

УДК 539.143.43

## УСИЛЕННАЯ РЕЗОНАНСНАЯ КРОСС-РЕЛАКСАЦИЯ МЕЖДУ ГЕТЕРОЯДЕРНЫМИ СИСТЕМАМИ ПРИ ВРАЩЕНИИ ОБРАЗЦА ПОД МАГИЧЕСКИМ УГЛОМ

Б. Ф. Алексеев, А. Б. Тихонов

При быстром вращении образца под магическим углом (ВМУ) возможно дополнительное резонансное усиление «зацепления» гетероядерных систем через модуляционные подуровни, возникающие за счет модуляции гамильтониана дипольного взаимодействия гетероядер. Для кристаллов и порошков в нулевом приближении метода среднего гамильтониана рассчитан вклад во второй момент центральной линии спинов  $I$  от неусредняемой ВМУ несекулярной части дипольного взаимодействия со спинами  $S$  при условии  $\omega_r = \Delta/2$ ;  $\Delta$ , где  $\omega_r$  — частота ВМУ,  $\Delta$  — разность изотропных химических сдвигов гетероядер. Результаты анализа сопоставлены с опытными данными по усиленной резонансной кросс-релаксации между метиленовыми и карбоксильными ядрами  $^{13}\text{C}$  в порошковом глицине, наблюдавшейся при  $\omega_r = \Delta/2$  [6]. С учетом принятых приближений соответствие результатов удовлетворительное.

С процессами кросс-релаксации между спиновыми системами связаны многие тонкие эффекты [1] в магнитном резонансе (спектральная диффузия, тепловое «перемешивание» спин-систем, продольная ядерная релаксация в условиях существования барьера спиновой диффузии и др.). Законы сохранения момента импульса и энергии не препятствуют эффективной кросс-релаксации за счет флип-флоп переходов  $\Delta m_I = -\Delta m_S = \pm 1$  в гомоядерных системах (при  $\omega_{0I} = \omega_{0S}$ ; здесь  $I$  и  $S$  — квантовые спиновые числа, которыми характеризуются ядра в подсистемах). В гетероядерных системах, т. е. при  $\omega_{0I} \neq \omega_{0S}$ , кросс-релаксация между подсистемами возможна только с участием третьего резервуара (обычно решетки), что обуславливает ее малую вероятность. Один из способов усиления «зацепления» подсистем в таких ситуациях состоит в генерировании боковых полос в спектре ЯМР каждого сорта ядер надлежащей модуляцией спинового гамильтониана. В этом случае энергетические спектры ядер расширяются, возникают «модуляционные подуровни» и при  $\omega_{0I} - \omega_{0S} = \Delta = \pm n\omega_r$  ( $n=1; 2; \dots$ ;  $\omega_r$  — частота модуляции) возможна усиленная кросс-релаксация через модуляционные подуровни. Такая кросс-релаксация при модуляции зеемановской части гамильтониана продольным осциллирующим магнитным полем обсуждалась в работе [2]. В современном ЯМР для получения спектров высокого разрешения в твердых телах часто используют быстрое вращение образца под магическим углом (ВМУ), которое за счет модуляции гамильтониана дипольного взаимодействия ядер также порождает мультиплетность энергетических уровней [3, 4]. Экспериментально надежно установлено резонансное усиление кросс-релаксации между гетероядрами при определенных частотах ВМУ, в частности по эффекту значительного селективного уменьшения времени продольной релаксации нормально медленно релаксирующих ядер углерода С-2 и С-3 в порошковом 1,4-диметоксibenзоле [5] или по эффекту существенного уширения линий ЯМР  $^{13}\text{C}$  в обогащенном глицине [6]. Для интерпретации подобных результатов до сих пор использовались лишь представления качественного характера [5, 6].

Ниже на основе метода среднего гамильтониана [4, 7] количественно оценивается эффект кросс-релаксации между гетероядерными подсистемами  $I$  и  $S$  при ВМУ для  $\Delta = \omega_r$ ,  $2\omega_r$  и результаты расчета сопоставляются в последующем с данными эксперимента [6]. Примем  $I = S = 1/2$ , а химические сдвиги в подсистемах изотропными. Тогда гамильтониан составной системы при ВМУ имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(t) &= \omega_{0I} I_z + \omega_{0S} S_z + \mathcal{H}_d^{(s)}(t) + \mathcal{H}_d^{(ns)}(t), \\ \mathcal{H}_d^{(s)}(t) &= \mathcal{H}_{dII}(t) + \mathcal{H}_{dSS}(t) + \mathcal{H}_{dSI}(t) \end{aligned} \quad (1)$$

