

谈谈核磁共振及其发展近况

孟庆安

(中国科学院物理研究所)

1946年,美国的布洛赫(F. Bloch)小组和珀塞尔(E. M. Purcell)小组分别独立地观测到物质一般状态下的核磁共振现象,到现在只过了短短的三十几年。在这三十多年中,核磁共振研究获得了惊人的进展。在它刚被发现时,只作为物理学家精确测定原子核磁矩的一种方法。到五十年代末,建立了完备的化学位移和核自旋-自旋分裂的理论,使它开始在化学领域尤其是有机化学中得到广泛的应用。现在,几乎没有一家化学研究单位和大的化工厂不配备核磁共振谱仪的。1966年,高分辨脉冲傅里叶变换式核磁共振谱仪问世了,使核磁共振技术又完成了一个飞跃。此后,有人却说,核磁共振“死了”,它的发展完结了。不料,七十年代又发展了所谓固体高分辨方法,核磁共振研究向直接观测固体的高分辨谱前进了。

什么是核磁共振

所谓核磁共振,就是具有磁矩的原子核在直流磁场(包括内磁场,更广义地核四极共振也可包括进去,这时的磁场将代之以有梯度的电场)的作用下,对射频电磁波的共振吸收现象。

核磁共振实验中观测的对象是原子核,所以单指明这个原子核对应的元素是不够的,还必须说明该核的质量数。同一元素的不同同位素具有不同的核磁矩,也就具有不同的核磁共振性质。自然界共有约270种稳定的原子核(而元素只有近一百种),其中只有105种核具有磁矩,可以观测其核磁共振。

根据量子力学的结果,原子核的磁矩(严格地说这里指的是核磁矩在其量子化方向即磁场方向的分量的最大值)为

$$\mu = \mu_n g I = \gamma \hbar I, \quad (1)$$

式中 μ_n 叫作核磁子,作为度量核磁矩的常用的单位, $\mu_n = 5.05 \times 10^{-24}$ 尔格/高斯; $\hbar = h/2\pi$, $h = 6.626 \times 10^{-27}$ 尔格·秒,是普朗克常数; g 是核的 g 因子; γ 是核的迴磁比,不同的核的 g 因子和迴磁比是

不相同的; I 是核的自旋量子数,对不同的原子核,其(基态)自旋量子数有确定的值。表1列举了一些核磁共振实验中遇到的原子核的参数。

表1 几个原子核的一些基本参数

| 核 | I | $\mu(\mu_n)$ | f_0 (兆赫) ($H_0 = 10$ 千高斯时) | 核磁共振 灵敏度* |
|-------|---------------|--------------|-------------------------------------|----------------------|
| H-1 | $\frac{1}{2}$ | 2.79268 | 42.5759 | 1.0 |
| H-2 | 1 | 0.857387 | 6.53566 | 1.5×10^{-2} |
| Li-7 | $\frac{3}{2}$ | 3.2560 | 16.546 | 2.7×10^{-1} |
| C-13 | $\frac{1}{2}$ | 0.702199 | 10.7054 | 1.8×10^{-2} |
| N-14 | 1 | 0.40347 | 3.0756 | 1.0×10^{-3} |
| N-15 | $\frac{1}{2}$ | -0.28298 | 4.3142 | 3.8×10^{-3} |
| O-17 | $\frac{5}{2}$ | -1.8930 | 5.772 | 1.1×10^{-2} |
| F-19 | $\frac{1}{2}$ | 2.62727 | 40.0541 | 8.3×10^{-1} |
| Al-27 | $\frac{5}{2}$ | 3.6385 | 11.094 | 2.1×10^{-2} |
| P-31 | $\frac{1}{2}$ | 1.1305 | 17.235 | 6.6×10^{-2} |
| Cl-35 | $\frac{3}{2}$ | 0.82091 | 4.1717 | 3.5×10^{-3} |
| Cl-37 | $\frac{3}{2}$ | 0.6833 | 3.472 | 6.6×10^{-3} |
| Fe-57 | $\frac{1}{2}$ | 0.09024 | 1.3758 | 7.4×10^{-7} |

μ 及 f_0 的数据取自《化学与物理学手册》(Handbook of Chemistry and Physics), 55 Edition (1974) P. E-69.

