

核 双 共 振

叶 朝 辉

(中国科学院武汉物理研究所)

一、引 言

双共振是磁共振的重要发展。在同一种被测样品中激发一种共振跃迁,同时监视另一种共振跃迁称为双共振。通过这两种共振跃迁的相互影响,可以获得更多的波谱学信息,扩大单一共振的研究范围。研制各种类型的双共振技术方案,提出各种双共振的恰当理论描述,开展各种双共振的实际应用是当今磁共振领域中最活跃的方向之一。本文讨论核共振中的双共振,这包括核磁共振(NMR)和核四极共振(NQR)中的双共振。

核双共振主要是:(1)探测微弱的共振信号;(2)判明复杂核共振谱中各谱线的归属从而判定结构,相应地也可以达到精确测定回磁比以及耦合常数。本文拟从提高弱信号探测灵敏度的角度分析和介绍几种核双共振方案。

二、核共振的探测灵敏度

核共振的探测灵敏度是个非常重要的问题。为了对这个问题有个定性的理解,我们把核共振探测灵敏度公式^[1]加以简化:

$$S = KN\omega_0^{3/4}(T_2/T_1)^{1/2}\gamma I(I+1), \quad (1)$$

式中 S 为探测灵敏度, K 为比例因子, N 是共振核数, $\omega_0 = \gamma H_0$ 为共振圆频率, γ 为共振核的回磁比, H_0 为外加静磁场强度, I 是核自旋量子数, T_2 是横向弛豫时间, T_1 是纵向弛豫时间。在各种天然同位素中,质子的探测灵敏度最高。为了加以比较,通常根据公式(1),对于不同的核,假定 $N, H_0, T_2/T_1$ 值相同,计算出各种核

物理

相对于 ^1H 核的探测灵敏度比值,称为相对灵敏度。表 1 列出了一些重要核的相对灵敏度。

表 1 某些核的核共振特性*

同位素	天然丰度 (%)	自旋	10 ⁴ 高斯场中核磁共振频率 (MHz)	相对灵敏度 (H_0, N 值相同)
^1H	99.9844	1/2	42.5759	1.00
^2D	0.0156	1	6.53566	1.54×10^{-2}
^6Li	7.42	1	6.2653	1.37×10^{-2}
^7Li	92.58	3/2	16.546	0.372
^9Be	100	3/2	5.9834	2.27×10^{-2}
^{10}B	19.58	3	4.5754	3.47×10^{-2}
^{11}B	80.42	3/2	13.660	0.219
^{13}C	1.108	1/2	10.7054	2.24×10^{-2}
^{14}N	99.635	1	3.0756	1.94×10^{-2}
^{15}N	0.365	1/2	4.3142	1.84×10^{-2}
^{17}O	0.037	5/2	5.772	4.79×10^{-2}
^{19}F	100	1/2	40.0541	0.941
^{29}Si	4.70	1/2	8.4578	1.17×10^{-2}
^{31}P	100	1/2	17.235	8.32×10^{-2}
^{33}S	0.76	3/2	3.26654	4.29×10^{-2}

* 现今文献及手册中所引用的相对灵敏度数值是按探测灵敏度与共振频率的平方成正比计算的。本表的数值是按照公式(1)重新计算的。

用先进的核磁共振谱仪,在 $\omega_0 = 2\pi \cdot 100$ MHz ($H_0 = 23487\text{G}$) 时,所能探测的最小信号大约是液体中 10^{16} 个质子所产生的信号。象 $^2\text{D}, ^{13}\text{C}, ^{14}\text{N}, ^{15}\text{N}, ^{17}\text{O}$ 这些具有重要意义的核,其相对灵敏度仅为 10^{-2} — 10^{-3} 。如果考虑到天然丰度,在天然样品中这些核的共振信号强度只是质子的 10^{-5} — 10^{-6} 。在固体中 T_2/T_1 通常比液体情形小 4—6 个数量级,所以其探测灵敏度仅为液体情形的 10^{-2} — 10^{-3} 。

核四极共振频率是由核四极矩及原子核处的电场梯度决定的,因此不能象在核磁共振中那样,用改变外场的办法来改变 ω_0 。对于

^2D , ^{14}N , ^{17}O 这些比较轻的元素,通常 $\omega_0 = 2\pi \cdot 10^5 - 2\pi \cdot 10^6 \text{Hz}$, 即仅仅为通常的质子共振频率的 $10^{-2} - 10^{-3}$, 因而其探测灵敏度仅相当于质子的 $10^{-3} - 10^{-5}$. 此外,具有核电四极矩的核存在很强的弛豫作用,共振谱线会因之而大大增宽,共振信号会进一步减弱. 在这些情形中,核共振的探测灵敏度是一个至关重要的问题.

在七十年代核磁共振的探测灵敏度取得了很大的提高,这主要有以下三方面原因:

1. 利用超导磁体产生的强磁场提高了探测频率. 用电磁铁,质子的共振频率最高为 100 MHz, 而用超导磁体已达到 600 MHz^[2], 灵敏度提高 30 倍.

