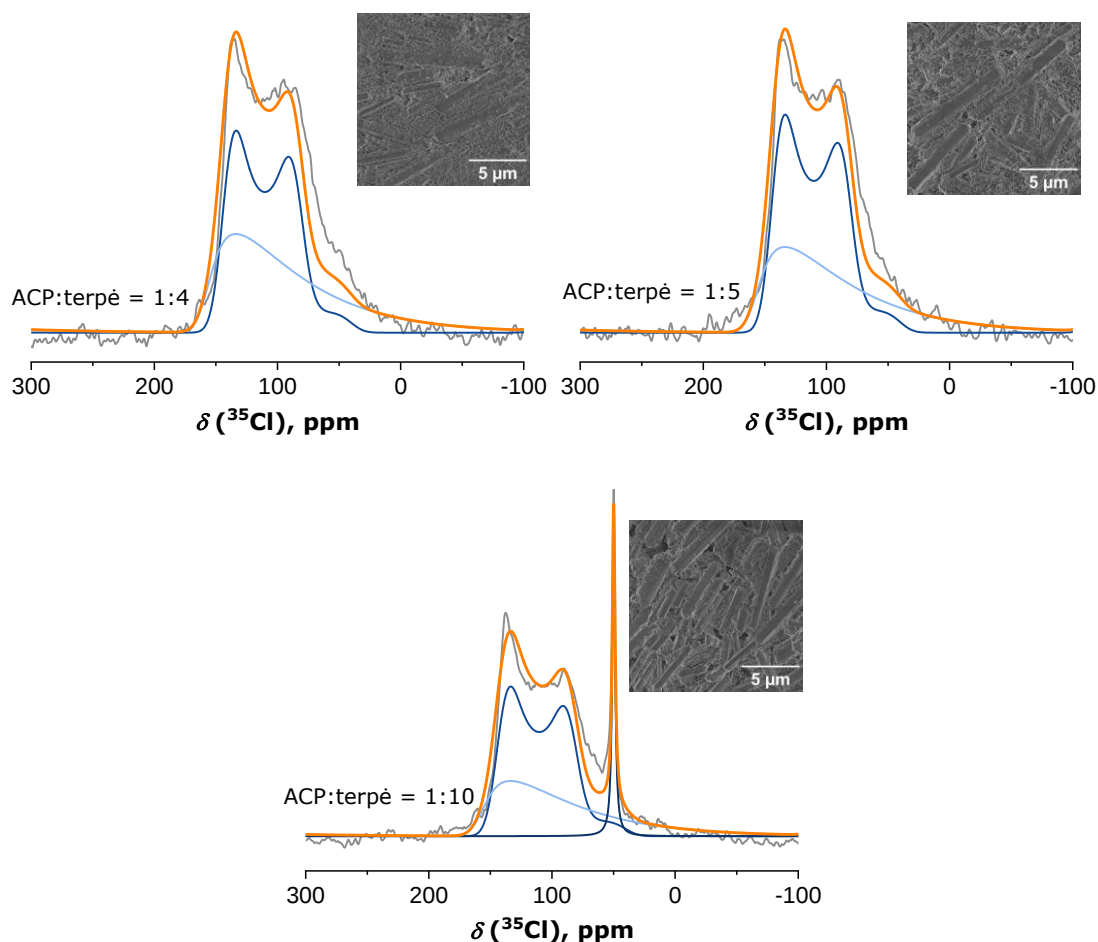
Priedai

1. Kalcio halofosfatų ^{35}Cl MAS BMR spektrai



P1 pav. Gorijonavito ($\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$) ^{35}Cl plačiajuostis BMR spektras. Bandinys buvo susintetintas naudojant $\text{KCl}:\text{CaCl}_2 = 4:6$, $\text{ACP}:\text{terpės} = 1:2$, $T_{\text{kaitinimo}} = 750\text{ }^\circ\text{C}$ ir $t = 5\text{ h}$. Plonomis linijomis arba mėlynos spalvos atspalviais pavaizduotos kreivės atitinka užregistruotus spektrus, pilka spalva – užregistruotų spektrų suma, o oranžine – kvadrupolinės sąveikos modelio kreivė. Spektrai buvo užregistruoti spektrinę sritį vienalytiškai žadinant kas 62,5 kHz iš viso septynis kartus.





P2 pav. Kalcio chlorapatito bandinių ^{35}Cl MAS BMR spektrai. Bandiniai buvo susintetinti naudojant $\text{KCl}:\text{CaCl}_2 = 6:4$, ACP:terpės = 1:1; 1:3; 1:4; 1:5; 1:10, $T_{\text{kaitinimo}} = 750^\circ\text{C}$ ir $t = 5$ h. Pilka spalva yra pavaizduoti eksperimentiniai duomenys, užregistruoti naudojant „Hahn echo“ impulsų seką, tamsiai mėlyna – kvadrupolinės sąveikos modelio komponentė, šviesiai mėlyna – „Czjzek“ modelio komponentė, o oranžine – šių modelių suma. ACP:terpė = 1:10 bandinio spektre taip pat stebime juoda spalva pavaizduota spektrinę juostą, kuri NaCl druską. Paveikslėliuose taip pat pateiktos bandinių SEM nuotraukos.