

层变化的一个立足点,距建立一个具有坚实实验基础的定量的磁层动力学模式还有一定距离。

由前面介绍可见,磁层物理学远非成熟,它是近二十年随着等离子体物理、天体物理发展起来的,对磁层中各种现象的内在联系还正在研究和猜测。本质上它是实验科学,观测和实验的水平决定着它的状况。磁层研究的重要性在于地球上任何与太阳有密切关系的现象,人类对空间的任何开发都要经过磁层这个中间媒介,都需要对磁层环境有很好的了解。充分地认识它,才能开发它。另外,磁层也给我们研究天然等离子体现象提供一个巨大的实验室,这是人工无法实现的。暂时,人们面对磁层中存在的品类繁多的稀薄等离子体现象,还没有给出十分系统完整的说明。但是人类对未知世界的探索和征服总是满怀信心的,随着观测和实验的不断进步,我们对外空环境的认识和利用肯定会达到一个新的境地。

参 考 文 献

- [1] S. I. Akasofu and S. Chapman, *Solar Terrestrial Physics*, Oxford University, 1972, p. 397.
- [2] G. D. Mead and D. B. Beard, *J. Geophys. Res.*, **69**(1964), 1169—1179.
- [3] N. F. Ness, *J. Geophys. Res.*, **71**(1966), 3305—3313.
- [4] D. L. Carpenter, *J. Geophys. Res.*, **68**(1963), 1675—1682.
- [5] J. A. Van Allen and W. C. Lin, *J. Geophys. Res.*, **65** (1960), 2998—3003.
- [6] K. W. Behannon, *J. Geophys. Res.*, **73**(1968), 907—930.
- [7] N. F. Ness, *J. Geophys. Res.*, **70**(1965), 891—905.
- [8] J. W. Dungey, *Phys. Rev. Letters*, **6**(1961), 47—48.
- [9] W. I. Axford and C. O. Hines, *Can. J. Phys.*, **39**(1961), 143—1464.
- [10] W. I. Axford and C. O. Hines, *Planetary Space Sci.*, **12**(1964), 45—53.
- [11] R. H. Levy, H. E. Petschek and G. L. Siscoe, *AIAA J.*, **2**(1964), 2065—2096.
- [12] K. I. Gringauz, *Physics of Solar Planetary Environments*, Proceedings of the International Symposium on Solar-Terrestrial Physics, 1976, p. 672.
- [13] L. A. Frank, *Physics of Solar Planetary Environments*, Proceedings of the International Symposium on Solar-Terrestrial Physics, 1976, p. 685.

核磁共振新技术简介

王金山

(北京师范大学)

前 言

1946年 E. M. Purcell 等人^[1]用吸收法, F. Bloch 等人^[2]用感应法,各自独立地观察到了物质一般状态中的核磁共振(Nuclear magnetic resonance——NMR)现象。所谓核磁共振,就是在电磁波的作用下,原子核在外磁场中的磁能级之间共振跃迁现象。核磁共振条件是

$$\omega = \gamma H_0 \text{ 或者 } h\nu = g_N \mu_N H_0,$$

式中, $\omega = 2\pi\nu$ 是电磁波的角频率; ν 为电磁

波的频率; H_0 为外加静磁场强度; γ 为迴磁比(或称磁旋比); h 为普朗克常数; g_N 为核的 g 因子; μ_N 为核磁子。

核磁共振信号有许多特性,例如谱线的宽度、形状、谱线包围的面积以及在频率或磁场刻度上的准确位置、谱线的精细结构以及弛豫时间等。谱线的这些特性不仅决定于被测原子核的性质,而且还决定于被测样品的结构与性质。所以,我们可以通过核磁共振谱线的参数来确定物质的分子结构与性质。于是就出现了一门新的学科领域——核磁共振波谱学。它是利用

物理的原理,利用无线电电子学技术来分析物质结构的一门新学科。它比光谱学及其它分析手段有三个突出的优点:不破坏样品就可以确定物质内部结构;具有很高的绝对分辨能力;获得的谱线参数比较多。因此近年来核磁共振获得了较大的发展,并在物理学、化学、生物学、医学、药理学、遗传学、石油化工、工程技术等方面获得了较为广泛的应用。从而促进了实验技术的进一步发展。

最初核磁共振实验向着两个完全不同的方向发展:一个是连续波方法,它是用连续不断的射频场照射到核系统上,而观察核对频率的响应函数(称为核磁共振波谱或称频率域函数);另一个是脉冲波方法,它是用一个射频脉冲作用在核系统上,观察核对脉冲的响应信号(称为自由感应衰减——Free induction decay——FID,或称为时间域函数),见图1。后来由于W. Cooley 和 W. Tukey^[3]提出了快速傅里叶变换的计算方法,以及小型计算机的推广,诞生了脉冲傅里叶变换核磁共振方法(Pulse and Fourier Transform NMR——PFT-NMR)。R. R.

