

Ανάπτυξη Νέων Μεθόδων για τον Μαγνητικό Πυρηνικό Συντονισμό Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας Στερεάς Κατάστασης

Δημήτρης Σακελλαρίου

28 Μαΐου 2002

Περίληψη

Η χρήση του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) στη μελέτη της μοριακής δομής και της δυναμικής στη στερεά κατάσταση γίνεται όλο και πιο συχνή χάρη στην ανάπτυξη και χρήση νέων τεχνικών [2–4, 7]. Η συνδιασμένη χρήση της πολυδιάστατης φασματοσκοπίας συσχέτισης (Correlation), της περιστροφής στη μαγική γωνία (Magic Angle Spinning) [1], της μεταφοράς πόλωσης (Cross Polarisation) [5, 6] και της αποσύζευξης πεδίου ραδιοσυχνοτήτων υψηλής ισχύος (high power decoupling), έδωσε τις αναγκαίες, αν και όχι πάντα επαρκείς, συνθήκες για την πραγματοποίηση πειραμάτων χρήσιμων όσο αφορά τις αναλυτικές εφαρμογές. Οι σπάνιοι μαγνητικά ενεργοί πυρήνες όπως ο άνθρακας-13 σε κρυσταλλικές ενώσεις, κάτω από συνθήκες NMR υψηλής διακριτικής ικανότητας, δίνουν διάκριτα σήματα στις ισοτοπικές συχνότητες Larmor. Αυτό διευκολύνει ιδιαίτερα την ανάκτηση δομικών πληροφοριών. Η ταυτοποίηση (Assignment) αυτών των διάκριτων σημάτων παραμένει ωστόσο ένα από τα σύγχρονα προβλήματα για το NMR στερεάς κατάστασης. Τεχνικές φασματικής απλοποίησης (spectral edition) υπάρχουν στο NMR υγρής κατάστασης για το χαρακτηρισμό φασμάτων ^{13}C και χρησιμοποιούν τις μονόμετρες J συζεύξεις (scalar J couplings) ως μηχανισμό μεταφοράς πόλωσης. Αυτά τα πειράματα δίνουν υπο-φάσματα των ανθράκων, σε συνάρτηση με τα υδρογόνα που τους είναι χημικώς συνδεδεμένα. Έτσι, χρησιμοποιώντας απλά

μονοδιάστατα φάσματα, η ταυτοποίηση γίνεται πιο εύκολη. Ανάλογες παλμοσειρές υπάρχουν για την στερεά κατάσταση, αλλά ο μηχανισμός μεταφοράς πόλωσης είναι βασισμένος στις διπολικές συζεύξεις (dipolar couplings), οι οποίες είναι ισχυρές και αποτελούν τις κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις. Το κύριο μειονέκτημα αυτών των τεχνικών είναι ότι δεν δίνουν 100% σωστές πληροφορίες μιας και η μεταφορά πόλωσης δεν γίνεται μέσω των χημικών δεσμών άρα δεν είναι εκλεκτική. Στο πρώτο μέρος αυτού του διδακτορικού εξετάζουμε τη δυνατότητα χρήσης μονόμετρων συζεύξεων στη στερεά κατάσταση για τη δημιουργία παλμοσειρών φίλτρων πολλαπλών κβάντων (Multiple Quantum Filters) προς φασματική ταυτοποίηση. Επεκτείνουμε αυτές τις ιδέες στην ανάπτυξη εταιροπυρηνικής φασματοσκοπίας συσχέτισης μέσω των αλληλεπιδράσεων J στα στερεά. Πάντα στο πρώτο κεφάλαιο, εφαρμόζουμε αυτές τις καινούριες παλμοσειρές σε συνήθεις οργανικές ενώσεις, για να αποδείξουμε την αποτελεσματικότητα και την χρησιμότητά τους.