* 指同位素自然丰度与相对H-1的恒场灵敏度之乘积。

核磁矩是一个矢量,它不但有大小,也有方向。由磁学的基本原理,核磁矩 μ 在磁场 H 中的能量为

$$E = -\mu \cdot H = -\gamma \hbar M.$$

式中 M 是核的磁量子数,它表征磁矩 μ 在磁场方向的分量的大小,对自旋量子数为 I 的核, M 可取 $2I + 1$ 个值,即 $-I, -I + 1, \dots, I - 1, I$ 。也就是说,在磁场

H 的作用下,核能级分裂为 $2I+1$ 个能级,这称为塞曼分裂。特殊地,对 $I = \frac{1}{2}$ 的核,例如氢-1(质子), $2I+1 = 2$, M 可取值 $\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 。即在磁场作用下,氢-1 的能级分裂为二个能级,如图 1 所示。可以看出, $M = -\frac{1}{2}$ 的核处于高能级, $M = \frac{1}{2}$ 的核处于低能级。二能级间的距离(能量差)为

$$\Delta E = E_{-1/2} - E_{1/2} = \frac{1}{2} \gamma H \hbar + \frac{1}{2} \gamma H \hbar = \gamma H \hbar$$

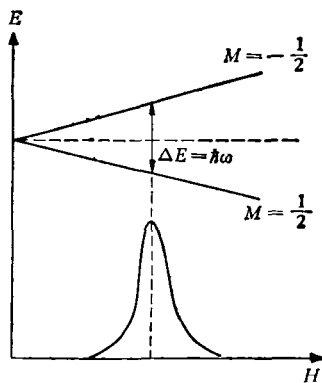


图 1 连续波扫描法核磁共振的原理 ($I = \frac{1}{2}$)

在这种情形下,如果用一束电磁波照射原子核系统,则处于低能态的原子核就可以吸收电磁波的能量而跃迁到高能级。当电磁波的角频率 ω 满足下列条件

$$\omega = \gamma H$$

时就发生了原子核系统对电磁波的共振吸收,这即核磁共振现象。

在实验中最方便的做法是射频场(电磁波)的角频率保持不变值 ω_0 ,而连续地改变所加磁场 H 的值,当磁场值变到

$$H_0 = \frac{\omega_0}{\gamma} \quad (2)$$

时,发生共振吸收。这就是所谓观测核磁共振的连续波扫描法。由于存在所谓弛豫现象,能量吸收不只在 $H = H_0$ 一点上,而是在 $H = H_0$ 处有最大的吸收,在这一点的两边吸收逐渐减小,形成具有一定线宽和线形的吸收峰,如图 1 下端所示。

另一种实验方法是连续波扫描法。即外加磁场 H 保持不变的值 H_0 ,连续地改变射频场的频率 ω 。当 ω 值变到满足(2)式的 ω_0 值时,就发生共振吸收。扫描法与扫描法是完全等价的,因此,核磁共振谱图的横坐标可以是磁场也可以是频率。有时虽然用的是扫描法记谱,但横坐标也常常通过(2)式以频率为单位标度。

从另一方面分析一下(2)式,似乎可以得出结论,

对同一种类的核,因其 γ 值相同,它就只能在同一个与 ω_0 相对应的 H_0 值处发生共振。事实上并不如此简单。在抗磁性的有机物溶液中,实际作用在所观测的原子核处的磁场值 H 并不完全等于外加磁场的值 H_0 ,而是受到核周围电子的屏蔽作用,即

$$H = H_0(1 - \sigma)$$

式中 σ 是屏蔽因子。同一种的原子核(化学分析中最常用的是氢-1 核)处在不同的化学环境中其 σ 值是不相同的,即 ω_0 不变时发生共振需要的外磁场的值 H_0 是不相同的。在化学应用中用化学位移 δ 来表示这种共振的外磁场值的不同

$$\delta = \frac{H_{0\bullet} - H_0}{H_{0\bullet}} \times 10^6 \text{ (ppm)} \quad (3)$$

式中 H_0 是处于某个欲观测的化学位置上的核发生共振的外磁场值, $H_{0\bullet}$ 是选作参考化合物中核发生共振的外磁场值。对氢-1 谱,常用四甲基硅(英文缩写 TMS)做为参考化合物。ppm 是“百万分之一”的英文缩写,常做为化学位移的单位。

化学位移现象是核磁共振的化学应用的重要理论基础。就是说,不同化学集团的核磁共振谱线出现在特定的不同位置上。所以,对一个未知化学样品的核磁共振谱,如果某一化学位移处出现谱线,就说明可能有某一化学集团存在。图 2 是乙基苯($C_6H_5CH_2CH_3$)的氢-1 核磁共振谱图。其中甲基(CH_3 -)的谱线出现在 1.22ppm 处,次甲基($-CH_2-$)的谱线出现在 2.63 ppm 处,苯基(C_6H_5-)的谱线出现在 7.18ppm 处。

