

УДК 538.27

М. АЛЛА

## УСИЛЕННАЯ СЕЛЕКТИВНАЯ СПИНОВАЯ ДИФфуЗИЯ В СПЕКТРАХ ЯМР РЕДКИХ ЯДЕР

М. ALLA. SELEKTIIVSELT VOIMENDATUD SPINN-DIFUSIOON HARULDASTE TUUMADE  
 TMR-SPEKTRITES

M. ALLA. SELECTIVELY ENHANCED SPIN-DIFFUSION IN NMR SPECTRA OF RARE NUCLEI

(Представил Э. Липпмаа)

Исследование переноса поляризации между ядерными спинами широко используется для изучения структуры молекул [1]. При этом основным механизмом, обеспечивающим передачу поляризации, служит косвенное спин-спиновое взаимодействие между ядрами химически связанных атомов. В спектрах ЯМР твердых тел предельно достигаемое разрешение [2, 3] недостаточно для регистрации хорошо разрешенных спин-спиновых мультиплетов и поэтому в качестве механизма общения между пространственно близкими ядрами предлагалось использовать прямое диполь-дипольное взаимодействие [4, 5]. В случае двух спинов  $i$  и  $j$  с гиромангнитным отношением  $\gamma$  вероятность их противоположного опрокидывания  $W_0$  определяется взаимным расположением этих ядер ( $r_{ij}$ ,  $\theta_{ij}$ ) и вероятностью совпадения частот одноквантовых переходов  $F_{ij}(0)$  [6, 7].

$$W_0 = \frac{\pi}{2} \omega_{ij}^2 F_{ij}(0), \quad (1)$$

где 
$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\gamma^2 \hbar}{r_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) \quad (2)$$

и

$$F_{ij}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_i(\omega) f_j(\omega) d\omega, \quad (3)$$

а

$f_i(\omega)$  — нормированная функция формы линии ядер типа  $i$ .

Так как  $W_0$  зависит от межъядерного расстояния как  $r_{ij}^{-6}$ , то проявление в спектрах ЯМР эффектов спиновой диффузии, бесспорно, свидетельствует о смешивании частиц со спинами  $i$  и  $j$  на микроскопическом уровне. Именно это обстоятельство использовалось для изучения структуры и микроскопической однородности кристаллов [4], полимеров [8, 9] и белков [10].

Следует, однако, отметить, что время «смешивания», необходимое для проявления эффектов обмена энергией между редкими спинами ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  и др.), довольно велико (около 100 с для  $^{13}\text{C}$  при естественном содержании) и поэтому процессы обмена могут быть замаскированы сравнимыми по скорости процессами спин-решеточной релаксации. Кроме того, в отличие от жидкостей, где обмен информацией происходит по химическим связям, в твердых телах имеется трехмерная структура многих взаимосвязанных каналов спинового обмена, что сильно



затрудняет анализ процессов. В принципе эти трудности можно преодолеть применением селективно обогащенных образцов. Однако, на практике это часто неосуществимо. Ниже мы предлагаем подход, при котором селективно увеличивается перекрывание определенных линий в спектре, что резко усиливает процессы обмена между выбранной экспериментатором парой ядер.

В условиях магического вращения образца при одновременной протонной развязке в спектре вместо широких частично перекрывающихся полос от каждого типа неэквивалентных ядер наблюдаются узкие неперекрывающиеся линии на частотах, кратных частоте вращения  $n\omega_r$  ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) от изотропного сдвига  $\omega_0$ . Интенсивности этих линий  $I_n$  могут быть вычислены [11, 12] или определены экспериментально из спектра высокого разрешения. Таким образом, форма спектра представляется в виде суммы

$$f(\omega) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} I_n f_n(\omega - \omega_0 - n\omega_r); \quad (4)$$

где  $f_n$  — нормированная функция формы  $n$ -й боковой линии.

В случае двух сортов ядер  $i$  и  $j$  с изотропными сдвигами  $\omega_{i0}$  и  $\omega_{j0}$ , соответственно, наибольшие вклады в  $F_{ij}(0)$  дают резонансные члены, для которых выполняется условие

$$\omega_{i0} - \omega_{j0} = (k - n)\omega_r, \quad n \neq k. \quad (5)$$

Если дополнительно предположить, что функция формы  $f_n$  одинакова для всех боковых линий данного ядра (некоторые исключения рассмотрены, например, в [13]), то, опуская лишние индексы, получим

$$F_{ij}(0) \sim \sum_{n \neq k} I_{in} I_{jk} \int_{-\infty}^{\infty} f_i(\omega - \omega_{i0}) f_j(\omega - \omega_{j0}) d\omega. \quad (6)$$

Естественно, при вращении образца  $\omega_{ij}(r_{ij}, \theta_{ij})$  приобретает зависимость от времени, однако выделение постоянной составляющей, а также усреднение выражения (1) по ориентациям не представляют трудностей и детально не рассматриваются.