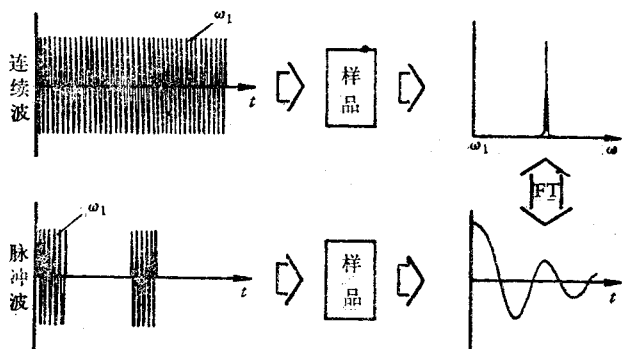


图1 连续波法和脉冲波法及其相互关系

Ernst^[4]在理论上进行了详细的研究,使人们对这一新方法的优越性有了进一步认识。于是出现了脉冲傅里叶变换核磁共振仪。所谓PFT-NMR就是用脉冲法得到FID再经过傅里叶变换得到人们习惯于观察的波谱,见图1。

随着PFT-NMR技术的出现使核磁共振进入了一个新的发展时期,本文主要介绍七十

物理

年代以来核磁共振领域中的几项新技术。

一、脉冲傅里叶变换核磁共振

在连续波核磁共振实验中,是用扫描磁场或扫描频率的方法来记录谱线。这时使用一个射频振荡器。在每一个时刻,振荡器频率相应于波谱上某个点,而其它点则被忽略了。为了满足慢通过条件,扫描的速度不应很快,一般是1 Hz/sec 或 0.1 Hz/sec 的数量级。这相当于通过一个慢慢移动的窄缝去观察波谱。因此这种工作方式效率低,即单位时间内获得的信息量很少,这是单波道波谱仪。

如果我们用很多个振荡器,使他们的频率按规律分布在整个波谱范围内,而且其间隔很小,同时相对于每个振荡器有个接收机,这就是一个多波道波谱仪。它能够同时激发整个波谱。这种工作方式效率很高,它相当于用一个照像机一下子把波谱全貌拍照下来。因此,它在单位时间内所获得的信息量,要比上述方法大得多,见图2。

使用很多个振荡器及接收机在技术上有困难,实验上也不方便。但是一个等距射频脉冲序列相当于一个多波道振荡器,因为它的频谱中包括有载波频率 ω_1 ,并包含有很多边带频率,见图3。各频率分量之间的间隔为脉冲周期的倒数 $1/T$;而脉冲宽度 τ 越小,载波附近的频谱越平坦。如果选择具有合适的 T 与 τ 的射频脉冲(一般用强而短周期长的脉冲)来激发原子核系统。这些谱线所合

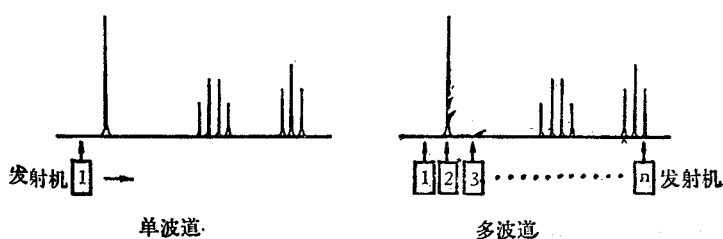


图2 单波道与多波道波谱仪的观测方法

成的FID信号形成一个复杂的干涉图,见图4。早在1957年I. J. Lowe等人^[5]证明了FID信

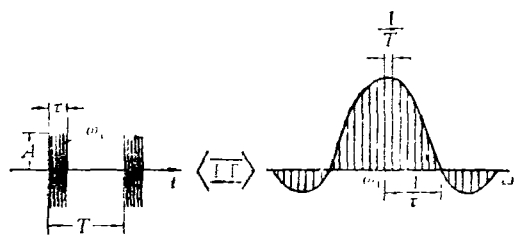


图3 等距射频脉冲序列的频谱

号与波谱构成了一个傅里叶变换对, 两者含有完全相同的信息, 如图4所示. 将 FID 干涉图用数字电子计算机进行傅里叶变换即得到通常的波谱. 这就是脉冲傅里叶变换核磁共振的原理. 这种方法的优点是: (1) 灵敏度高, 可以测量丰度小的核(如 ^{13}C 核)以及微量样品; (2) 测量速度快, 可以研究动态过程, 瞬变过程、反应动力学等; (3) 用途广泛, 可以准确测量单个谱线的弛豫时间, 扩散系数, 或研究化学交换. 测固体高分辨谱等等.

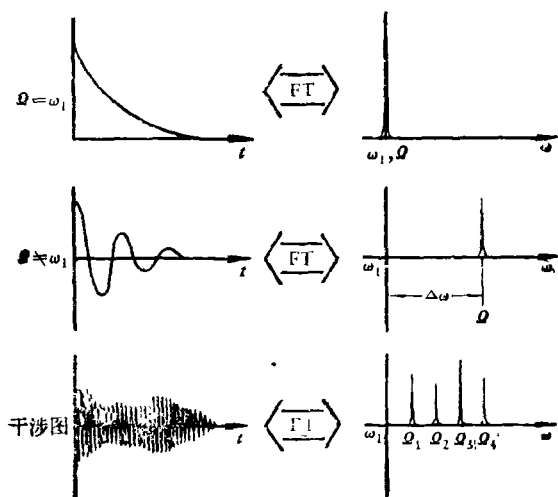


图4 核磁共振信号的傅里叶变换

每条谱线的 FID 的频率决定于该谱线频率 Q_i 与射频频率 ω_1 之差 ($Q_i - \omega_1$). 如果 ω_1 选在波谱中心, 在右边的 ($Q_i - \omega_1$) 为正; 左边的 ($Q_i - \omega_1$) 为负. 但是检波器中并不能区别出频率的正负. 因此, 最后 ω_1 两边的谱线就会发生折叠, 见图 5(a).