— секулярная часть дипольного взаимодействия ядер (слагаемые по отдельности не выписываем, ибо для последующего они несущественны),

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_d^{(ns)}(t) &= \sum_{i,k} (\gamma^2 \hbar / 4r_{ik}^3) [\sqrt{2} \sin 2\alpha_{ik} \cos(\omega_r t + \varphi_{ik}) + \\ &+ \sin^2 \alpha_{ik} \cos(2\omega_r t + 2\varphi_{ik})] (I_i^+ S_k^- + I_i^- S_k^+) \end{aligned}$$

— несекулярная часть дипольного  $IS$ -взаимодействия, ответственная за флип-флоп переходы гетероядер. Углы  $\alpha_{ik}$  и  $\varphi_{ik}$  определяют стандартным образом [7] ориентацию межъядерного вектора  $r_{ik}$  относительно оси вращения; индексы « $i$ » и « $k$ » относятся к ядрам в подсистемах соответственно  $I$  и  $S$ .

Для исключения больших статических составляющих в гамильтониане (1) перейдем в представление взаимодействия с помощью унитарного оператора

$$U = \exp[-j(\omega_{0I} I_z + \omega_{0S} S_z) t].$$

В этом представлении вместо (1) имеем

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}(t) &= \mathcal{H}_d^{(s)}(t) + \sum_{i,k} (\gamma^2 \hbar / 4r_{ik}^3) [\sqrt{2} \sin 2\alpha_{ik} \cos(\omega_r t + \varphi_{ik}) + \\ &+ \sin^2 \alpha_{ik} \cos(2\omega_r t + 2\varphi_{ik})] (I_i^+ S_k^- e^{j\Delta t} + I_i^- S_k^+ e^{-j\Delta t}). \end{aligned} \quad (2)$$

Из выражения (2) видно, что при выполнении условия  $\Delta = \omega_r$ ,  $2\omega_r$  в гамильтониане  $\tilde{\mathcal{H}}(t)$  появятся не зависящие от времени составляющие, которые будут обуславливать дополнительный вклад в затухание поперечной компоненты намагниченности. Физически этот эффект как раз и связан с процессами кросс-релаксации между спинами  $I$  и  $S$  через «модуляционные подуровни» [2]. Используя далее метод среднего гамильтониана [4, 7], в нулевом приближении (здесь наиболее существенном) и для  $\Delta > 0$  будем иметь

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\mathcal{H}}(\Delta = \omega_r) \rangle &= \frac{\omega_r}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega_r} \tilde{\mathcal{H}}(t) dt = \sum_{i,k} \frac{\gamma^2 \hbar}{8r_{ik}^3} \sin 2\alpha_{ik} (e^{-j\varphi_{ik}} I_i^+ S_k^- + e^{j\varphi_{ik}} I_i^- S_k^+), \\ \langle \tilde{\mathcal{H}}(\Delta = 2\omega_r) \rangle &= \sum_{i,k} \frac{\gamma^2 \hbar}{8r_{ik}^3} \sin^2 \alpha_{ik} (e^{-j2\varphi_{ik}} I_i^+ S_k^- + e^{j2\varphi_{ik}} I_i^- S_k^+). \end{aligned} \quad (3)$$

Заметим, что в соотношения (3) не входит частота  $\omega_r$  вращения образца; следовательно, скорость кросс-релаксации в рассматриваемом приближении будет определяться лишь структурными факторами. В результате последующих приближений метода СГ, которые допускают кросс-релаксацию при условии  $\omega_r = \Delta/3$ ,  $\Delta/4$ , войдет и частота  $\omega_r$ , в частности отношение  $\omega_L/\omega_r$ , где  $\omega_L$  — локальная частота.

