

КРОСС-ПОЛЯРИЗАЦИЯ С МОДУЛЯЦИЕЙ ФАЗЫ И АМПЛИТУДЫ РАДИОЧАСТОТНЫХ ПОЛЕЙ В ЯМР-ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ВРАЩЕНИЕМ ОБРАЗЦА ПОД МАГИЧЕСКИМ УГЛОМ

С. В. Двинских, В. И. Чижик*

*Научно-исследовательский институт физики им. В. А. Фока,
Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 7 июня 2005 г.

Анализируется методика кросс-поляризации ядер во вращающейся системе координат в применении к ЯМР-экспериментам с вращением образца под магическим углом. Сформулирована концепция одновременной фазовой и амплитудной модуляции, согласно которой вид гамильтониана восстановленного дипольного взаимодействия сохраняется, если одновременно с инверсией фазы осуществляется инверсия разности амплитуд радиочастотных полей. Приведено теоретическое обоснование в рамках теории среднего гамильтониана. Концепция продемонстрирована для ряда частных случаев экспериментально и методом численного анализа. Показано, что периодическая инверсия фазы в кросс-поляризационных экспериментах приводит к практически важному преимуществу подавления взаимодействий химического сдвига и влияния эффектов неточной настройки параметров радиочастотных полей.

PACS: 76.20.+q, 33.25.+k, 82.56.-b, 82.56.Jn, 61.30.-v

1. ВВЕДЕНИЕ

Методика кросс-поляризации во вращающейся системе координат в экспериментах по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) была предложена Хартманом и Ханом [1] более 40 лет назад как способ переноса поляризации между спинами разного сорта в твердых телах. Наибольшую популярность данный метод приобрел для усиления сигналов ЯМР редких спинов с низким гиромагнитным отношением [2], в том числе и в экспериментах с вращением образца под магическим углом (ВМУ) к магнитному полю [3]. В последнее время, благодаря прогрессу в теоретической интерпретации кросс-поляризации как когерентного процесса спинового обмена [4–6], появлению новых эффективных методов гомоядерной спиновой развязки [7] и техники быстрого ВМУ [8], были разработаны также экспериментальные методики, использующие

кросс-поляризацию для измерения констант дипольного взаимодействия [5, 9].

Диполь-дипольное спиновое взаимодействие является одним из наиболее информативных в ЯМР с точки зрения изучения молекулярной структуры и конформации, поскольку его параметры напрямую и в простой форме связаны с расстоянием и ориентацией в спиновой системе [10]. Наиболее общий экспериментальный подход для измерения дипольных констант, применяемый в сложных мультиспиновых системах и не требующий специальной подготовки образца, состоит в комбинировании ВМУ с радиочастотными (РЧ) импульсными методиками восстановления анизотропных спиновых взаимодействий [11]. Быстрое ВМУ позволяет разрешить в спектре ЯМР сигналы от спинов ядер в химически неэквивалентных положениях, в то время как специально разработанные РЧ импульсные последовательности предотвращают усреднение (т. е. восстанавливают) дипольные взаимодействия. Как было показано в ряде недавних публикаций [5, 12–14], методы, основанные на кросс-поляризации, позволяют

*E-mail: sergey@phycs.su.se

получать дипольные спектры с наиболее высоким разрешением.

В данной работе исследуется процесс кросс-поляризации с периодической инверсией фазы РЧ-поля в экспериментах с ВМУ. Манипуляция фазой РЧ-поля широко используется в импульсном ЯМР для избирательного подавления interfering взаимодействий и уменьшения влияния неидеальностей РЧ-полей. Например, инверсия фазы в кросс-поляризации применялась для уменьшения эффектов неоднородности и неточной настройки амплитуды РЧ-полей [15–17], понижения влияния химического сдвига и неточной настройки резонансной частоты [18], подавления гомоядерных спиновых взаимодействий [13, 14]. При использовании фазовой инверсии в экспериментах с ВМУ необходимо учитывать влияние на спиновую динамику эффекта интерференции между переключением РЧ-фазы и вращением образца. Один из способов уменьшить этот эффект состоит в применении инверсии фазы синхронно с целым числом оборотов ротора. Однако в ряде случаев такая синхронизация не совместима с другими требованиями к импульсной последовательности или существенно меняет спиновую динамику. Например, в работе [18] было показано, что синхронная с вращением образца инверсия фазы приводит к более быстрому спаду дипольных осцилляций, таким образом понижая разрешение в спектре и ухудшая эффективность процесса переноса поляризации. В ряде экспериментов по кросс-поляризации необходима быстрая (по сравнению с периодом вращения) инверсия фазы, как, например, в кросс-поляризации с гомоядерной развязкой [13, 14]. В наших недавних работах было впервые показано экспериментально [13] и впоследствии объяснено теоретически [14], что быстрая модуляция одновременно амплитуды, частоты и фазы РЧ-поля позволяет сохранить вид гамильтониана дипольного взаимодействия, соответствующего случаю непрерывного РЧ-поля, причем модуляция может проводиться асинхронно с периодом вращения образца. При этом достигается практически важное преимущество подавления гомоядерного взаимодействия и эффектов неточной настройки параметров РЧ-полей. Аналогично, сохранение вида гетероядерного гамильтониана было продемонстрировано для частного случая одновременной фазовой и амплитудной модуляции, осуществляемой синхронно с вращением образца после целого числа периодов [18].

В данной работе концепция амплитудной и фазовой модуляции РЧ-полей во время кросс-поляри-

зации (АФМ-КП) применяется к ряду новых экспериментов для измерения констант гетероядерного дипольного взаимодействия. Дипольное взаимодействие учитывается в рамках теории среднего гамильтониана [19]. Возможности метода демонстрируются на примере эксперимента на модельном образце и посредством численного анализа.

2. ИМПУЛЬСНАЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ

Импульсная последовательность, на примере которой анализируется процесс кросс-поляризации с инверсией фазы РЧ-полей, приведена на рис. 1. Начальная намагниченность спинов S (например, ^{13}C) вдоль направления РЧ-поля создается стандартным методом переноса поляризации со спинов I (например, протонов) во вращающейся системе координат (рис. 1). Инверсия фазы РЧ-поля в одном из частотных каналов, в данном случае в канале спинов I , инициирует новый этап обмена поляризацией (дипольные осцилляции) между двумя спиновыми системами в течение времени t_1 . В стандартном варианте эксперимента фазы РЧ-полей за время t_1 сохраняются постоянными. Для эффективного дипольного обмена необходимо выполнение условия Хартмана–Хана для амплитуд B_{1I} и B_{1S} РЧ-полей в виде

$$\gamma_I B_{1I} - \gamma_S B_{1S} = n\omega_r, \quad n = \pm 1, \pm 2,$$

где γ_I и γ_S — гиромагнитные отношения и ω_r — угловая частота вращения образца. В методе, анализируемом в данной работе, после начального переворота

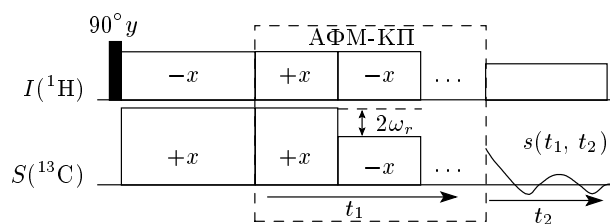


Рис. 1. Импульсная последовательность для двумерного эксперимента по измерению констант гетероядерной дипольной связи во вращающихся образцах методом АФМ-КП. В течение времени t_1 происходит дипольная эволюция в системе спинов $I-S$. Во время t_2 регистрируется сигнал спинов S в присутствии развязки от спинов I . Символы «+x» и «-x» соответствуют фазам РЧ-поля 0° и 180° ; $90^\circ y$ — РЧ-импульс, поворачивающий намагниченность на 90° вокруг оси y

фазы в канале спинов I проводится периодическая инверсия фаз РЧ-полей в двух каналах одновременно. При этом синхронно с фазовой модуляцией может также проводиться и амплитудная модуляция (см. рис. 1). Как показано в теоретическом разделе, при определенных условиях для амплитуд и длительностей РЧ-импульсов, инверсия фазы не сказывается на процессе спинового обмена за счет дипольных взаимодействий. При этом нежелательные эффекты, возникающие из-за отклонения амплитуды и частоты РЧ-полей от оптимальных значений, а также из-за химических сдвигов, подавляются за счет фазовой инверсии.