为了避免这一折叠, 初期的 PFT-NMR 是把 ω_1 选在波谱范围 F 之外, 见图 5(b). 这样,

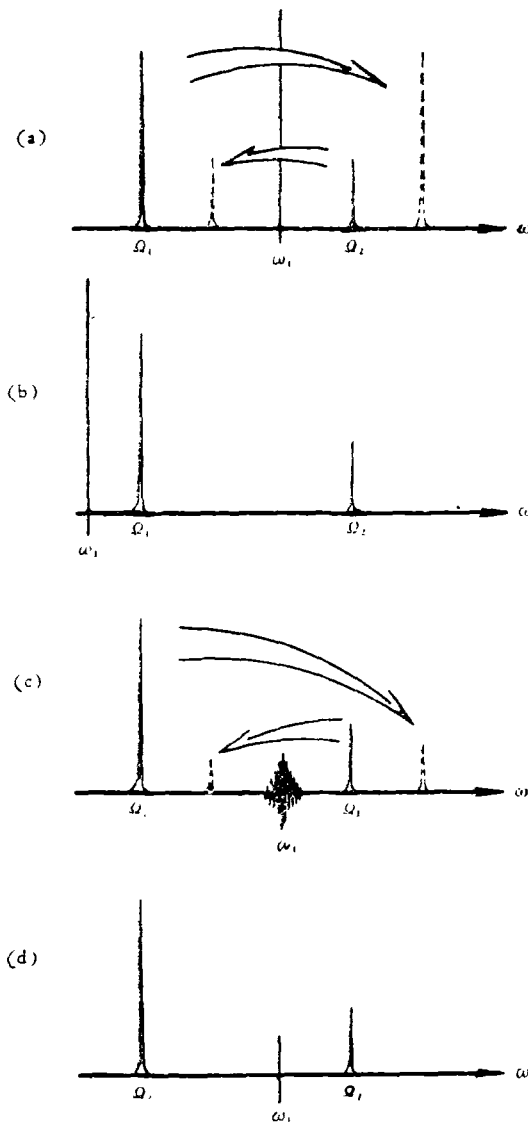


图5 PFT-NMR 中的检波方法

虽然避免了折叠, 但 H_1 需要增加到 2 倍, 而相应的功率要增加到 4 倍. 这是很不经济的. 尤其对于 γ 小的核及谱比较宽的固体物质是一个困难的问题. 因此后来发展了一个正交检波技术 (Quadrature detection—QD). 这时是把 ω_1 放在波谱范围 F 的中心, 但用两个参考信号相差 90° 的相敏检波器对接收到的信号进行检波, 两个检波器所得到的信号分别储存在计算机存储器中不同的部分. 接着用复数傅里叶变换将它们变成波谱, 见图 5(c). 这样使 ω_1 两侧的信号分别进行检波从而避免了谱线折叠. 这时

也没有噪声折叠,从而灵敏度比单相检波提高了 $\sqrt{2}$ 倍,而使用的脉冲场强为单相检波的一半,功率为 $1/4$ 。

但简单的正交检波法也有一些困难,由于两个检波器的相位和增益有误差,在 ω_1 处会产生差拍而且仍然会有残存的折叠信号。为解决这个问题最近几年发展了一种数字正交检波技术(Digital QD——DQD)。它是利用四相位移动器按 $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ 的循环变化,每次把射频脉冲相位改变 90° ,并交替使用两个相敏检波器,这样就可以把两个检波器的相位与增益的误差平均掉,见图5(d)。

在最新的PFT-NMR仪器中,还装有前景背景系统。它像剧场中可旋转的午台一样,使仪器正在对一个样品的数据进行处理时,可以同时第二个样品的数据输入并进行累加,这样就大大提高了工作效率。

在PFT-NMR中,灵敏度与分辨率对 T 的要求是相互矛盾的。为解决这一问题,1974年有人用含有某个频率范围的随机噪声来激发整个波谱,并采用Walsh Hadamard变换。这种随机激发方法可以使灵敏度与分辨率分别单独地调整到最佳值,是一个值得注意的研究方向。

二、核磁双共振

在一般的核磁共振中是把样品放入一个静磁场 H_0 中,并在其垂直方向上再加一个频率为 ν_1 的射频场 H_1 ,使其满足共振条件,即可得到NMR谱。但这种波谱中往往谱线很复杂,互相重叠,不易解析。因此会失去很多信息。为解决这一问题,1954年Bloch^[6]提出了一种双共振方法,就是除 ν_1 外再加上第二个射频场 H_2 ,其频率为 ν_2 ,使其满足第二种原子核的共振条件。这样,使在样品当中两种不同的原子核或两种不同的原子核集团同时发