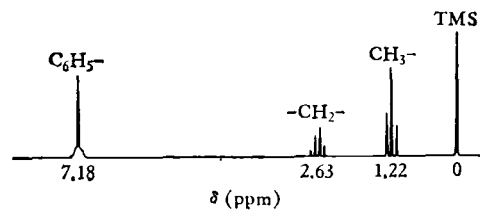


图 2 乙基苯的氢-1 高分辨核磁共振谱

核磁共振在化学中应用的另一个重要理论基础是所谓自旋-自旋分裂。由图 2 我们已经发现,与 CH_3 - 集团对应的是三条谱线,与 $-CH_2-$ 集团对应的是四条谱线,这种多重线就是由自旋-自旋分裂引起的。自旋-自旋分裂,是一个集团的核自旋通过电子间接地与另一个集团的核自旋相互作用的结果。例如图 2 中, $-CH_2-$ 集团受到 CH_3 - 集团中三个氢-1 核的作用而分裂成四条线,而 CH_3 - 集团受到 $-CH_2-$ 中的二个氢-1 核的作用而分裂成三条线。对于像氢-1 这样的 $I = \frac{1}{2}$ 的核系统,有一个简单规律,如果某一原子核集团的等价核数为 n ,则另一集团的原子核的谱线受到这 n 个等价核的作用就会分裂为 $n + 1$ 条线。

化学位移和自旋-自旋分裂对图谱解析是十分重要的,有许多书对此进行了详尽的论述^[1,2]。此外,国外已出版了许多化合物的标准图谱,可用来做为分析时的检索和对照。这些使高分辨的核磁共振谱仪成为现代化学分析的常规仪器之一。目前,世界上生产的核磁共振谱仪中百分之九十以上都是用于化学分析的。

由(3)式可以看出,对某一 δ 值,外加磁场越高, $\Delta H = H_{\text{obs}} - H_0$ 的绝对值就越大,就越易测准,越易测得很小的化学位移的差别,即化学位移的分辨率越高。另一方面,谱仪的灵敏度正比于磁场强度的二分之三次方。所以,使用越来越强的磁场成为现代核磁共振谱仪的一个重要发展方向。五十年代使用的磁场约14000高斯(相应的测氢-1谱的谱仪射频频率为60兆赫),到六十年代普遍使用的磁场为21000高斯(90兆赫)或23000高斯(100兆赫),到七十年代已采用了超导磁场,商品生产的高分辨核磁共振谱仪用的超导磁场已达85000高斯(360兆赫)。现在正式制磁场更高的谱仪。

灵敏度很低核的核磁共振谱的观测

在有机化合物中,除了氢以外,另一个最重要的元素是碳。人们自然希望获得碳的核磁共振谱,但是,自然界碳的原子核中百分之九十九都是碳-12,而碳-12的核磁矩为零,根本不可能有核磁共振现象,而只占百分之一的碳-13的核磁矩也只有氢-1的四分之一。所以碳的核磁共振灵敏度非常低,只有氢-1的万分之二。用前面所谈的连续波核磁共振谱仪几乎无法观测到碳的核磁共振谱。1966年出现了脉冲傅里叶变换式核磁共振谱仪^[3],使核磁共振谱仪的灵敏度大大提高,使碳及许多其他灵敏度很低的核的核磁共振谱可以观测到了。

介绍这种谱仪前,我们先介绍一下什么是傅里叶变换。

从数学上讲,傅里叶变换是一种数学的积分变换,早在十八世纪就建立了完整的理论。一个定义在时间域的函数 $f(t)$,其傅里叶变换像函数为一个定义在频率域的函数 $F(\omega)$:

$$\begin{aligned} F(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t)(\cos \omega t - i \sin \omega t) dt. \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $\omega = 2\pi f$ 为圆频率。

从物理意义上讲,傅里叶变换方法就是频谱分析的方法,即把复杂的运动分解为简谐振动的迭加。傅里叶变换方法在无线电技术中早已得到广泛的应用。这里 $f(t)$ 代表一个随时间变化的电信号波形,而 $F(\omega)$