Результирующие дипольные осцилляции за время t_1 регистрируются непрямым образом по сигналу свободной индукции спинов S в течение времени t_2 в присутствии импульсной развязки от спинов I . Двумерное фурье-преобразование приводит к спектру дипольных I - S -взаимодействий вдоль одной из частотных осей, коррелированному со спектром изотропных химических сдвигов вдоль перпендикулярной оси.

3. ТЕОРИЯ

Теоретическое описание приведено для случая резонансных РЧ-полей. Частный случай с расстройкой от резонансной частоты, соответствующей условию Ли-Гольдбурга [20], рассматривался в нашей предыдущей работе [14]. Анализ модулированной кросс-поляризации во вращающихся образцах усложняется тем, что гамильтониан содержит два вида зависимости от времени: за счет модуляции РЧ-полей и за счет вращения образца. В принципе стандартная теория среднего гамильтониана [19] может быть применена только при условии синхронизации этих процессов. В общем случае необходимо использование других подходов, которые позволяют снять такое ограничение, как, например, метод канонических преобразований [21] и теория Флоке [22]. Однако, как показано ниже, при определенном выборе амплитудной и фазовой модуляции РЧ-полей во время кросс-поляризации, дипольный гамильтониан (в представлении взаимодействия) становится независимым от времени при произвольном соотношении длительности РЧ-цикла и периода вращения образца. Поэтому в этом случае теория среднего гамильтониана применима также в отсутствие синхронизации.

3.1. Кросс-поляризация с постоянной фазой и амплитудой РЧ-полей

Гамильтониан для пары дипольно-связанных спинов двух сортов, I и S , в условиях кросс-поляризации записывается в дважды вращающейся системе координат в виде [11]

$$H(t) = \omega_{1,I}I_x + \omega_{1,S}S_x + 2\omega_{IS}I_zS_z, \quad (1)$$

где первые два члена описывают взаимодействия спинов с резонансными РЧ-полями постоянной фазы и амплитуды, а последний член представляет секюлярную часть дипольного взаимодействия H_{IS} .

При вращении образца под магическим углом $\vartheta_m = \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 54.7^\circ$ к внешнему полю B_0 с угловой скоростью ω_r константа дипольного взаимодействия становится зависящей от времени и определяется выражением [11]

$$\omega_{IS}(t) = \sum_{m=\pm 1, \pm 2} \omega_{IS}^{(m)} \exp(im\omega_r t) \quad (2)$$

с коэффициентами

$$\omega_{IS}^{(\pm 1)} = b^{(1)} e^{\pm i\gamma} \quad \text{и} \quad \omega_{IS}^{(\pm 2)} = b^{(2)} e^{\pm i2\gamma}, \quad (3)$$

где

$$b^{(1)} = \frac{b}{2\sqrt{2}} \sin 2\beta, \quad b^{(2)} = \frac{b}{4} \sin^2 \beta, \\ b = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r^3},$$

а полярный β и азимутальный γ углы задают ориентацию межъядерного вектора в системе координат, связанной с ротором.

В новой системе координат, задаваемой преобразованием

$$U = \exp\left(-i\frac{\pi}{2}I_y - i\frac{\pi}{2}S_y\right), \quad (4)$$

эффективные РЧ-поля направлены вдоль оси z и гамильтониан переписывается в виде

$$H^T(t) = U^{-1}H(t)U = \\ = \omega_{1,I}I_z + \omega_{1,S}S_z + 2\omega_{IS}(t)I_xS_x. \quad (5)$$

Для перехода в представление взаимодействия [19] воспользуемся РЧ-пропагатором в виде

$$U_{rf} = \exp(-i\omega_{1,I}tI_z - i\omega_{1,S}tS_z). \quad (6)$$

Дипольный гамильтониан в представлении взаимодействия с учетом выражения (2) имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{IS}^{T,MAS}(t) &= \\ &= \sum_{m=\pm 1, \pm 2} \frac{\omega_{IS}^{(m)}}{2} \{ (\exp [i(\Delta\omega + m\omega_r)t] + \\ &\quad + \exp [-i(\Delta\omega - m\omega_r)t]) ZQ_x + \\ &\quad + (\exp [i(\Delta\omega + m\omega_r)t] - \\ &\quad - \exp [-i(\Delta\omega - m\omega_r)t]) iZQ_y \}, \quad (7) \end{aligned}$$

где $\Delta\omega = \omega_{1,I} - \omega_{1,S}$. В этом выражении используются однопереходные нуль-квантовые (ZQ) операторы [23]

$$ZQ_x = \frac{I_+ S_- + I_- S_+}{2}, \quad ZQ_y = -i \frac{I_+ S_- - I_- S_+}{2}.$$

Членами, содержащими двухквантовые операторы, можно пренебречь в предположении $\omega_{1,I} + \omega_{1,S} \gg \omega_r$ [24]. Заметим, что выражение (7) инвариантно по отношению к одновременной смене знака РЧ-фазы и разности частот $\Delta\omega$ нутации (инверсия фазы РЧ-поля соответствует смене знака у соответствующего члена в показателе экспоненты).

При выполнении условия Хартмана–Хана на боковой полосе, $\Delta\omega - n\omega_r = 0$, $n \in \{\pm 1, \pm 2\}$, гамильтониан (7) содержит не зависящую от времени (секулярную) часть в виде

$$\tilde{H}_{IS}^{T,MAS} = b^{(n)} [\cos(n\gamma) ZQ_x + \sin(n\gamma) ZQ_y] \quad (8)$$

и быстроосциллирующие члены, которые можно отбросить при расчете среднего гамильтониана. Детектируемый сигнал

$$\begin{aligned} s(t) &= \text{Tr} \left[\exp \left(-i\tilde{H}_{IS}^{T,MAS} t \right) \sigma^T(0) \times \right. \\ &\quad \left. \times \exp \left(i\tilde{H}_{IS}^{T,MAS} t \right) S_z \right], \end{aligned}$$

где $\sigma^T(0)$ — начальная спиновая матрица плотности, соответствует в наклоненной системе координат оператору S_z и осциллирует с частотой $(b/2\sqrt{2}) \sin(2\beta)$ для $n = \pm 1$ или $(b/4) \sin^2 \beta$ для $n = \pm 2$, не зависящей от угла γ [4, 18]. Как подробно обсуждалось в работе [18], хотя угол γ входит в явном виде в выражение для гамильтониана (8), члены спиновой матрицы плотности

$$\sigma^T(t) = \exp \left(-i\tilde{H}_{IS}^{T,MAS} t \right) \sigma^T(0) \exp \left(-i\tilde{H}_{IS}^{T,MAS} t \right),$$

содержащие оператор S_z , от γ не зависят. Свойство независимости частот дипольных осцилляций от угла γ получило название γ -кодировки [25].