生共振,用其中一个射频场干扰某条谱线,而观察其它谱线的强度,形状和精细结构的变化,这叫核磁双共振(Nuclear magnetic double resonance——NMDR)。用双共振方法可以大大简化谱线,发现隐藏的谱线,确定各谱线之间的关系,还可以确定耦合常数及其相对符号。所以它比单共振方法能够提供更多的信息,在物质结构的分析中很有用。因此这一方法很受重视,并发展很快,特别是七十年代以来,它已成为核磁共振仪器中必不可少的功能。

在双共振实验中,一般用 H_1 和 ν_1 表示观测用的射频场与频率; H_2 和 ν_2 表示干扰用的射频场与频率;而 H_3 和 ν_3 表示锁场用的射频场与频率。如果再加上一个射频场,还可以发生三重共振。

在不同的原子核之间发生双共振称为异核双共振,如观察 ^1H 核,干扰 ^{13}C 核,表示为 $^1\text{H}-\{^{13}\text{C}\}$ 。在相同的原子核之间发生的双共振称为同核双共振,如观察 ^1H 核,同时干扰 ^1H 核的另一条谱线,表示为 $^1\text{H}-\{^1\text{H}\}$ 。在异核双共振中 ν_1 与 ν_2 相差很远,因此要用两个不同的振荡

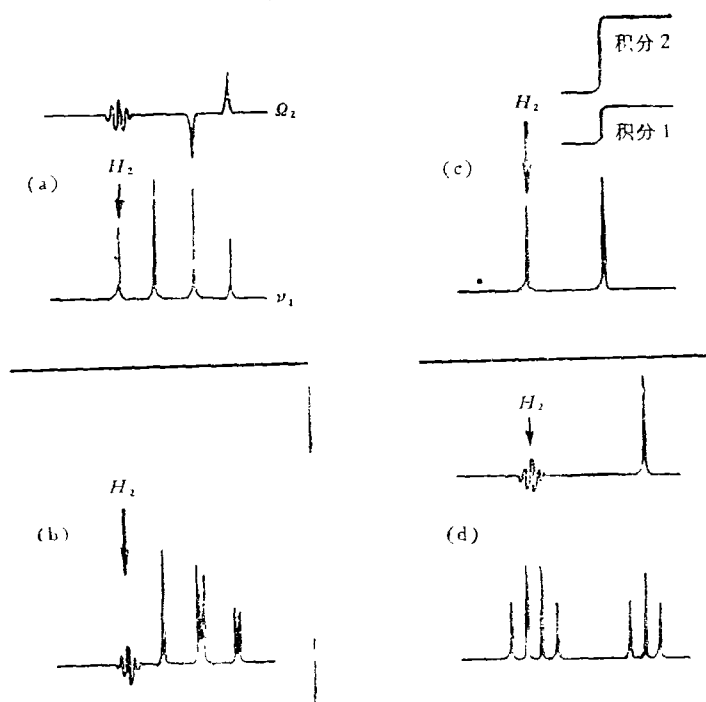


图6 连续波核磁双共振实验

名称	工作方式	效果	应用
无去耦		正常谱	
脉冲同核去耦		自旋去耦 自旋微扰	简化图谱 结构分析
自旋同核去耦		INDOR NOE 消除杂峰	简化图谱 结构分析
同核和异核去耦		三重共振 $H_1 - \{H\} - \{^{13}C\}$ $H_1 - \{H\} - \{^1H\}$	简化图谱 结构分析
异核和同核去耦		三重共振	简化图谱 结构分析
异核去耦		$H_1 - \{^{13}C\}$	简化图谱 结构分析

(a)

名称	工作方式	效果	应用
无去耦		正常谱	
宽带去耦 完全去耦		有 NOE 有去耦	增强信号 简化图谱
选择性去耦 (共振)		局部去耦 (干扰单个线谱)	结构分析
偏共振去耦 (不完全去耦)		局部去耦 (耦合常数减少)	结构分析
门控去耦		有 NOE 无去耦	增强信号 保留结构 信息
反转门控去耦		无 NOE 有去耦	定量分析 抑制 NOE

(b)

图 7

(a) 观察 1H 核的 PFT 核磁双共振实验; (b) 观察 ^{13}C 核
干扰 1H 核的 PFT 核磁双共振实验

表1 CW 核磁双共振实验的分类

名称	H ₂ 能量	效应	实验方法	应用	谱线变化
核间双共振 INOOR	<0.1mG	有关能级上的粒子数发生变化,使信号强度增加或减小。	H ₀ 固定 ν ₁ 固定 ν ₂ 变化 $\frac{\nu_1}{H_0} = \text{常数}$	发现隐藏的信号;把重叠谱线分开;确定耦合常数及其相对符号;确定能级图。	见图 6(a)
自旋微扰 Spin tickling	≥0.1mG	对一个峰进行照射,与它有关的谱线分裂开。	H ₀ 变化 ν ₁ 固定 ν ₂ 变化 $\frac{\nu_2}{H_0} = \text{常数}$	同上	见图 6(b)
核的欧沃豪斯效应 NOE	~0.2mG	对一个峰进行照射,另一个峰的面积发生变化。	H ₀ 变化 ν ₁ 固定 ν ₂ 变化 $\frac{\nu_2}{H_0} = \text{常数}$	增强弱信号;结构分析;区分可能的异构体。	见图 6(c)
自旋去耦 Spin decoupling	>1mG	当一个峰被饱和时,另一个与它相耦合的多重峰变为单峰。	H ₀ 变化 ν ₁ 固定 ν ₂ 变化 $\frac{\nu_2}{H_0} = \text{常数}$	简化复杂的谱线;把重叠谱线分开;确定各谱线关系;确定化学位移和耦合常数。	见图 6(d)