就是这个信号对应的频谱分布曲线。图3(a)是一系列周期为 T 宽度为 τ 的方波波形 $f(t)$,图3(b)是它相应的频谱函数曲线 $F(f)$:

$$\begin{aligned} F(f) &= \frac{2A_0\tau}{T} \cdot \frac{\sin(\pi f\tau)}{\pi f\tau}, \\ f &= \frac{n}{T} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \end{aligned}$$

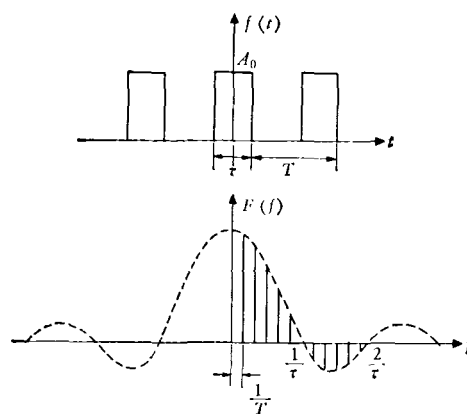


图3 方波脉冲系列及其频谱分布

这就是说,一系列周期为 T 宽度为 τ 的方波,是由一系列频率递差 $\Delta f = \frac{1}{T}$ 的正弦波迭加而成的。

在脉冲傅里叶变换式核磁共振谱仪中,用的射频辐射不再是某一频率的连续波,而是用上述方波调制了的射频脉冲。由上面的分析可以看出,发射射频脉冲的单发射机等价于无数个发射机,它们同时发出彼此频率相差 $\frac{1}{T}$ 的一系列频率的连续的正弦波。这是这种谱仪高效能的物理实质。

在脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪中,用短而强的射频脉冲作用于样品,使样品的所有谱线的共振都被激发起来,这所有共振信号合成一个复杂的干涉图,当脉冲过后接收机接收这干涉信号随时间的变化(通常称为自由感应衰减信号),得到了时间域的函数 $f(t)$,理论上已经证明了,将这个自由感应衰减信号 $f(t)$ 通过(4)式进行傅里叶变换得到频率域的函数 $F(\omega)$, $F(\omega)$ 恰恰就是原来用连续波谱仪得到的核磁共振波谱。为了得到通常的波谱,需要进行式(4)的积分变换计算,即需要一台数字电子计算机。这个积分变换的直接计算要求计算机有很大的内存及很高的速度。1965年库勒(Cooley)和图基(Tukey)提出快速傅里叶变换算法,使傅里叶变换运算可以用小型电子计算机完成。这样一来脉冲傅里叶变换式核磁共振谱仪有可能以商品形式投入市场。现在小型电子计算机已经成为谱仪的不可分的一部分。

电子计算机与谱仪的有机结合,给谱仪带来革命

性的变革。计算机除了承担傅里叶变换的运算以外，越来越多地起着控制谱仪运行的作用，使谱仪的自动化程度更高，使用更方便。同时还利用它进行理论谱的模拟及波谱的解析。

用这种谱仪能成功地测得碳-13的核磁共振波谱。如前所述，碳-13的灵敏度很低，也即接收系统输出信号的信噪比(信号电平与噪声电平之比)很低。为了提高信噪比，就采用长时间平均的方法，即将同样的实验进行多次，把其结果累加起来。设单次实验获得信号幅度为 S_0 ，同时伴随的噪声幅度为 N_0 ，则 n 次实验的结果累加起来，信号的幅度提高到 nS_0 ，而噪声因其随机性其幅度只提高到 $\sqrt{n} \cdot N_0$ ，所以我们最终获得的信噪比为

$$\frac{S}{N} = \frac{nS_0}{\sqrt{n}N_0} = \sqrt{n} \frac{S_0}{N_0}, \quad (5)$$

即信噪比提高 \sqrt{n} 倍。这就是长时平均的效果。

用连续波谱仪测量一次谱需要花费约20分钟的时间，而脉冲式谱仪测量一次只要几秒、几十秒钟就够了，这就使得脉冲式谱仪在相同的时间内通过累加将其灵敏度大大提高。

脉冲式谱仪的出现也给观察瞬变过程、动态过程提供了可能。

固体高分辨方法

化学结构分析用的所谓高分辨谱都是用液体样品或溶液样品获得的，一般一条谱线的宽度都要小于1赫。但对固体样品，由于固体内存在的强烈的偶极-偶极相互作用，谱线的固有宽度一般都在 10^4 赫左右，化学位移和谱线分裂都完全被掩盖了。