3.2. Кросс-поляризация с инверсией фазы РЧ-полей

Для анализа эффектов периодической инверсии фазы РЧ-полей рассмотрим цикл, состоящий из пары одновременных в I - и S -каналах РЧ-импульсов длительностью τ_1 с нутационными частотами соответственно $\omega_{1,I(1)}$ и $\omega_{1,S(1)}$ (первый импульс кросс-поляризации) и следующей без задержки второй пары одновременных импульсов длительностью τ_2 с нутационными частотами $\omega_{1,I(2)}$ и $\omega_{1,S(2)}$ (второй импульс кросс-поляризации). При этом фазы обоих РЧ-полей во втором импульсе кросс-поляризации инвертированы по отношению к первому. РЧ-пропагаторы для двух последовательных импульсов определяются выражениями

$$\begin{aligned} U_{rf(1)}(t) &= \exp \left(-i\omega_{1,I(1)} t I_z - i\omega_{1,S(1)} t S_z \right), \\ &0 \leq t \leq \tau_1, \end{aligned} \quad (9a)$$

$$\begin{aligned} U_{rf(2)}(t) &= \exp \left[i\omega_{1,I(2)} (t - \tau_1) I_z + \right. \\ &\quad \left. + i\omega_{1,S(2)} (t - \tau_1) S_z \right] \times \\ &\quad \times \exp \left(-i\omega_{1,I(1)} \tau_1 I_z - i\omega_{1,S(1)} \tau_1 S_z \right), \\ &\tau_1 < t \leq \tau_1 + \tau_2. \end{aligned} \quad (9b)$$

Соответствующие гамильтонианы в представлении взаимодействия задаются преобразованиями

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{IS(1)}^T(t) &= U_{rf(1)}^{-1}(t) H_{IS}^T(t) U_{rf(1)}(t), \\ &0 \leq t \leq \tau_1, \end{aligned} \quad (10a)$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{IS(2)}^T(t) &= U_{rf(2)}^{-1}(t) H_{IS}^T(t) U_{rf(2)}(t), \\ &\tau_1 < t \leq \tau_1 + \tau_2. \end{aligned} \quad (10b)$$

Средний по времени цикла $\tau_c = \tau_1 + \tau_2$ дипольный гамильтониан в низшем порядке теории возмущений определяется выражением

$$\begin{aligned} \overline{\tilde{H}}_{IS}^T(\tau_c) &= \\ &= \frac{1}{\tau_c} \left[\int_0^{\tau_1} \tilde{H}_{IS(1)}^T(t) dt + \int_{\tau_1}^{\tau_1 + \tau_2} \tilde{H}_{IS(2)}^T(t) dt \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Интегрирование данного уравнения приводит к гамильтониану

$$\begin{aligned} \overline{\tilde{H}}_{IS}^{T,MAS}(\tau_c) = & \frac{1}{\tau_c} \sum_m \frac{\omega_{IS}^{(m)}}{2} \left[\left(\frac{\exp [i(\Delta\omega_{(1)} + m\omega_r)\tau_1] - 1}{i(\Delta\omega_{(1)} + m\omega_r)} - \right. \right. \\ & - \frac{\exp [i(\Delta\omega_{(1)} + m\omega_r)\tau_1 + i(-\Delta\omega_{(2)} + m\omega_r)\tau_2] - \exp [i(\Delta\omega_{(1)} + m\omega_r)\tau_1]}{i(\Delta\omega_{(2)} - m\omega_r)} \left. \right) (ZQ_x + iZQ_y) - \\ & - \left(\frac{\exp [-i(\Delta\omega_{(1)} - m\omega_r)\tau_1] - 1}{i(\Delta\omega_{(1)} - m\omega_r)} - \right. \\ & \left. \left. - \frac{\exp [-i(\Delta\omega_{(1)} - m\omega_r)\tau_1 - i(-\Delta\omega_{(2)} - m\omega_r)\tau_2] - \exp [-i(\Delta\omega_{(1)} - m\omega_r)\tau_1]}{i(\Delta\omega_{(2)} + m\omega_r)} \right) (ZQ_x - iZQ_y) \right], \quad (12) \end{aligned}$$

где, как и ранее, члены, содержащие двухквантовые операторы, не сохранены в предположении $\omega_{1,I} + \omega_{1,S} \gg \omega_r$. При выполнении условия

$$\Delta\omega_{(1)} = -\Delta\omega_{(2)} \quad (13)$$

для РЧ-полей до и после смены фазы уравнение (12) существенно упрощается:

$$\begin{aligned} \overline{\tilde{H}}_{IS}^{T,MAS}(\tau_c) = & \frac{1}{\tau_c} \sum_m \frac{\omega_{IS}^{(m)}}{2} \times \\ & \times \left\{ \frac{\exp [i(\Delta\omega + m\omega_r)\tau_c] - 1}{i(\Delta\omega + m\omega_r)} (ZQ_x + iZQ_y) - \right. \\ & \left. - \frac{\exp [-i(\Delta\omega - m\omega_r)\tau_c] - 1}{i(\Delta\omega - m\omega_r)} (ZQ_x - iZQ_y) \right\}. \quad (14) \end{aligned}$$

Это выражение соответствует проинтегрированному по промежутку времени τ_c гамильтониану (7), который был получен в предположении постоянства фаз РЧ-полей.

Для расчета среднего гамильтониана в условиях ВМУ усреднение необходимо провести по времени периода T вращения ротора. В предположении, что для кросс-поляризационных импульсов выполняется равенство, аналогичное условию (13), выражение для дипольного гамильтониана аналогично уравнению (14) с заменой τ_c на T .

При выполнении условия Хартмана–Хана для боковой полосы n выражение для $\overline{\tilde{H}}_{IS}^{T,MAS}(T)$ сводится к виду

$$\overline{\tilde{H}}_{IS}^{T,MAS}(T) = b^{(n)} [\cos(n\gamma)ZQ_x + \sin(n\gamma)ZQ_y], \quad (15)$$

совпадающему с (8) в моменты времени, кратные T . Поскольку число и длительность отдельных импульсов кросс-поляризации не входит в выражение для среднего гамильтониана $\overline{\tilde{H}}_{IS}^{T,MAS}(T)$, нет необходимости в синхронизации РЧ-последовательности с вращением образца. На практике это означает, что можно независимо выбирать амплитуду РЧ-поля и скорость вращения образца.

Чтобы одновременно удовлетворить условиям (13) и Хартмана–Хана $\Delta\omega - n\omega_r = 0$, необходимо синхронно с фазой модулировать амплитуду одного или обоих РЧ-полей. Частоты нутаций для двух чередующихся импульсов в каналах спинов S и I должны быть заданы следующим образом:

$$\omega_{1,S(2)} = \omega_{1,S(1)} + 2n\omega_r + \text{const}, \quad (16a)$$

$$\omega_{1,I(2)} = \omega_{1,I(1)} + \text{const}, \quad (16b)$$

где const — произвольная константа. Таким образом, с учетом инверсии фазы (т.е. направления) РЧ-полей, векторная разница РЧ-полей во вращающейся системе координат остается постоянной. Практически удобные решения получаются, например, при значениях const = 0 или const = $-2n\omega_r$. В этих случаях амплитуда РЧ-поля в одном из каналов, ω_A ($A = I$ или S), не меняется, а в другом меняется между значениями $\omega_A + n\omega_r$ и $\omega_A - n\omega_r$ (см. рис. 1 для случая $n = 1, A = I$).

Таким образом, мы показали, что гетероядерный дипольный гамильтониан для двухспиновой системы в процессе АФМ-КП с РЧ-полями, удовлетворяющими условиям (16) и Хартмана–Хана, совпадает с гамильтонианом, полученным для случая непрерывных РЧ-полей. На практике, однако, метод АФМ-КП имеет ряд преимуществ. Этот метод менее чувствителен к отклонению от условий Хартмана–Хана, поскольку направления РЧ-полей периодически инвертируются и расстройка усредняется за время цикла [26, 27]. Суммарный угол прецессии после полного РЧ-цикла равен нулю, что подавляет эффект распределения углов прецессии, вызванный неоднородностью РЧ-поля. Эти эффекты обсуждались ранее в работе [26] для стационарных образцов и в [14] для ВМУ. Кроме того, метод АФМ-КП менее чувствителен к влиянию химического сдвига. Последний эффект демонстрируется ниже путем численного моделирования.