器,或用频率综合器产生两个不同的 ν₁ 和 ν₂. 在同核双共振中,ν₁ 和 ν₂ 相差很少,因此用同一个射频振荡器,而用不同频率的声频调制磁场,用调制边带进行观察和干扰。

由于干扰场 H₂ 强度不同,所产生的效果也不一样,它可以使被测谱线的强度和形状发生不同的变化。根据这些不同的变化,可以把核磁双共振大概分为四种:(1)核间双共振(Inter nuclear double resonance——INDOR), (2)自旋微扰(Spin tickling——ST), (3)核的欧沃豪斯效应(Nuclear Overhauser effect——NOE), (4)自旋去耦(Spin decoupling——SD)。这几种双共振方法的特点及用途示于表1和图6(用连续波方法)。在PFT-NMR中的双共振实验方法,示于图7(a)和图7(b)。

三、弛豫时间的测量

核自旋系统由于受到外界作用离开平衡状态以后,能够自动地向平衡状态恢复,这个过程称为弛豫过程,用时间常数 T₁ 和 T₂ 来描述这一过程。T₁ 称为纵向弛豫时间,描述核磁化强

度M的纵向分量的恢复过程;而 T₂ 称为横向弛豫时间,描述M的横向分量的恢复过程。

弛豫现象是由于物质相互作用而发生的,而弛豫时间是描述这种相互作用的参数。T₁ 描述自旋与晶格(周围介质)相互作用,因此也称为自旋-晶格弛豫时间;而 T₂ 描述自旋与自旋之间的相互作用,因此也称为自旋-自旋弛豫时间。所以准确地测量弛豫时间对研究物质相互作用的机理,研究物质结构与性质都有很重要的意义。

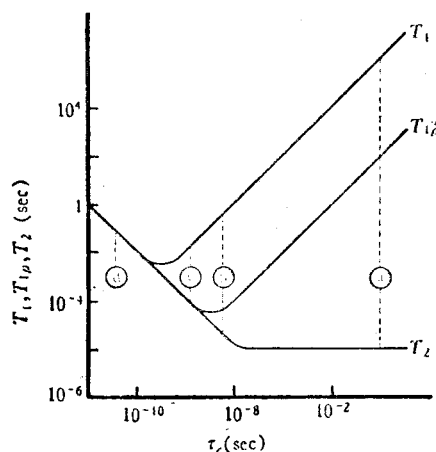


图8 时间 T₁, T_{1ρ}, T₂ 与相关时间 τ_c 的关系

在以前是把物质做为一个整体来研究弛豫过程的平均作用。曾经出现过各种测量弛豫时间的方法。自从出现 PFT-NMR 以后,用各种脉冲序列可以进一步研究分子中各种基团的单独的弛豫时间,也就是可以测量单个谱线的弛豫时间。因此这种方法在物质结构分析中获得了广泛应用。现在已经把弛豫时间列为核磁共振中必不可少的参数了。

除了 T_1 和 T_2 以外,在有了 PFT-NMR 以后,又出现了一个新参数 $T_{1\rho}$,它表示旋转坐标系中的纵向弛豫时间。在旋转坐标系 $X'Y'Z'$ 中,沿 X' 轴的 90° 脉冲使核磁化强度 M 翻转到 Y' 轴,这时马上把射频场 H_1 的相位改变 90° 使其沿着 Y' 轴。于是 M 与 H_1 平行了,这时力矩不发生作用,相当于 M 被 H_1 锁在 Y' 轴方向上了。因此这叫“自旋锁定”(Spin locking) 实验^[7]。这时的 H_1 的作用,相当于静磁场的作用,而 M 沿着 H_1 方向的弛豫类似于自旋-晶格弛豫,所以称它为 $T_{1\rho}$ 。测量 $T_{1\rho}$ 可以了解分子的

重新取向过程,得到频率较低的分子运动的信息。

当弛豫过程主要是决定于偶极-偶极相互作用时,三种弛豫时间与分子的相关时间 τ_c 的关系示于图 8。图中 a 点相当于刚性晶格的固

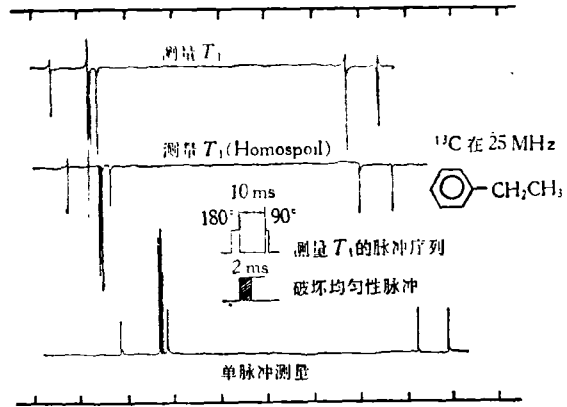


图 10 使用 Homospoil 技术记的图谱

体 ($T_1 \gg T_{1\rho} \gg T_2$); b 点相当于非刚性晶格的固体 ($T_1 \gg T_{1\rho} \geq T_2$); c 点相当于粘滞性液体 ($T_1 > T_{1\rho} = T_2$); d 点相当于非粘滞性液体 ($T_1 = T_{1\rho} = T_2$)。