但是有些材料一般不能制成液态，即不能溶于适当的溶剂或者热熔化时就要分解变质。还有些材料固态和液态中的分子和离子的组态不同，即二种状态下结构完全不同。研究固体物理的人希望测得的往往是固态中的相互作用的情况。这些需要，促使人们发展起所谓固体高分辨核磁共振方法^[6,7]。

所谓固体高分辨核磁共振方法，就是在实验中人为地创造一些条件，使固体的谱线变得窄一些，比原来获得更多一些的信息。

两个核磁矩 μ_i 和 μ_j 的偶极-偶极相互作用能量可以表示为

$$E_{ij} \propto \frac{2}{r_{ij}^3} (1 - 3\cos^2\theta_{ij})(\mu_i \cdot \mu_j - 3\mu_{zi}\mu_{zj}), \quad (6)$$

其中 r_{ij} 是 μ_i 和 μ_j 所在点间的距离(参见图4)， θ_{ij} 是 μ_i 与 μ_j 所在点连线与外磁场 H 间的夹角， μ_{zi} 和 μ_{zj} 是磁矩 μ_i 和 μ_j 在外磁场方向的分量。

固体高分辨方法的出发点是创造条件使(6)式为零。有两个最有效的方法。

其一是旋转样品法。由(6)式可见，欲使偶极-偶极相互作用为零，一个方法是使与磁矩所处位置有关的因子 $1 - 3\cos^2\theta_{ij}$ 为零。由

$$1 - 3\cos^2\theta_{ij} = 0$$

得到

$$\theta_{ij} = \cos^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}} \doteq 54^\circ 44'.$$

这个角度被人们称为“魔角”。实验中使固体样品绕着与外磁场 H 成魔角的一个轴(魔轴)以每秒几千周至几十千周的转速旋转，同时观测其核磁共振。结果确实发现谱线大大变窄。有人用这种方法测金属铝的铝-27核的核磁共振谱，旋转样品法使其线宽减小30倍。

另一个有效方法是旋转磁矩法(多脉冲法)。我们从(6)式也可以看出，欲使偶极-偶极相互作用能 E_{ij} 为零，也可以设法使(6)式中与磁矩有关的因子为零，即使

$$\mu_i \cdot \mu_j - 3\mu_{zi}\mu_{zj} = 0.$$

换句话说，要人为地使 μ_i 、 μ_j 都随时间快速变化，而使它们在三个坐标轴上的投影的平均值相等，即

$$\overline{\mu_{xi}\mu_{xj}} = \overline{\mu_{yi}\mu_{yj}} = \overline{\mu_{zi}\mu_{zj}}.$$

这时便有

$$\overline{\mu_i \cdot \mu_j - 3\mu_{zi}\mu_{zj}} = \overline{(\mu_{xi}\mu_{xj} + \mu_{yi}\mu_{yj} + \mu_{zi}\mu_{zj}) - 3\mu_{zi}\mu_{zj}} = 0.$$

实验上实现的方法是加一系列射频相位有确定关系的射频方脉冲，其作用使磁矩 μ 发生转动，在 x 轴、 y 轴和 z 轴上依次停留相同的时间。最著名的是 WAHUHA 四脉冲序列。

人们常用立方对称的单晶体氟化钙 (CaF_2) 检验固体高分辨方法的效果。常规方法测得的其氟-19的核磁共振谱的线宽为24千赫—30千赫。1965年李(M. Lee)等人将其减少十倍，1968年沃(J. S. Waugh)等人将其再减少十倍，1972年梅林(M. Mehring)等人将其又减少三倍，1973年利姆(W. K. Rhim)等人将其再减少十倍，测得的线宽低到约10赫。这样的进展可以说是很迅速的。

尽管目前固体高分辨方法得到的结果是有限的，距离直接用固体样品获得与用液体样品得到同样丰富的高分辨的谱图还有很大一段距离，然而，它确实是核磁共振技术的一个很有前途的发展方向。

近年来还发展了一系列核磁共振的双共振方法^[4,5]。广义地说，双共振就是在同时加有频率不同的二个射频场的条件下观测共振信号。其中的质子增强双共振方法，使能够观测到固体样品中