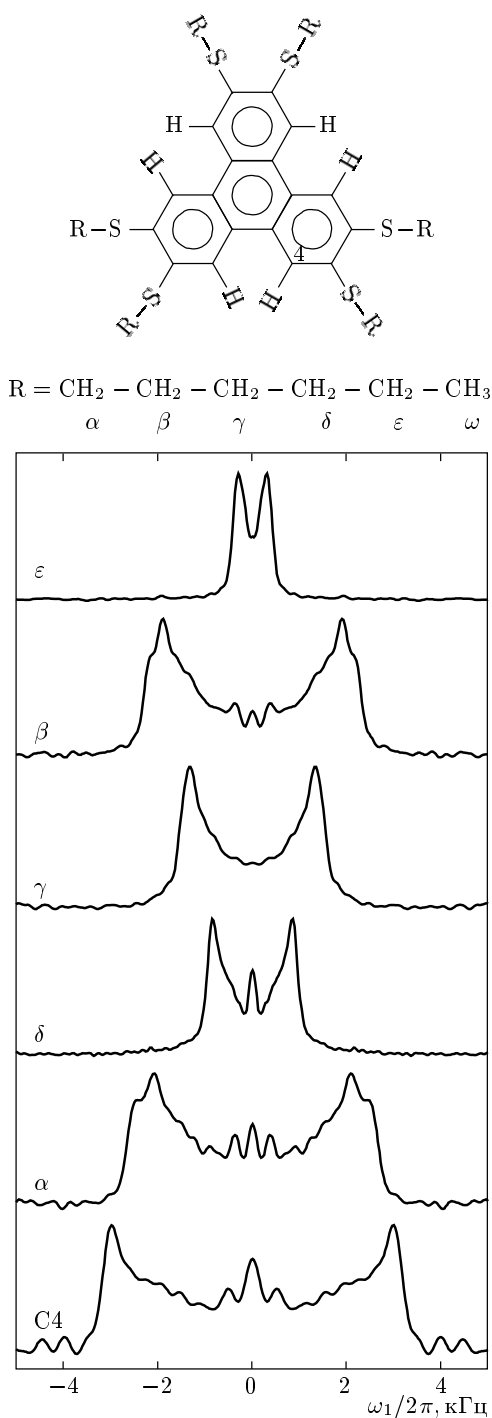


Рис. 2. Молекулярная структура и экспериментальные АФМ-КП-спектры дипольного обмена для спиновой пары $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ в образце ГГТТ в колончатой мезофазе при температуре 80°C . Данные спектры соответствуют срезам вдоль частотной оси ω_1 в двумерном спектре $S(\omega_1, \omega_2)$, полученном фурье-преобразованием сигнала $s(t_1, t_2)$ (см. рис. 1)

При сохранении постоянной амплитуды модулированных по фазе РЧ-полей свойства гамильтониана (12) существенно меняются. Гамильтониан становится зависимым от числа фазовых циклов за время оборота ротора и условий синхронизации. Если фаза РЧ-поля переключается асинхронно или многократно за время периода вращения, $\tau_c \ll T$, то гамильтониан (12) не содержит отличной от нуля секулярной части и восстановления дипольных взаимодействий не происходит [14]. Частный случай синхронного с вращением образца переворота фазы РЧ-полей после целого числа периодов, $\tau_c = kT$, рассматривался ранее другими авторами [16,17]. В этой ситуации при выполнении условия Хартмана-Хана на боковой полосе средний гамильтониан имеет вид

$$\overline{\hat{H}}_{IS}^{T, MAS}(kT) = b^{(n)} \cos(n\gamma) ZQ_x, \quad (17)$$

который, в отличие от (8) или (15), приводит к γ -зависимым частотам дипольных осцилляций. Нарушение условия γ -кодировки приводит к более быстрому спаду дипольных осцилляций, таким образом, понижая дипольное разрешение и эффективность процесса переноса поляризации [18].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Новая методика демонстрируется экспериментально на модельном образце дискотического жидкого кристалла 2,3,6,7,10,11-гекса-гексил-трифенилена (ГГТТ), структура которого показана на рис. 2. Образец был предоставлен Гербертом Циммерманом (Гейдельберг). Жидкий кристалл ГГТТ формирует колончатую гексагональную мезофазу в диапазоне температур $62-93^\circ\text{C}$ [28], причем в данной фазе присутствует высокий ориентационный (параметр порядка $S_{zz} \approx 0.8$) и трансляционный (колончатая гексагональная структура) молекулярные порядки. Анизотропные взаимодействия спинов частично усредняются, главным образом за счет аксиальной вращательной диффузии молекул и конформационных переходов боковых цепей.

ЯМР-эксперименты проводились в поле 9.4 Тл на спектрометре Chemagnetics Infinity-400 с использованием двухчастотного датчика с ВМУ при частоте вращения 8 кГц. Неориентированный образец был помещен в стандартный циркониевый ротор диаметром 6 мм. Применялась импульсная последовательность, изображенная на рис. 1. Напряженность РЧ-поля в канале протонов соответствовала частоте нутации 62.5 кГц и длительность импульсов составляла 16 мкс.

Экспериментальные спектры дипольного взаимодействия $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ в условиях АФМ-КП были получены при температуре 80°C . Дипольные расщепления наблюдаются для всех углеродов, химически прямо связанных с протонами (рис. 2). Для метиленовых (группы CH_2) углеродов α и β , проявляющих наибольшее гетероядерное дипольное взаимодействие, видны также дополнительные расщепления за счет протонных гомоядерных взаимодействий (см. обсуждение этого эффекта ниже в п. 5.2). Расщепление $\Delta\nu$ для углерода C4, принадлежащего жесткому ядру молекулы, в простой форме связано с макроскопическим параметром порядка S_{zz} жидкокристаллической фазы:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2} \cdot 0.707 S_{zz} \frac{b_{\text{CH}}}{2\pi},$$

где $b_{\text{CH}}/2\pi \approx 21.5$ кГц соответствует дипольной константе для жесткой связи C–H, коэффициент 0.707 представляет масштабный множитель гетероядерного взаимодействия для кросс-поляризации при вращении образца, множитель $1/2$ возникает из-за специфической ориентации межспинового вектора относительно оси симметрии молекулы (90°). Оценка значения параметра порядка по величине максимального расщепления в спектре, $\Delta\nu(\text{C4}) \approx 6.1$ кГц, составляет $S_{zz} \approx 0.80$ в согласии с предыдущими результатами [29]. Параметры локального ориентационного порядка

$$S_{\text{CH}}(\text{CH}_2) = \frac{\Delta\nu}{b_{\text{CH}}/2\pi},$$

получаемые из наблюдаемых спектральных расщеплений $\Delta\nu$ для спинов в гибких алифатических цепочках, могут быть также использованы при изучении конформации боковых цепей [30].

5. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для демонстрации возможностей и перспективности предложенного метода ниже приведены результаты численных экспериментов. Численное моделирование спиновой динамики и расчета спектров в условиях кросс-поляризации проводилось для взаимодействующих по дипольному механизму спинов I и S , соответствующих ядрам водорода ^1H и углерода ^{13}C . Для расчетов использовался программный пакет SIMPSON [31]. Было выбрано постоянное внешнее поле $B_0 = 9.4$ Тл, что соответствует резонансным частотам $\omega_0(^1\text{H}) = 2\pi \cdot 400$ МГц и $\omega_0(^{13}\text{C}) = 2\pi \cdot 100$ МГц. Величина РЧ-поля в канале

протонов составляла $\gamma B_1(^1\text{H}) = 2\pi \cdot 100$ кГц. Форма дипольной линии усреднялась в предположении изотропного распределения ориентаций межъядерного вектора.

