

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 γ вероятность их противоположного опрокидывания W_0 определяется взаимным расположением этих ядер (r_{ij} , θ_{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
$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} \frac{v^2 h}{r_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) \quad (2)$$

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}C , ^{15}N и др.), довольно велико (около 100 с для ^{13}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 перекрытие 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 ω_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 ω_{i0} и ω_{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}C порошкового 1,4-диметоксибензола при ларморовской частоте 50,3 МГц. Спиновая диффузия в этом соединении изучалась ранее методами двумерной ЯМР-спектроскопии ядер ^{13}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}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}C в зависимости от частоты вращения образца. При частотах вращения 2887 и 3163 Гц наблюдалось сильное селективное увеличение скорости продольной релаксации линий от углеродов С-2 и С-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 ± 20 Гц приводила к приблизительно двукратному 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}C в метильной группе лишь слабо анизотропен, поэтому при рассмотрении резонансной релаксации ядер атомов С-2 и С-3 ограничимся в (6) членом, соответствующим совпадению первой боковой полосы с центральной линией группы 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. XXIIInd Congress AMPERE. Zürich, 1984.

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
5/XI 1985