在 PFT-NMR 以前是用直接饱和法和快速通过法测量 T_1 ;用谱线宽度及快速通过时的尾波测量 T_2 。在 PFT-NMR 出现之后,用脉冲法测弛豫时间成为主要方面了,见图 9。

在测量 T_1 时,由于 180° 脉冲及 90° 脉冲宽度调整得不精确,会使傅里叶变换以后的信号产生“相位误差”。为解决这一问题,最新的仪器中采用了一种 Homospoil 技术。它是在 180° 脉冲之后马上加一个 2 ms 的直流脉冲来瞬时破坏磁场的均匀性,从而大大缩短了 T_2 。因此,由于第一个脉冲的不精确调整,而引起的 M_x 和 M_y 成为可以忽略的,这个信号的相应误差即可消除。用此技术记的图谱见图 10。

在许多 PFT-NMR 仪器中具

脉冲形式	实验方法	备注
单脉冲	脉冲 计算机取样时间 重复时间	正常谱
双脉冲	脉冲 1 脉冲 2 τ 重复时间	测量 T_1 的序列 $180^\circ, \tau, 90^\circ$ 或 $90^\circ, \tau, 90^\circ$
自旋锁定脉冲	脉冲 1 $90^\circ, 90^\circ$ 锁定时间 重复时间	脉冲 1: 90° 脉冲, 0° 相位 锁定时间: 脉冲的相位是 90°
破坏均匀性脉冲	脉冲 1 脉冲 2 2 ms 脉冲 2 ms 破坏均匀性脉冲	测量 T_1 : 消除相位误差 节约实验时间 单脉冲实验中抑制回波

图 9 测量弛豫时间的脉冲序列

有自动测量 T_1 和 $T_{1\rho}$ 的功能。可以根据预先的计划,改变 τ 值,在一张图谱上画出相对于每个 τ 值的谱,这样用一张图就不仅同时获得化学位移、耦合常数、谱线强度等参数、而且还可以测得每条谱线的弛豫时间。图 11 表示自动测量 $T_{1\rho}$ 的图谱。样品是 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 测 ^{13}C 谱,工作频率为 25 MHz,对质子去耦, $H_{1\rho} = 2\text{G}$,温度为 27°C 。由于这种方法测量速度快,因此可以用来研究寿命很短的反应的中间产物,也可以研究处于不平衡状态的核自旋系统以及它们与周围介质的相互作用。

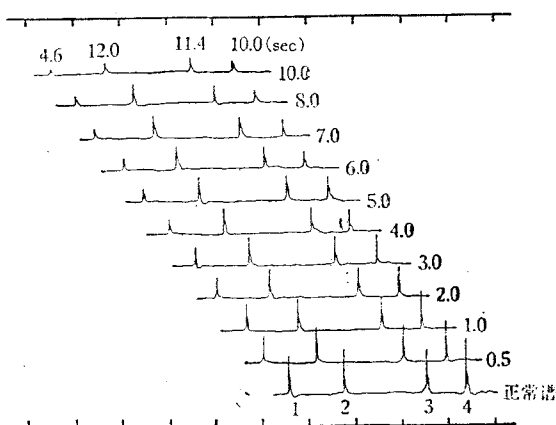


图 11 自动测量 $T_{1\rho}$ 的图谱

四、固体高分辨核磁共振

固体线宽比液体线宽大几个数量级。一般的高分辨率核磁共振主要是指研究液体物质的核磁共振。固体所特有的宽谱线常常掩盖了某些精细的结构(例如化学位移等),因而失去了一些重要信息。假若能够用某种方法使固体谱线变窄,那么就得到了固体高分辨谱。所谓固体高分辨谱就是指能显示出化学位移和多重结构的固体核磁共振谱。这就是最近几年来核磁共振领域中一个重要的研究方向,它能对金属、半导体、分子、离子晶体、高分子聚合物等固体物质进行核磁共振研究工作,从而提供了在金属或非金属中研究弱相互作用的可能性,因此它有广泛的应用前景。

固体中核磁共振谱线加宽的主要原因,是物理

由于原子核自旋之间的偶极相互作用。因为在固体中核之间相距很近,而且每个原子核都在固定的位置上,所以偶极相互作用很强,而液体中由于每个原子核都在快速地随机运动,偶极相互作用平均为零。

固体中原子核自旋之间的偶极相互作用哈密顿量为

$$H_d = \sum_i \sum_j \frac{g_N^2 \mu_N^2}{2r_{ij}} (1 - 3\cos^2\theta_{ij}) \cdot (\mu_i \mu_j - 3\mu_{zi}\mu_{zj})$$