Ένας βασικός παράγοντας στη φασματοσκοπία αρκετά υψηλής ανάλυσης στη στερεά κατάσταση, είναι η ομοπυρηνική αποσύζευξη μεταξύ των πυρήνων υδρογόνου (πρωτόνια). Όταν η 'δεξαμενή' πρωτονίων είναι ισχυρά συζευγμένη, εμποδίζει την παρατήρηση ασθενών αλληλεπιδράσεων όπως οι μονόμετρες συζεύξεις, ακόμα και όταν περιστρέφουμε το δείγμα πολύ γρήγορα στη μαγική γωνία. Η αποτελεσματικότητα της αποσύζευξης ώντας ένας από τους πιο σημαντικούς πειραματικούς παράγοντες, στο δεύτερο κεφάλαιο αναπτύσσουμε μια καινούρια μέθοδο αποσύζευξης βασισμένη σε αριθμητική βελτιστοποίηση (numerical optimization). Αυτή η μέθοδος, που την ονομάζουμε DUMBO, εφαρμόζεται στο πλαίσιο ομοπυρηνικής αποσύζευξης μεταξύ των πρωτονίων και τα πειραματικά αποτελέσματα εξετάζονται λεπτομερώς. Συγχρόνως, παρουσιάζουμε το θεωρητικό πλαίσιο αυτής της μεθόδου και μερικές εφαρμογές της ίδιας αριθμητικής μεθόδου σε άλλα προβλήματα του NMR.

Είναι λοιπόν φανερό ότι η θεωρητική κατανόηση της δυναμικής του σπιν στη στερεά κατάσ-

ταση θα έδινε ένα ισχυρό υπόβαθρο για την αριθμητική προσομοίωση και για την ανάπτυξη νέων παλμοσειρών. Το φαινόμενο της διάχυσης του σπιν έχει να κάνει εξολοκλήρου με αυτό το πρόβλημα. Επικεντρώσαμε το ενδιαφέρον μας σε δύο πειράματα τα οποία είναι συγχρόνως πολύπλοκα και πολύ χρήσιμα: αυτό της διάχυσης του σπιν μεταξύ των ανθράκων και αυτό της μεταφοράς πόλωσης. Το πρώτο πείραμα είναι το αντίστοιχο της φασματοσκοπίας NOESY (Nuclear Overhauser Spectroscopy) για τη στερεά κατάσταση και περιέχει σωριά δομικών πληροφοριών (αποστάσεις μεταξύ πυρήνων, διεδρες γωνίες κλπ) αλλά είναι πολύ δύσκολο να το εκμεταλευτούμε. Το δεύτερο πείραμα αποτελεί ένα απλό πειραματικό μοντέλο όπου εξετάζουμε την ακρίβεια της θεωρίας. Στο τρίτο κεφάλαιο θα προσπαθήσουμε να κατασκευάσουμε ένα αριθμητικό μοντέλο λύνοντας ακριβώς την εξίσωση κίνησης του συστήματος για έναν σημαντικό αριθμό πυρηνικών σπιν. Η μακρά χρονική συμπεριφορά του συστήματος έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και στο τελευταίο μέρος θα παρουσιάσουμε μερικά θεωρητικά επιχειρήματα για να υποστηρίξουμε την ιδέα ότι το σύστημα κρατά πάντοτε τον χβαντικό του χαρακτήρα ακόμα και σε μακρές χρονικές διάρκειες. Αυτή η θεωρία προβλέπει ότι οι καταστάσεις ημι-ισοροπίας πρέπει να είναι σύγχρονες με την περίοδο όταν το σύστημα των σπιν είναι χρονικά περιοδικά μεταβαλλόμενο. Πειραματικές αποδείξεις παρουσιάζονται στο πλαίσιο μεταφοράς πόλωσης. Τέλος, λόγω της κρυσταλλικής περιοδικής δομής, η Χαμιλτωνιανή μπορεί να διαγωνιωποιηθεί περεταίρω σε blocks. Έτσι μπορέσαμε να υπολογίσουμε έναν μεγαλύτερο αριθμό σπιν σε ακριβείς αριθμητικές προσομοιώσεις και να συγκρίνουμε με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Αναφορές

- [1] E. R. Andrew, A. Bradbury και R. G. Eades. Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed. *Nature*, 182:1659, 1958.

- [2] L. Emsley, D. Laws και A. Pines. *Lectures on Pulsed NMR (3rd edition)*. Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi”, Amsterdam, 1999.
- [3] U. Haeberlen. *High Resolution NMR in Solids: Selective Averaging*. Academic Press, New York, 1976.
- [4] M. Mehring. *Principles of High Resolution NMR in Solids*. Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [5] A. Pines, M. G. Gibby και J. S. Waugh. Proton-enhanced nuclear induction spectroscopy. A method for high resolution NMR of dilute spins in solids. *J. Chem. Phys.*, 56:1776–1777, 1972.
- [6] A. Pines, M. G. Gibby και J. S. Waugh. Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids. *J. Chem. Phys.*, 59:569–590, 1973.
- [7] K. Schmidt-Rohr και H. W. Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. Academic Press, London, 1994.