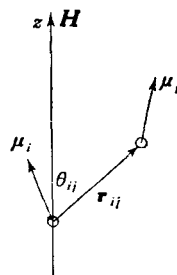


图4

碳-13 或固体表面吸附物等弱自旋系统的固体高分辨谱,它有很重大的意义。这种弱自旋系统的固体高分辨的方法的原理与前面讲的很不相同,在这里不准备详述了。

当前,核磁共振波谱学的一个发展趋势是,其研究对象越来越复杂,即开始以生物大分子诸如酶、蛋白质以及一些活体组织为对象^[9]。有人说,在国外十几年前在波谱实验室里几乎没有研究生物的人参与工作,而现在几乎每一个波谱实验室都有研究生物物理和生物化学的人参与工作。这是这种发展动向的一个标志。

对生物大分子样品,存在一些新的特殊的问题,生物样品比较珍贵,信号较弱,其谱图却极其复杂,同时又存在着很强的溶剂峰。这对谱仪的灵敏度和分辨率,以及对与脉冲式谱仪配用的电子计算机的性能都提出了新的更高的要求。研制新的谱仪以满足这些要求,成为当前仪器发展的新课题。

为了更好地利用现有谱仪,人们提出了一些新的处理方法,如分块平均法、差波谱法、脉冲系列消除水峰法、特种滤波技术、饱和技术、连续波的快扫描相关处理方法、随机共振以及哈达马德(Hadamard)变换等方法^[8]。

核磁共振在物理学等其他学科的研究工作中也有广泛的应用,并具有有一些独特的特点,某些条件下是其他仪器和方法不能完成的。但这些年来似乎没有显著的进展,在这里就不再详述了。请对某些专门问题有兴趣的同志查阅下面介绍的专著。^[10,11]

参 考 文 献

- [1] J. D. 罗伯茨著,黄维垣等译,《核磁共振在有机化学中的应用》,科学出版社,(1961).
本书简短易读,可作为学习核磁共振的入门书。
- [2] 梁晓天编著,《核磁共振高分辨氢谱的解析和应用》,科学出版社,(1976).
本书介绍了高分辨氢谱的解析方法,附有国外出版的有关专著及工具书的参考书目,书末附有氢谱化学位移的数值表。
- [3] Farrar, T. C. and Becker, E. D., *Pulse and Fourier Transform NMR* (1971, AP). (俄译本 *Импульсная и Фурье-Спектроскопия ЯМР*).

本书是一本综合介绍脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪的书,比较简明易读。

- [4] Schmid, D., *Nuclear Magnetic Double Resonance—Principles and Applications in Solid-State Physics, Springer Tracts in Modern Physics* (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften), Springer-Verlag, 68 (1973), 1—75. 本文介绍固体中核磁共振的双共振方法,文章前半部分容易读。
- [5] von Philipsborn, W., *Methods and Applications of Nuclear Magnetic Double Resonance, Angew. Chem. Internat. Edit.*, 10 (1971), 472—490. 本文综述了液体高分辨核磁共振的双共振方法。
- [6] *Pulsed Nuclear Magnetic Resonance and Spin Dynamics in Solids, Proceedings of the First Specialized Colloque Ampère*, Kraków, (1973). 本书是1973年在波兰举行的一次国际专题讨论会论文集,主要是固体高分辨核磁共振方面的文章,其中有几篇很好的综述文章。
- [7] Mehring, M., *High-Resolution NMR Spectroscopy in Solids*, Springer-Verlag, (1976). 本书是《核磁共振——基本原理及进展》丛书的第11卷。阅读本书需要相当的理论物理基础。
- [8] Cooper, J. W., *The Computer in Fourier Transform NMR, Topics in Carbon-13 NMR*, 2 (1975), 391—431. 本文简要介绍计算机在傅里叶变换式核磁共振谱仪中的应用,介绍了许多新的处理方法。
- [9] Knowles, P. E. et al., *Magnetic Resonance of Biomolecules*, (1973), 343. 本书介绍了磁共振方法(核磁共振和电子顺磁共振)在生物分子研究中的应用。
- [10] Feldmann, D. et al., *Magnetic Materials Analyses by Nuclear Spectrometry: A Joint Approach to Mössbauer Effect and Nuclear Magnetic Resonance, IEEE Trans. Magn.*, MAG-7 (1971), 61—91. 本文综述了核能谱在磁性材料研究中的应用的各个方面,文中引用文献276篇,查阅方便。
- [11] *Measurement of Physical Properties: Magnetic Properties and Mössbauer Effect*, An Interscience, (1973). 本书是《金属研究技术》丛书的第6卷第2分册,其中第9章专门介绍核磁共振及穆斯保尔效应,可供研究金属和固体物理者参阅。