式中: r_{ij} 为连接 i 核与 j 核的位置矢量; θ_{ij} 为 r_{ij} 与静磁场 H_0 之间的夹角;如图 12 所示。

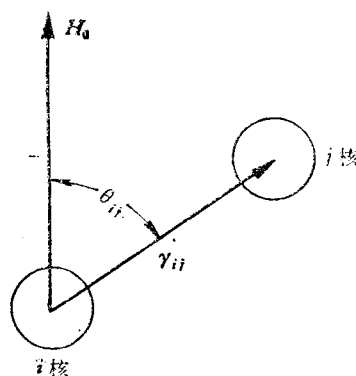


图 12 原子核之间的偶极相互作用

由上式可见,为了消除偶极相互作用的影响,必须使 $H_d = 0$ 。为此,式中右边的因子中有一项必须等于零。满足 $(1 - \cos^2\theta_{ij}) = 0$ 的角度, $\theta_{ij} = 54^\circ 44'$, 这角称为魔角。如果使固体围绕魔角进行一致的快速转动可以使偶极相互作用平均为零^[8]。在实验上固体的转动速度至少应当等于偶极相互作用引起的谱线宽度。如对相邻质子间的作用,样品转速应为 10 千赫左右。以前认为这样高速的旋转是难于实现的。但是在 1978 年报道用压缩空气吹动样品绕魔角快速旋转,转速可达 5—6 kHz,甚至可达 10kHz。用绕魔角旋转法已广泛地研究了固体中各向同性的化学位移,奈特位移,标量耦合等。并且也成功地应用到生物大分子和聚合物中。

如果用一个脉冲序列使核自旋本身绕魔角

快速旋转,也能使偶极相互作用平均为零。最基本的脉冲序列是四脉冲序列^[9]: $[90^\circ_{x'}, 2\tau, 90^\circ_{x'}, \tau, 90^\circ_{y'}, 2\tau, 90^\circ_{y'}, \tau]$ 。在此脉冲序列的作用下,核磁矩的运动如图13所示。可见,核磁矩在 X', Y', Z' 上分别停留相同的时间

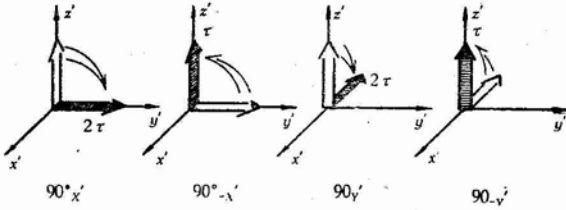


图13 在四脉冲序列作用下核磁矩的运动

2τ , 它的平均位置是在以三个坐标轴为边的立方体的对角线上。这时 $H_d = 0$ 。在这种实验中要求脉冲宽度很小,甚至一个脉冲循环时间 6τ 也应当比 T_2 小很多,以便在实验中 M 不致发生明显变化。固体中 T_2 为 10^{-4} — 10^{-5} 秒,每个脉冲宽度为 $1\mu\text{s}$ 左右。FID 信号是由计算机在每个循环周期中的一个大窗口中取样,并进行傅里叶变换而获得波谱。为了清除 H_1 场不均匀性及脉冲不准确而产生的影响,有人提出了八脉冲系列及其它各种补偿办法。目前多脉冲方法可进行固体中 ^1H , ^{19}F , ^{27}Al , ^{31}P , ^{13}C , 等核的谱线窄化实验。除上述方法外,还有随机运动法,磁场魔角旋转法,旋转框架法,强磁场法等。目前,固体高分辨核磁共振还正处在发展的时期。现在用固体高分辨方法能够使 CaF_2 中约 30 kHz 线宽降到 12 Hz 左右。

五、二维核磁共振波谱学

在通常的核磁共振波谱仪中往往是要求有一个尽可能均匀的静磁场 H_0 , 以便样品当中的全部核自旋经受相同的磁场强度的作用,从而能够给出相同的拉莫尔频率 $\omega_0 = \gamma H_0$, 这样就可以减小磁场非均匀性引起的谱线加宽。但是这种一般的核磁共振方法不能给出物质的宏观结构,因为它所给出的信息是样品中某种原子核的总量及每个核周围的微观结构,而不能给出某种原子核密度在样品中的分布情况。

但是如果我们静磁场 H_0 上附加一个具有线性梯度的磁场,就等于在样品上强加了一个空间坐标,可以把样品当中的位置变化转变为核磁共振频率的变化:

$$\Delta\omega_x = \gamma G_x \Delta X,$$

式中 ΔX 是样品中的位置变化, $G_x = \partial H_x / \partial x$, 是磁场梯度。这样当我们扫描核磁共振频率时所得到的波谱反映的信息是沿着磁场梯度方向上各部分的原子核密度的分布情况。如果改变样品对于磁场梯度的方向,就可以获得一个新的方向上核的分布情况。于是我们就可以获得样品中某个截面上某种原子核的分布图型。这就是自旋密度成象法 (Zeugmatography)。这种方法最初是由 P. C. Lauterbur 于 1973 年提出来的^[10]。当时他用连续波核磁共振测量了质子的空间分布。从此以后诞生了一种新方法,称为二维核磁共振波谱学 (two dimensional NMR spectroscopy——2DNMRS)。由于这种方法能显示出某种原子核在样品中分布的立体的直观图象,从而可以确立其结构,因此很受人们重视。后来相继出现了多种自旋密度成象的方法。最近又利用傅里叶变换技术,出现了二维傅里叶变换波谱学 (2DFTS)^[11]。它是对于依赖于两个独立时间变数 t_1 和 t_2 的信号 $S(t_1, t_2)$ 进行测量,然后对它进行二维傅里叶变换得到依赖于两个频率的二维波谱 $S(\omega_1, \omega_2)$ 。

1975 年 A. Kumor 等人^[12]用 2DFTS 方法做了 Lauterbur 用连续波方法所做的实验,获得了相同的 H^1 核空间分布的图象。1977 年 S. J.