5.1. Дипольные спектры спиновой пары $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ в условиях кросс-поляризации

При моделировании рассматривалась пара дипольно-связанных спинов ядер водорода ^1H и углерода ^{13}C с константой связи $b_{\text{CH}}/2\pi = 10$ кГц. Спектр дипольного обмена в случае неподвижного образца приведен на рис. 3а. Амплитуды РЧ-полей выбраны в соответствии с условием Хартмана–Хана $\gamma B_1(^1\text{H}) = \gamma B_1(^{13}\text{C})$. Формы спектров для кросс-поляризации с непрерывными РЧ-полями и для полей с инверсией фазы (но с постоянной амплитудой) совпадают и соответствуют пейковской форме линии [32]. При вращении образца с угловой частотой $\omega_r = 2\pi \cdot 1$ кГц, т. е. много меньшей величины дипольного взаимодействия, спектр расщепляется на центральную и боковые полосы (рис. 3б). При вращении с частотой $\omega_r = 2\pi \cdot 10$ кГц, сравнимой с константой дипольной связи, происходит усреднение дипольных взаимодействий, что выражается в подавлении боковых полос (рис. 3в).

При смещении условия Хартмана–Хана на боковую полосу первого порядка, т. е. при выполнении условия $\gamma B_1(^1\text{H}) = \gamma B_1(^{13}\text{C}) \pm \omega_r$, происходит восстановление дипольного взаимодействия и спектр принимает вид, показанный на рис. 3г. Масштаб расщепления при этом уменьшится в $1/\sqrt{2}$ раз, в соответствии с формулами (2) и (3). При расчете этого спектра использовались РЧ-поля с постоянной фазой. При наложении периодической инверсии фазы спектр меняет свой вид. При многократной за время периода смене фазы подавляется эффект восстановления дипольного взаимодействия (рис. 3д). Если, однако, цикл смены фазы соответствует целому числу оборотов ротора, то восстановление сохраняется, но γ -кодировка теряется и спектр принимает вид, показанный на рис. 3е.

Одновременная амплитудная и фазовая модуляция приводит к восстановлению дипольной формы линии, характерной для кросс-поляризации с постоянной РЧ-фазой. Это достигается как в случае быстрой (рис. 3ж), так и медленной (рис. 3з) смены фазы. Форма линии соответствует экспериментальному спектру для углерода C4 в образце ГГТТ, см. рис. 2.

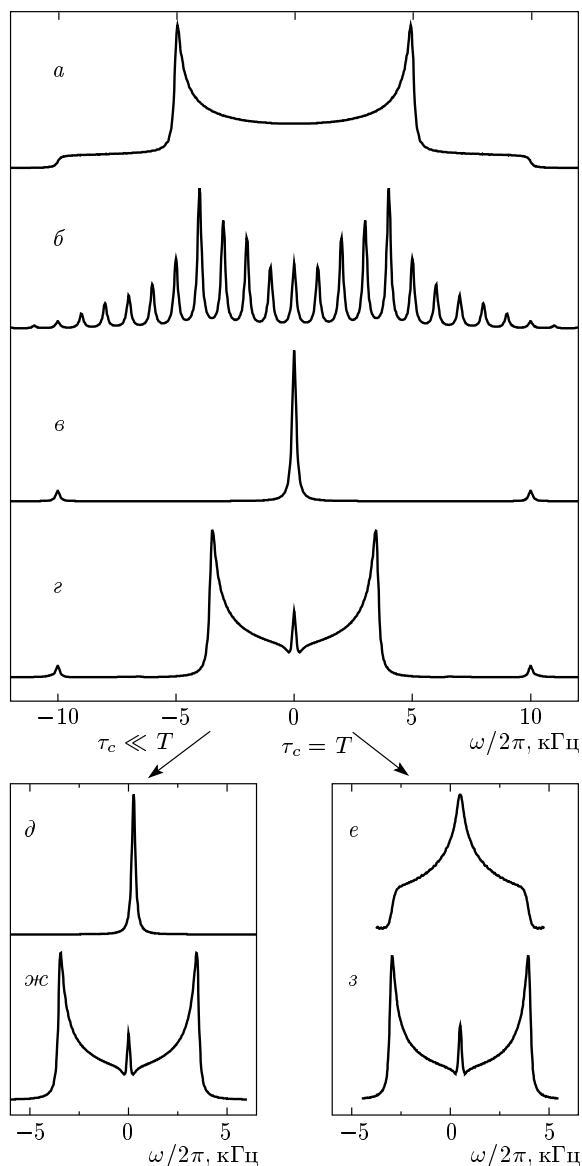


Рис. 3. Рассчитанные кросс-поляризационные спектры дипольного взаимодействия для спиновой пары $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ с константой связи $b_{\text{CH}}/2\pi = 10$ кГц. Условия численного эксперимента: $\gamma_{\text{H}}B_1(^1\text{H}) = 2\pi \cdot 100$ кГц, $\gamma_{\text{C}}B_1(^{13}\text{C}) = 2\pi \cdot 100$ кГц + $n\omega_r$, учтено лоренцево уширение спектра с константой 200 Гц. Спектры *a–г* получены для РЧ-полей постоянной фазы и амплитуды: *a* – статический образец; *b* – $\omega_r/2\pi = 1$ кГц, $n = 0$; *в* – $\omega_r/2\pi = 10$ кГц, $n = 0$; *г* – $\omega_r/2\pi = 10$ кГц, $n = 1$. Спектры *д, е* получены при частоте вращения $\omega_r/2\pi = 10$ кГц для РЧ-полей постоянной амплитуды при $n = 1$ и с периодической инверсией фаз с интервалом τ : *д* – $\tau = 10$ мкс; *е* – $\tau = 100$ мкс. Спектры *жс, з* получены при $\omega_r/2\pi = 10$ кГц для РЧ-полей с переключением амплитуд ($n = \pm 1$) и с периодической инверсией фаз с интервалом τ : *жс* – $\tau = 10$ мкс; *з* – $\tau = 100$ мкс

5.2. АФМ-КП в группе $^{13}\text{C}-^1\text{H}_2$ с тремя дипольно-связанными спинами

Спектр дипольного взаимодействия для системы $^1\text{H}-^{13}\text{C}-^1\text{H}$ с тремя спинами в условиях кросс-поляризации имеет в общем случае сложную форму линии, зависящую от угла между связями Н–С–Н [5, 13, 33]. Однако в распространенном случае присутствия молекулярной вращательной диффузии вокруг оси преимущественной ориентации (случай, характерный для жидких кристаллов) спектр упрощается. Спиновая динамика для ^{13}C в этой ситуации аналогична получаемой для пары спинов С–Н с эффективной дипольной константой

$$b_{\text{CH}_2}^{\text{eff}} = \sqrt{b_{\text{CH}(1)}^2 + b_{\text{CH}(2)}^2},$$

где $b_{\text{CH}(1)}$ и $b_{\text{CH}(2)}$ – усредненные в результате движения константы взаимодействия в группе CH_2 . Примеры спектров приведены на рис. 4 для случая равных значений $b_{\text{CH}(1)} = b_{\text{CH}(2)}$. В спектре, представленном на рис. 4*a*, константа b_{HH} гомоядерного дипольного взаимодействия протонов предполагалась равной нулю. Форма линии соответствует экспериментальным спектрам для углеродов γ и δ , см. рис. 2.

