

Kryžminės poliarizacijos kinetika glicino milteliuose

Cross-polarization kinetics in glycine powder

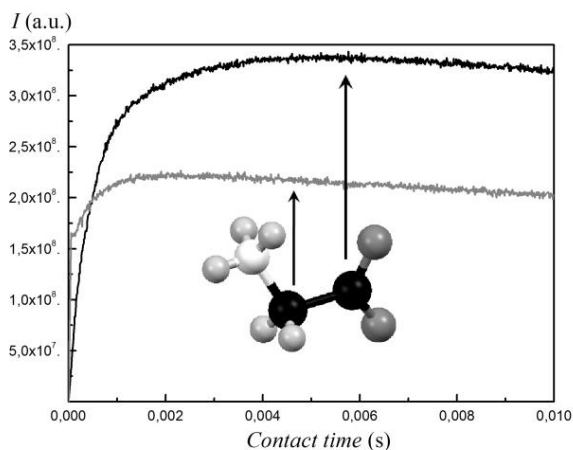
Laurynas Dagys, Vytautas Balevičius

Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 3, LT-10222 Vilnius

laurynas.dagys@ff.vu.lt

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR) daro vis reikšmingesnius proveržius kristalografijos srityje [1]. Nors difrakciniai metodai išlieka vieni patikimiausių, tačiau jie turi savų silpnybių. Bene svarbiausia iš jų, tai lengvųjų atomų, dažniausia vandenilių, tikslios lokalizacijos problema. Dėl šios priežasties BMR tyrimai rado dar vieną taikymo nišą. Kryžminė poliarizacija (CP) yra metodika sukurta ir paprastai naudojama kietojo kūno BMR spektrometrijoje siekiant pagerinti signalo ir triukšmo santykį ir taip paspartinti BMR eksperimentus. Iš kitos pusės, poliarizacijos pernaša yra nulemta sukinių sąveikos, taigi ir medžiagos struktūros. Todėl, per CP kinetiką ir sukinių sąveikos konstantų nagrinėjimą atsiranda galimybė tiesiogiai nustatyti lengvųjų atomų padėtis bei jų dinamiką [2, 3].

Šiame darbe buvo tyrinėjamas $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ kryžminės poliarizacijos kinetikos glicino miltelių bandinyje. Matavimai buvo atlikti taikant magiškojo kampo sukimo (MAS) techniką *Bruker AVANCE III HD* spektrometru 9,4 T magnetiniame lauke, kurį sukuria *Bruker Ascend 400WB* superlaidusis magnetas. Darbo metu atskiroms ^{13}C spektrinėms smailėms buvo užregistruotos skirtingos kinetinės kreivės (1 pav.).



1 pav. $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ kryžminės poliarizacijos kinetikos skirtingiems glicino anglies BMR signalams.

$^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ poliarizacijos pernaša vykdoma iš protonų posistemės (termodinamine prasme - rezervuaro), kuri, lyginant sukinių temperatūras, yra „šaltesnė“, į „karštesnę“ ^{13}C sukinių posistemę. Aptiktos skirtingos CP kinetikos skirtingoms cheminėms glicino grupėms byloja apie lokaliuosius ^{13}C branduolių apsuptyje ypatumus. Jie gali būti sietini su itin skirtingais protonų rezervuarų, bekontaktojančių su ^{13}C , tinkamais mastais.

Medžiagos savo struktūra gali būti amorfinė, kristalinė, arba, kas yra itin aktualu šiuolaikinėje medžiagotyroje, – nanostruktūrizuotos. Todėl CP kinetikos aprašymui taikomas modelis turi būti pakankamai universalus ir lankstus. Darbe buvo panaudotas neklasikinis sukinių sąveikos modelis, kuris įskaito lokalių sukinių spiečių $S-I_N$ (glicino atveju tai būtų $S = ^{13}\text{C}$ ir $I = ^1\text{H}$) susiformavimo galimybę. Tuomet CP signalo intensyvumas, kuris yra proporcingas makroskopiniam S sukinių posistemės įmagnetėjimui $\langle S_z \rangle(t)$, aprašomas išraiška [4]:

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

čia k_1 ir k_2 yra spartos konstantos, kurios siejasi su sukinių difuzijos trukme (T_{dif}): $k_1 = 1/T_{dif}$ ir $k_2 = 3/2 \cdot k_1$, N yra ekvivalentinių sąveikaujančių sukinių porų skaičius $S-I_N$ spiečiuje, $T_{1\rho}$ yra I branduolių sukinių ir gardelės relaksacijos trukmė besisukančioje koordinatinių sistemoje, o $g_n(t)$ yra CP intensyvumo oscilijas nusakanti funkcija. Tyrimo metu pagrindinis dėmesys buvo skiriamas būtent šiems parametrams, kadangi jie gali patvirtinti minėtą modelio lankstumą, o taip pat leidžia kur kas lengviau nustatyti sąsajas su mikroskopiniais sukinių dinamikos modeliais [2, 3].

Taikant šį modelį buvo gauta naujų duomenų apie glicino struktūrą ir sukinių dinamiką. Buvo nustatyta sukinių difuzijos sparta, relaksacijos trukmės, ir $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ sukinių spiečių stochiometrija. Gauti tokią informaciją miltelių bandiniams būtų neįmanoma naudojant tradicinius, pvz. Rentgeno difrakcijos metodus. Dėl šios priežasties, šis darbas parodo, jog BMR spektrometrija gali būti labai efektyvus įrankis kebloms kristalografijos problemoms spręsti.

Reikšminiai žodžiai: kryžminė poliarizacija, kinetika, nanostruktūros, kristalografija.

Literatūra

- [1] *NMR Crystallography*, edited by R. K. Harris, R. E. Wasylshen, and M. J. Duer (Wiley, 2009).
- [2] V. Klimavicius, L. Dagys, V. Chizhik and V. Balevicius, *Appl. Magn. Reson.*, **48**, 7, 673-685 (2017).
- [3] L. Dagys, V. Klimavicius, V. Balevicius, *J. Chem. Phys.*, **145**, 11, 114202 (2016).
- [4] C. A. Fyfe, A. R. Lewis, J. M. Chézeau, *Can. J. Chem.* **77**, 1984 (1999).