С использованием выражений (3) можно оценить вклад во второй момент  $M_2$  центральной линии, например, спинов  $I$  (или  $S$ ) за счет неусредняемой вращением части гетероядерного дипольного взаимодействия

$$M_{2,I}(\Delta = \omega_r, 2\omega_r) = -\text{Sp} \{ \langle \tilde{\mathcal{H}}(\Delta = \omega_r, 2\omega_r) \rangle, I_x \}^2 / \text{Sp} \{ I_x^2 \}. \quad (4)$$

Осуществляя вычисления, соответствующие (4), получаем

$$M_{2,I}(\Delta = \omega_r) = \frac{1}{24} \gamma^4 \hbar^2 S(S+1) \sum_k \frac{\sin^2 2\alpha_{ik}}{r_{ik}^6},$$

$$M_{2,I}(\Delta = 2\omega_r) = \frac{1}{48} \gamma^4 \hbar^2 S(S+1) \sum_k \frac{\sin^4 \alpha_{ik}}{r_{ik}^6}.$$

Усредняя для поликристаллов (как в большинстве экспериментальных ситуаций) эти соотношения по углам  $\alpha$  с функцией распределения  $f(\alpha) = 0.5 \sin \alpha$  ( $\langle \sin^2 2\alpha \rangle = \langle \sin^4 \alpha \rangle = 8/15$ ), имеем

$$\langle M_{2,I}(\Delta = \omega_r) \rangle = (1/45) \gamma^4 \hbar^2 S(S+1) \sum_k r_{ik}^{-6}, \quad (5)$$

$$\langle M_{2,I}(\Delta = 2\omega_r) \rangle = (1/90) \gamma^4 \hbar^2 S(S+1) \sum_k r_{ik}^{-6}. \quad (6)$$

Сопоставим теперь эти выражения с экспериментальными данными. Так, в порошкообразном глицине [6]  $\text{NH}_3\text{—CH}_2\text{—CO}_2$ , обогащенном изотопом  $^{13}\text{C}$ , в поле 7.4 Тл линии ЯМР  $^{13}\text{C}$  метиленовых и карбоксильных углеродов разделены на  $\Delta/2\pi \approx 10.60$  кГц. В условиях ВМУ линии ЯМР  $^{13}\text{C}$  сужаются до 120 Гц. Однако при  $\omega_r/2\pi \approx 5.29$  кГц, т. е. при  $\omega_r = \Delta/2$ , ширина линий ЯМР  $^{13}\text{C}$  становилась равной 280 Гц. Уширение линий на 160 Гц (более чем на 100 %) связывается с обсуждаемым здесь эффектом резонансной кросс-релаксации через «модуляционные подуровни». Принимая межуглеродное расстояние в молекуле глицина  $r_{ik} = r_{\text{CC}} = 1.543 \text{ \AA}$  [8], находим, согласно (6),  $\langle M_{2,I}(\Delta = 2\omega_r) \rangle^{1/2}/2\pi \approx 190$  Гц. Соответствие этого результата с опытным представляется здесь вполне удовлетворительным. Более строгое количественное соответствие результатов можно было бы устанавливать на основе выражения [4], связывающего ширину  $\delta$  спектральной линии и ее второй и четвертый моменты

$$\delta = [\pi M_2/2(\mu - 1.87)]^{1/2},$$

где  $\mu = M_4/M_2^2$ . Но в работе [6] отсутствуют данные о форме линий и о значении коэффициента  $\mu$ . Ясно, однако, что при ВМУ форма линий ЯМР не гауссова, поэтому  $\mu > 3$ . Но даже и при известном  $\mu$  ожидать на данном этапе полного соответствия теоретических и экспериментальных результатов вряд ли возможно, ибо при расчетах не учитывались присущая глицину анизотропия химических сдвигов для ядер  $^{13}\text{C}$ , высшие приближения метода СГ и ряд других более тонких эффектов. Результаты данного анализа, однако, четко уже указывают на условия, при которых возникает сильное резонансное «зацепление» гетероядерных систем при ВМУ, и позволяют производить количественную оценку возникающих при этом резонансных кросс-релаксационных эффектов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Александров И. В. Теория магнитной релаксации. М.: Наука, 1975. 400 с.
- [2] Alekseev B. F., Tikhonov A. B. // XXIV congress AMPERE on magnetic resonance and related phenomena. Abstr. Poznan, 1988. P. C—57.
- [3] Maric M. M., Waugh J. S. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. N 7. P. 3300—3316.
- [4] Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М.: Мир, 1980. 505 с.
- [5] Алла М. // Изв. АН ЭССР, физ.; матем. 1986. Т. 35. № 1. С. 114—116.
- [6] Raleigh D. P., Harbison G. S., Neiss T. G., Roberts J. E., Griffin R. G. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 138. N 4. P. 285—290.
- [7] Haeberlen U., Waugh J. S. // Phys. Rev. 1968. V. 175. N 2. P. 453—467.
- [8] Haberkorn R. A., Stark R. E., van Willigen H., Griffin R. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. N 10. P. 2534—2539.