При учете гомоядерного взаимодействия в спектре проявляются дополнительные расщепления (рис. 4*б*). Аналогичные особенности наблюдались в экспериментальной форме линий для углеродов α и β на рис. 2. В зависимости от силы и типа гомоядерного взаимодействия возможны различные подходы к его подавлению: повышение скорости вращения образца, как в спектре на рис. 4*в*, или применение импульсной гомоядерной развязки, как в спектре на рис. 4*г*. В последнем случае происходит дополнительное уменьшение масштабного множителя из-за эффекта внерезонансного облучения протонов [14].

5.3. Влияние химического сдвига

Важное преимущество РЧ-последовательности с инверсией фазы состоит в эффективном подавлении влияния химического сдвига и его анизотропии. На рис. 5 сравниваются спектры, рассчитанные в присутствии химического сдвига, с параметрами, типичными для углерода в ароматическом фрагменте (см. подпись к рис. 5). Спектр на рис. 5*a* рассчитан в отсутствие химического сдвига. Наличие химического сдвига приводит к сильному искажению формы дипольной линии в методе с непрерывной кросс-поляризацией (рис. 5*б*). В противоположность этому, в методе АФМ-КП изменения в форме

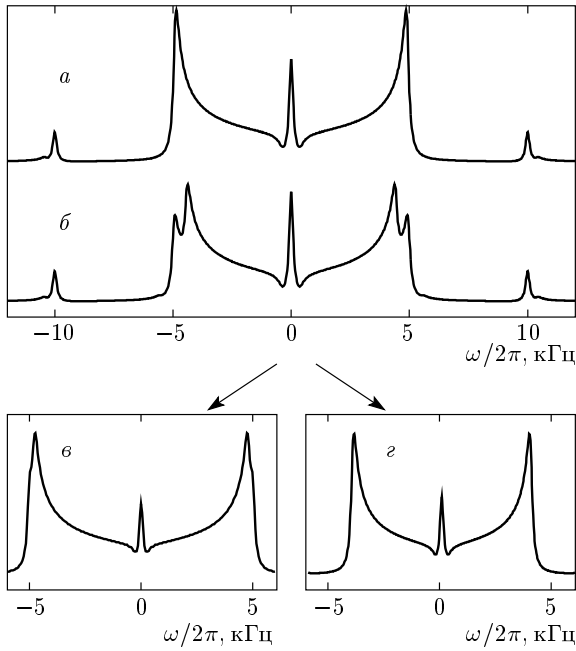


Рис. 4. Рассчитанные кросс-поляризационные спектры дипольного взаимодействия для системы трех спинов $^1\text{H}-^{13}\text{C}-^1\text{H}$ в присутствии вращательной диффузии вокруг оси, перпендикулярной плоскости $\text{H}-\text{C}-\text{H}$; $\gamma_{\text{H}}B_1(^1\text{H}) = 2\pi \cdot 100$ кГц, $\gamma_{\text{C}}B_1(^{13}\text{C}) = 2\pi \cdot 100$ кГц $\pm \omega_r$, учтено лоренцево уширение спектра с константой 200 Гц. Усредненные по вращению константы дипольной связи $\langle b_{\text{CH}(1)} \rangle = \langle b_{\text{CH}(2)} \rangle = 2\pi \cdot 10$ кГц. Представлены АФМ-КП-спектры при частоте вращения $\omega_r/2\pi = 10$ кГц, полученные при $\langle b_{\text{HH}} \rangle = 0$ (а) и $\langle b_{\text{HH}} \rangle = 2\pi \cdot 10$ кГц (б), спектр при частоте вращения $\omega_r/2\pi = 20$ кГц и $\langle b_{\text{HH}} \rangle = 2\pi \cdot 10$ кГц (в) и спектр в присутствии гомоядерной развязки (метод FSLG-CP [14]) при частоте вращения $\omega_r/2\pi = 10$ кГц и $\langle b_{\text{HH}} \rangle = 2\pi \cdot 10$ кГц (г)

спектра незначительны и практически не влияют на величину расщепления (рис. 5в).

5.4. Последовательность SAMMY при вращении образца под магическим углом

Описанная концепция одновременной амплитудной и фазовой модуляции может быть применена и для других основанных на кросс-поляризации импульсных последовательностей. В качестве примера рассмотрим предложенный в недавней работе [34] метод SAMMY, который комбинирует кросс-поляризацию с магическим эхом [19] для подавления гомоядерного дипольного взаимодействия. Метод применялся ранее для измерения констант

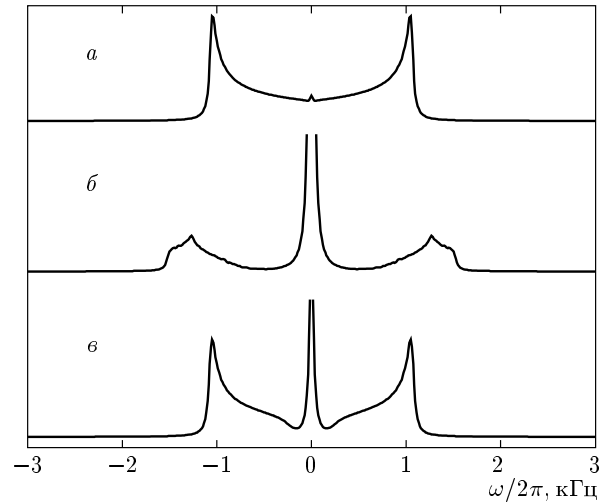


Рис. 5. Рассчитанные кросс-поляризационные спектры дипольного взаимодействия для двух спинов $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ с константой связи $b_{\text{CH}} = 2\pi \cdot 3$ кГц; $\gamma_{\text{H}}B_1(^1\text{H}) = 2\pi \cdot 100$ кГц, $\gamma_{\text{C}}B_1(^{13}\text{C}) = 2\pi \cdot 100$ кГц $\pm \omega_r$, $\omega_r/2\pi = 10$ кГц, учтено лоренцево уширение спектра с константой 50 Гц. Представлены спектр, полученный в отсутствие химического сдвига (а), а также спектры в присутствии химического сдвига со значением изотропного сдвига $\delta_{\text{iso}} = 100$ ppm, анизотропией $\delta = -200$ ppm и параметром асимметрии $\eta = 0.4$, рассчитанные для стандартного метода кросс-поляризации с постоянными фазами РЧ-полей (б) и для метода АФМ-КП (в)

гетероядерного дипольного взаимодействия в неподвижных образцах. При прямом использовании данного подхода в условиях вращения образца гетероядерные дипольные взаимодействия не проявляются в спектре, так как фазовая инверсия РЧ-полей подавляет эффект восстановления. В то же время при добавлении амплитудной модуляции, синхронной с инверсией фазы, как показано на рис. 6а, дипольные взаимодействия восстанавливаются, что приводит к расщеплениям в спектре (рис. 6б).

6. ОБСУЖДЕНИЕ

Практическая задача, решавшаяся в данной работе, заключалась в развитии подхода, который позволил бы использовать инверсию фазы РЧ-полей в процессах ЯМР-кросс-поляризации в условиях ВМУ при сохранении вида гамильтониана дипольного взаимодействия, ответственного за перенос поляризации. В результате формулируется концепция од-