Экспериментально исследовались спектры  $^{13}\text{C}$  порошкового 1,4-диметоксибензола при ларморовской частоте 50,3 МГц. Спиновая диффузия в этом соединении изучалась ранее методами двумерной ЯМР-спектроскопии ядер  $^{13}\text{C}$  [5]. Для появления в двумерном спектре линий, указывающих на обмен энергии между ядерными спинами ароматических углеродов, требовалось время смешивания равное 90 с.

В данном эксперименте система спинов  $^{13}\text{C}$  подготавливалась в состоянии, в котором поляризация, связанная с метильными группами, имела термодинамически равновесное значение, а спины ядер углеродов колец были инвертированы. Регистрировалось установление общей спиновой температуры в системе ядер  $^{13}\text{C}$  в зависимости от частоты вращения образца. При частотах вращения 2887 и 3163 Гц наблюдалось сильное селективное увеличение скорости продольной релаксации линий от углеродов C-2 и C-3 соответственно, обязанное обмену энергией с быстрорелаксирующими спинами метильной группы. Соответствующая постоянная времени для резонансных ядер составляла около 1,5 с, а состояние нерезонансных линий практически не изменялось. Расстройка частоты вращения от резонансной для данного углерода кольца на  $\pm 20$  Гц приводила к приблизительно двукратно уменьшению скорости релаксации. В отсутствие протонной развязки система практически сохраняла первоначальное состояние после 25 с ожидания.

Сравнение полученных результатов с теоретическими значениями требует громоздких вычислений. Для грубой оценки будем исходить из



выражения для вероятности диффузионных переходов в чисто дипольной системе со спинами  $1/2$  [6]. Принимая, что дипольная ширина при естественном содержании ядер составляет 50 Гц, имеем  $W_0 \sim 5 \text{ с}^{-1}$ . Тензор химического сдвига ядер  $^{13}\text{C}$  в метильной группе лишь слабо анизотропен, поэтому при рассмотрении резонансной релаксации ядер атомов C-2 и C-3 ограничимся в (6) членом, соответствующим совпадению первой боковой полосы с центральной линией группы  $\text{CH}_3$ . Так как интенсивность этой боковой полосы составляет примерно 10% от общей интенсивности, то, пренебрегая всеми факторами порядка единицы, имеем  $W \sim 0,5 \text{ с}^{-1}$ , что хорошо согласуется с экспериментом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bax, A. Two Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids. Delft University Press, Delft, Holland, 1982.
2. Alla, M., Lippmaa, E. Chem. Phys. Lett. **87**, № 1, 30—33 (1982).
3. VanderHart, D. L., Earl, W. L., Garroway, A. N. J. Magn. Reson., **41**, № 2, 361—401 (1981).
4. Caravatti, P., Deli, J. A., Bodenhausen, G., Ernst, R. R. J. Amer Chem. Soc., **104**, № 20, 5506—5507 (1982).
5. Szevernyi, N. M., Sullivan, M. J., Maciel, G. M. J. Magn. Reson., **47**, № 3, 462—475 (1982).
6. Abragam, A. The Principles of Nuclear Magnetism. London, Oxford University, 1961.
7. VanderHart, D. L., Garroway, A. N. J. Chem. Phys., **71**, № 7, 2773—2778 (1979).
8. Edzes, H. T., Bernards, J. P. C. J. Amer. Chem. Soc., **106**, № 5, 1515—1517 (1984).
9. Linder, M., Henrichs, P. M., Hewitt, J. M., Massa, D. J. J. Chem. Phys., **82**, № 3, 1585—1598 (1985).
10. Cross, T. A., Frey, M. H., Opella, S. J. J. Amer. Chem. Soc., **105**, № 25, 7471—7473 (1983).
11. Lippmaa, E., Alla, M., Tuherm, T. In: Magnetic Resonance and Related Phenomena. Ed. H. Brunner, K. H. Hausser and D. Schweitzer. North-Holland, 1976.
12. Herzfeld, J., Berger, A. E. J. Chem. Phys., **73**, № 12, 6021—6031 (1980).
13. Alla, M., Heinmaa, I. Proc. XXII Ind Congress AMPERE. Zürich, 1984.

Институт химической и биологической физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
5/XI 1985