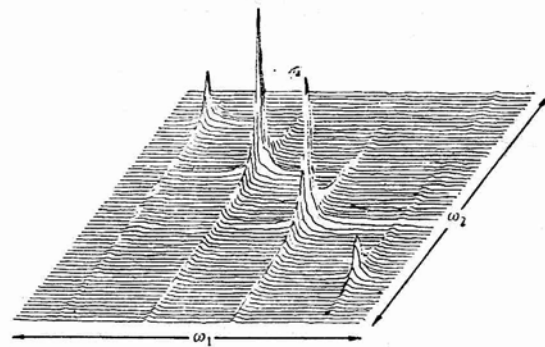


图14

Opella 等人^[13]采用所谓的“分割局部场波谱学”(Separated local field spectroscopy—SLF)进行了固体高分辨的 ^{13}C 核磁共振波谱的二维显示实验,其中使用了自旋锁定与双共振技术,得到了聚乙烯中 ^{13}C 核的固体高分辨核磁共振波谱。1977年 G. Bodenhausen 等人^[14]在自旋回波法中运用了 2DFTS 的原理,得到了碘化甲基的 ^{13}C 的二维核磁共振谱,见图 14。

二维核磁共振波谱学不仅限于波谱的二维表示,它还能提供通常的一维波谱所不能给出的重要信息。特别适用于固体物质和生物样品的核磁共振分析。这个领域发展很快,有广泛的应用前途。

参 考 文 献

[1] E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **69** (1946), 37.
[2] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard, *Phys.*

Rev., **69** (1946), 127.
[3] J. W., Cooley, J. W., Tukey, *Math. Comput.*, **19** (1965), 297.
[4] R. R. Ernst, W. A. Anderson, *R. S. L.*, **37** (1966), 93.
[5] I. J. Lowe, R. E. Norberg, *Phys. Rev.*, **107** (1957), 46.
[6] F. Bloch, *Phys. Rev.*, **93** (1954), 944.
[7] I. Solomon, *C. R. Acad. Sci. Paris.*, **248** (1959), 92.
[8] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Arch. Sci.*, **11**(1958), 223.
[9] J. S. Waugh, L. M. Huber, U. Haebleren, *Phys. Rev. Lett.*, **20** (1968), 180.
[10] P. C. Lauterbur, *Nature*, **242** (1973), 190.
Pure and Applied Chemistry, **40** (1974), 149.
[11] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **64** (1976), 2229.
[12] A. Kumar, D. Welti, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, **18** (1975), 69.
[13] S. J. Opella, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, **66** (1977), 4919.
[14] G. Bodenhausen, R. Freeman, R. Niedermeier, D. L. Turner, *J. Magn. Reson.*, **26** (1977), 133.

核磁共振在固体物理中的应用

王金凤

(中国科学院物理研究所)

1946年,美国 Purcell 小组和 Bloch 小组分别观测到固态石蜡和水中氢核的核磁共振(NMR)现象。以后三十多年来,NMR 已迅速发展为获得物质内部各种信息的一个重要手段。六十年代固体高分辨方法的出现,使人们可以直接观测固体的 NMR 高分辨谱,从而,使它在固体物理研究中进一步得到广泛的应用。

本文简单介绍,NMR 技术可以研究固体物理中哪些问题,并举例说明。

一、NMR 在固体物理中研究些什么?

在 NMR 研究中,原子核就像自然界安排在物体内部的微小探针,通过它可以取得许多物质微观结构的信息,帮助我们了解其宏观特性。

固体中原子核系统发生 NMR 的基本条件是

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma(H_0 + H_{\parallel}) \quad (1)$$

其中 ω_0 为射频场角频率; γ 为核旋磁比; H_0 为外加直流磁场; ν_0 为与原子核在相邻能级间跃迁相应的频

率; H_{\parallel} 为内磁场,它反映了固体中被观测原子本身的电子的自旋磁矩和轨道磁矩对该核的作用,以及来自周围的核的磁矩对被观测核的作用,对于不同的物质, H_{\parallel} 的起因不同,数值相差极大。

在固体研究中,NMR 所能测得的参数如图 1 所示。

下面分别叙述根据这些参数可以研究哪些问题。

1. 线宽和二次矩^[1-3]

NMR 谱线的线宽,是反映样品中受到不同磁场作用的原子核数目之相对分布。对于单个原子核来讲,则是该核在物质中受到不同磁场作用的几率。

固体中核与核之间的磁偶极-偶极相互作用导致一个核在另一个核处产生一个磁场(偶极场),该场的大小与产生磁场的那一核磁矩成正比,与两个相互作用着的核间距离的立方成反比。对于 NMR 实验中所观测的核来讲,由于周围的核与该核的距离不同,核磁矩的相对取向不同,在外磁场 H_0 上就附加有大小不