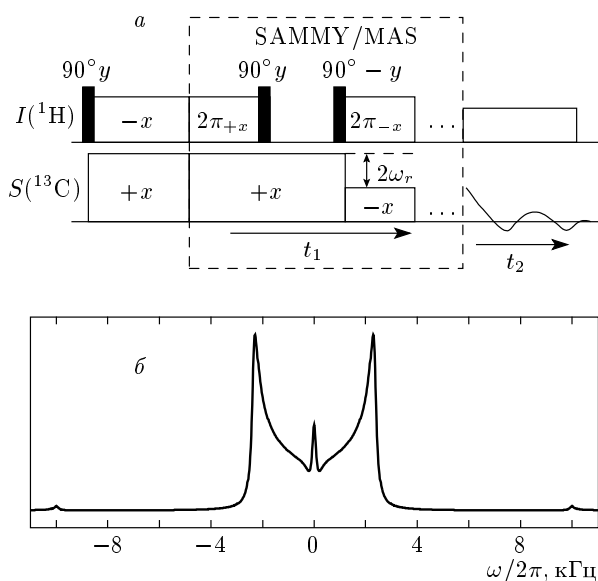


Рис. 6. а) Импульсная последовательность для двумерного эксперимента SAMMY [34], адаптированного для вращающихся образцов. б) Рассчитанный спектр дипольного взаимодействия, полученный в данном методе для двух спинов $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ с константой связи $b_{\text{сн}} = 2\pi \cdot 10$ кГц, $\gamma_{\text{H}}B_1(^1\text{H}) = 2\pi \cdot 120$ кГц, $\gamma_{\text{C}}B_1(^{13}\text{C}) = 2\pi \cdot 120$ кГц $\pm \omega_r$, $\omega_r/2\pi = 10$ кГц, учтено лоренцево уширение спектра с константой 200 Гц

новременной фазовой и амплитудной модуляции, согласно которой для сохранения эффекта восстановления дипольного взаимодействия в условиях одновременной инверсии фаз необходимо проводить также инверсию разности амплитуд РЧ-полей. В терминах условий Хартмана–Хана при таком подходе индекс боковой полосы, на которой выполняется это условие, не изменяется.

Важное преимущество по сравнению с предыдущими подходами [16–18] заключается, во-первых, в возможности произвольно выбирать частоту циклирования фазы, в том числе и значительно превышающую частоту вращения образца, и, во-вторых, в отсутствии необходимости синхронизовать РЧ-последовательность с вращением образца. При этом сохраняются оптимальные угловые характеристики восстановленного дипольного взаимодействия. Минимизация угловой зависимости дипольных взаимодействий за счет γ -кодировки уменьшает деструктивную интерференцию сигналов от различно ориентированных кристаллитов в порошке. Возможность проводить переворот фазы многократно за время периода вращения открывает

пути для гибкой манипуляции спиновой динамикой. Такая возможность использовалась нами, например, для подавления протонных гомоядерных взаимодействий в методе FSLG-CP [13,14] и для формирования магического эха в последовательности SAMMY [34], адаптированной для вращающихся образцов в настоящей работе. Частный случай инверсии фазы после целого числа оборотов ротора соответствует эксперименту iDCP [18].

При быстрой (по сравнению с периодом вращения ротора) смене фазы и сохранении амплитуд РЧ-полей восстановление дипольного взаимодействия не происходит [13,14]. Формально это можно объяснить, введя смену знака частоты нутации при инверсии фазы РЧ-поля (строго говоря, частота нутаций не может быть отрицательной). Очевидно, что разница двух нутационных частот также меняет знак после инверсии фазы, что эквивалентно инверсии индекса боковой полосы, на которой выполняется условие Хартмана–Хана (например, $n = 1 \rightarrow n = -1$). Если такая инверсия происходит быстро по сравнению с периодом вращения ротора и обратной величиной дипольной константы, то спиновая система «чувствует» среднее значение, т. е. $n = 0$. Таким образом, условие Хартмана–Хана эффективно выполнено на центральной полосе $n = 0$, где в низшем порядке теории среднего гамильтониана восстановление дипольного взаимодействия не происходит. Фактически, инверсия боковой полосы, а не инверсия фазы как таковой, приводит к подавлению эффекта восстановления. Заметим, что гетероядерное дипольное взаимодействие, которое выражается билинейным оператором $I_z S_z$, инвариантно по отношению к одновременной смене фазы двух полей на 180° .

В разобранных выше примерах показывается, что быстрая инверсия фазы в процессе кросс-поляризации повышает надежность метода с точки зрения аккуратного определения константы дипольной связи. Это происходит за счет подавления интерференционных эффектов, связанных с химическим сдвигом, с отстройкой от резонанса и с отклонением величин РЧ-полей от условия Хартмана–Хана. Эффект анизотропии химического сдвига в восстановленных дипольных спектрах в обычном методе кросс-поляризации становится заметным при значениях параметров анизотропии, характерных для sp - и sp^2 -гибридизированных углеродов. Влияние усиливается при увеличении значения внешнего поля B_0 . Более сильный эффект ожидается для ядер ^{15}N , для которых диапазоны изменения химического сдвига и его анизотропии выше, чем для ядер ^{13}C .

Практическая реализация кросс-поляризации с изменением амплитуды и фазы не представляет каких-либо затруднений на современных спектрометрах ЯМР, в которых, как правило, рутинное переключение этих параметров осуществляется за десятые доли микросекунды, т. е. намного быстрее, чем характерные времена импульсов кросс-поляризации (около 10 мкс).

Метод АФМ-КП при умеренных скоростях вращения ротора может оказаться неэффективным для образцов с сильными дипольными взаимодействиями протонов. Для жесткой решетки с большим числом взаимодействующих протонов типично однородное уширение резонансных линий [35], что не позволяет эффективно усреднять дипольное взаимодействие посредством ВМУ (при применяемых на практике скоростях вращения) [36]. В этом случае необходима комбинация АФМ-КП с импульсными методиками гомоядерной дипольной развязки, как, например, в методах FSLG-CP [14] и SAMMY [34]. Однако для многих практически интересных образцов (например, в жидкокристаллических фазах при наличии молекулярной вращательной диффузии [37]) спектр протонов может проявлять свойства, характерные для неоднородно уширенной системы, когда спиновые взаимодействия можно подавить при значениях скорости вращения, сравнимых с величиной дипольной константы [36]. Такое свойство дипольного уширения является результатом одинаковой угловой зависимости для усредненных дипольных взаимодействий по отношению к направлению внешнего поля B_0 и аналогично поведению линейной цепочки спинов, рассмотренной в работе [36]. (Заметим, что термин «неоднородное уширение» применялся в [36] в контексте обсуждения свойств дипольного гамильтониана в условиях вращения образца и его значение несколько отличается от общепринятого, связываемого с концепцией «выжигания дырок» [38].)

В данной работе рассматривалось восстановление нуль-квантового дипольного гамильтониана. Аналогичным образом может быть рассмотрено восстановление двухквантового гамильтониана, которое может быть реализовано при выполнении условия $\gamma_I B_{1I} + \gamma_S B_{1S} = n\omega_r$, $n = 1, 2$, что на практике требует высокой скорости вращения образца.

Методика восстановления дипольных взаимодействий, основанная на кросс-поляризации, обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с другими подходами. В частности, сохранение γ -кодировки в дипольных спектрах важно как для точности определения дипольной константы, так и для максимально эффективного переноса по-

ляризации. Высокий масштабный множитель, характерный для кросс-поляризационных методов, существен для измерения слабых дипольных взаимодействий. Короткое время РЧ-цикла позволяет измерять дипольные константы в широком диапазоне значений. Преимущество кросс-поляризационного подхода также включает эффект подавления слабых дипольных взаимодействий в присутствии сильных [26]. Отсутствие необходимости синхронизовать РЧ-последовательность с вращением образца позволяет гибко выбирать скорость вращения и значения РЧ-полей. Свойства различных кросс-поляризационных последовательностей сравниваются в таблице, где также представлены некоторые другие современные методики, популярные в исследованиях твердых тел, жидких кристаллов и биологических систем.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе анализировалась методика кросс-поляризации с инверсией фазы РЧ-полей в ЯМР-экспериментах с вращением образца под магическим углом. Сформулирована и обоснована теоретически концепция одновременной фазовой и амплитудной модуляции, согласно которой вид гамильтониана дипольного взаимодействия сохраняется, если одновременно с инверсией фазы двух РЧ-полей осуществляется также инверсия разности амплитуд этих полей. Теоретическое обоснование проведено в рамках теории среднего гамильтониана. Концепция продемонстрирована экспериментально и методом численного анализа для ряда частных случаев. Показано, что использование фазовой инверсии в кросс-поляризационных экспериментах приводит к практически важному преимуществу подавления эффектов влияния химического сдвига и отклонения от резонансных условий.

Методика одновременной амплитудной и фазовой модуляции представляется достаточно общей и может быть распространена на другие кросс-поляризационные последовательности. С одной стороны, использование данной концепции позволяет конвертировать кросс-поляризационные последовательности с инверсией фазы, предложенные ранее для стационарных образцов, на случай образцов, вращающихся под магическим углом. С другой стороны, методика дает рецепт для введения фазовой модуляции в кросс-поляризационных экспериментах с вращением образца под магическим углом при сохранении вида интересующего спинового взаимодействия.

Сравнение методик для определения констант гетероядерного дипольного взаимодействия в экспериментах с ВМУ

Метод	Масштабный множитель	γ -кодировка	Подавление хим. сдвига		Подавление анизотропии хим. сдвига		Гомояд. развязка протонов	Малое * время τ_c	Асинхронность***	Работа
			S	I	S	I				
CW CP	0.707	+	-	-	-	-	-	+	-	[9]
SPISP	0.707	-	+	+	+	+	-	-	+	[16]
iDCP	0.707	+	+	+	+	+	-	-	+	[18]
АФМ-КП	0.707	+	+	+	+	+	-	+	-	Данная работа
LG CP	0.577	+	-	-	-	+	+	+	-	[5]
FSLG-CP	0.577	+	+	-	+	+	+	+	-	[14]
FSLG-CP**	0.577	+	+	+	+	+	+	+	-	[39]
SAMMY/MAS	0.471	+	нд	нд	нд	нд	+	+	-	[34]
DROSS	0.392	-	+	+	-	+	-	-	+	[40]
R-PDLF	0.315	+	+	+	+	-	+	+	+	[29]

Примечание. * — знак «плюс», если время РЧ-цикла может составлять малую часть периода T ; ** — вариант метода FSLG-CP с рефокусировкой химического сдвига и резонансной расстройки [39]; *** — знак «+», если РЧ-последовательность не требует синхронизации с вращением образца; нд — нет данных.

Подход может быть полезным в разработке новых методик для измерения констант дипольных взаимодействий в твердых телах и жидких кристаллах.

Авторы выражают благодарность Г. Циммерманну (H. Zimmermann) за подготовку образца жидкого кристалла, а также А. Малиниаку (A. Maliniak) и Д. Сандстрему (D. Sandström) за предоставление ЯМР-аппаратуры. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32639).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. R. Hartmann and E. L. Hahn, Phys. Rev. **128**, 2042 (1962).
2. A. Pines, M. G. Gibby, and J. S. Waugh, J. Chem. Phys. **59**, 569 (1973).
3. E. O. Stejskal, J. Schaefer, and J. S. Waugh, J. Magn. Reson. **28**, 105 (1977).
4. J.-P. Amoureux and M. Pruski, Mol. Phys. **100**, 1595 (2002).
5. V. Ladizhansky and S. Vega, J. Chem. Phys. **112**, 7158 (2000).
6. S. Ray, V. Ladizhansky, and S. Vega, J. Magn. Reson. **135**, 427 (1998).
7. A. Bielecki, A. C. Kolbert, H. J. M. de Groot et al., Adv. Magn. Reson. **14**, 111 (1990); E. Vinogradov, P. K. Madhu, and S. Vega, Chem. Phys. Lett. **314**, 443 (1999).
8. A. Samoson, in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, ed. by D. M. Grant and R. K. Harris, Wiley, Chichester (2002), Vol. 9, p. 59.
9. P. Bertani, J. Raya, P. Reinheimer et al., Sol. St. Nucl. Magn. Reson. **13**, 219 (1999).

10. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
11. S. Dusold and A. Sebald, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **41**, 185 (2000).
12. B.-J. van Rossum, C. P. de Groot, V. Ladizhansky et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **122**, 3465 (2000).
13. S. V. Dvinskikh, H. Zimmermann, A. Maliniak et al., *J. Magn. Reson.* **164**, 165 (2003).
14. S. V. Dvinskikh, H. Zimmermann, A. Maliniak et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 044512 (2005).
15. M. H. Levitt, *J. Chem. Phys.* **94**, 30 (1991).
16. X. Wu and K. W. Zilm, *J. Magn. Reson. Ser. A* **104**, 154 (1993).
17. B. Q. Sun, P. R. Costa, and R. G. Griffin, *J. Magn. Reson. Ser. A* **112**, 191 (1995).
18. M. Bjerring and N. C. Nielsen, *Chem. Phys. Lett.* **382**, 671 (2003).
19. Дж. Уо, *Новые методы ЯМР в твердых телах*, Мир, Москва (1978), с. 38.
20. M. Lee and W. I. Goldberg, *Phys. Rev.* **140**, A1261 (1965).
21. Ю. Н. Иванов, Б. Н. Провоторов, Э. Б. Фельдман, *Письма в ЖЭТФ* **27**, 164 (1978); Б. Н. Провоторов, Э. Б. Фельдман, *ЖЭТФ* **79**, 2206 (1980); В. Л. Боднева, А. А. Милютин, Э. Б. Фельдман, *ЖЭТФ* **92**, 1376 (1987).
22. S. Vega, in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, ed. by D. M. Grant and R. K. Harris, Wiley, Chichester (1996), Vol. 3, p. 2011.
23. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, Москва (1990).
24. B. H. Meier, *Chem. Phys. Lett.* **188**, 201 (1992); S. Hediger, P. Signer, M. Tomaselli et al., *J. Magn. Reson.* **125**, 291 (1997).
25. N. C. Nielsen, H. Bildsoe, H. J. Jakobsen et al., *J. Chem. Phys.* **101**, 1805 (1994).
26. Z. Gan, *J. Magn. Reson.* **143**, 136 (2000).
27. R. Fu, C. Tian, H. Kim et al., *J. Magn. Reson.* **159**, 167 (2002).
28. E. Fontes, P. A. Heiney, and W. H. de Jeu, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1202 (1988).
29. S. V. Dvinskikh, H. Zimmermann, A. Maliniak et al., *J. Magn. Reson.* **168**, 194 (2004).
30. S. V. Dvinskikh and I. Furó, *Langmuir* **16**, 2962 (2000); S. V. Dvinskikh, Z. Luz, H. Zimmermann et al., *J. Phys. Chem. B* **107**, 1969 (2003); S. V. Dvinskikh, D. Sandström, Z. Luz et al., *J. Chem. Phys.* **119**, 413 (2003); S. V. Dvinskikh, D. Sandström, H. Zimmermann et al., *Chem. Phys. Lett.* **382**, 410 (2003); S. V. Dvinskikh, V. Castro, and D. Sandström, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 607, 3255 (2005).
31. M. Bak, J. T. Rasmussen, and N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **147**, 296 (2000).
32. G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **16**, 327 (1948).
33. J. Brus and J. Jakes, *Sol. St. Nucl. Magn. Reson.* **27**, 180 (2005).
34. A. A. Nevzorov and S. J. Opella, *J. Magn. Reson.* **164**, 182 (2003).
35. A. M. Portis, *Phys. Rev.* **91**, 1071 (1953).
36. M. M. Maricq and J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **70**, 3300 (1979).
37. J. Forbes, J. Bowers, X. Shan et al., *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I* **84**, 3821 (1988).
38. В. А. Ацаркин, *Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках*, Наука, Москва (1980), с. 87.
39. S. V. Dvinskikh and D. Sandström, *J. Magn. Reson.* **175**, 163 (2005).
40. J. D. Gross, D. E. Warschawski, and R. G. Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.* **119**, 796 (1997).