2. 利用脉冲傅里叶变换方法^[3], 加上对信号进行累加的效果,灵敏度提高 $10^2 - 10^3$ 倍.

3. 利用各种双共振技术,灵敏度提高 $10^0 - 10^5$ 倍,甚至更大.

现代化的核磁共振谱仪已经得到广泛的应用,它是结构分析的有力工具. 谱仪性能得到改进,实验用计算机控制,这使得非常复杂的双共振方案易于实现. 相应地,利用核磁-核四极双共振技术,核四极共振探测灵敏度也得到了大幅度的提高. 象 ^2D , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O 这些元素的核共振信号,尤其是同位素丰度很低的天然丰度样品的共振,以往是很难或者不能探测的,而今都比较容易测得了. 这种情况使当今核共振研究与应用领域的内容变得丰富而多彩. 下面先介绍两种常见的核双共振,由之可以明了常说的“去耦”以及“动态核极化”概念,然后再介绍其他几种核双共振.

三、自旋去耦

核共振谱线常常因为核与核之间的自旋耦合而产生复杂分裂,这虽然带来了更多的结构信息,但使得信号减弱、图谱解释工作变得困难. 布洛赫 (Bloch)^[4] 首先提出了“自旋去耦”这种双共振方法,它可以消除谱线分裂从而简化图谱解释工作,相应地也增大了信号强度. 我们用自旋都是 1/2 的两种核构成的量子系统来

说明耦合与去耦合的概念. 设这两种核的自旋分别标记为 I 和 S . 在外加静磁场 H_0 中该系统能量算符为

$$\mathcal{H} = -(\omega_s S_z + \omega_I I_z) + V(S, I), \quad (2)$$

式中 $\omega_s = \gamma_s H_0$, $\omega_I = \gamma_I H_0$, $V(S, I)$ 表示 S 和 I 核间的相互作用能, γ_I 和 γ_s 分别为两种核的回磁比, S_z 和 I_z 分别为两种核自旋的 Z 分量. 讨论一种简单情形, $V(S, I) = AS \cdot I$, A 为耦合常数. 利用微扰论很容易算出一级近似下该系统的能量本征值来. 此时

$$\mathcal{H} = -\omega_s S_z - \omega_I I_z + AS_z I_z. \quad (3)$$

图 1 示出了 $\gamma_s > \gamma_I \gg A > 0$ 情形所相应的能级图以及共振跃迁图谱. 由选择定则可以得到四对容许跃迁,其中 ω_{12} , ω_{34} 属于 I 自旋跃迁, ω_{13} , ω_{24} 属于 S 自旋跃迁. 可见,由于 S 和 I 的相互耦合使各能态产生不同的位移,于是共振谱线产生分裂. S 自旋的谱线分裂为 $2I + 1$ 条, I 自旋的谱线分裂为 $2S + 1$ 条,裂距均为 A .

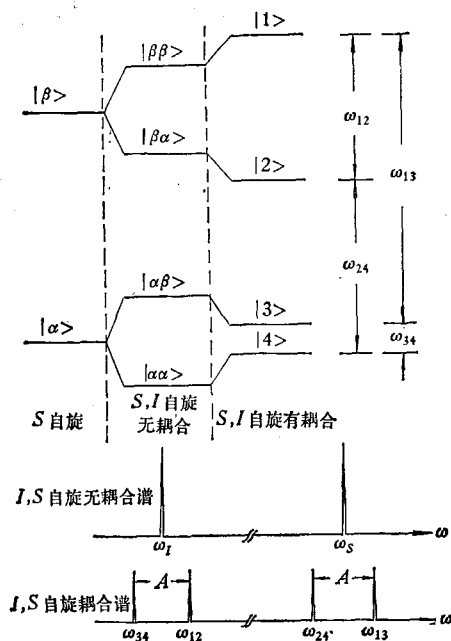


图 1 H_0 场中 S, I 两核系统耦合能级图及相应的核磁共振谱

如果在 X 方向对系统施加 I 核共振射频场 $2H_1 \cos \omega_I t$, 则系统的能量算符中要增加射频场与自旋耦合项.

$$\mathcal{H} = -\omega_S S_z - \omega_I I_z + A I_z S_z - 2\omega_1 I_x \cos \omega_1 t, \quad (4)$$

式中 $\omega_1 = \gamma_I H_1$ 。简单的计算表明,由于施加了 I 核共振射频场,原来的纯态变成了混合态,新的状态与原来状态的关系为

$$\left. \begin{aligned} |1\rangle &= a|\beta\beta\rangle + b|\beta\alpha\rangle, \\ |2\rangle &= a|\beta\alpha\rangle - b|\beta\beta\rangle, \\ |3\rangle &= a|\alpha\alpha\rangle + b|\alpha\beta\rangle, \\ |4\rangle &= a|\alpha\beta\rangle - b|\alpha\alpha\rangle, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中的系数分别为

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{A'}{[A'^2 + (2\omega_1)^2]^{1/2}}, \\ b &= \frac{\omega_1}{[A'^2 + (2\omega_1)^2]^{1/2}}, \\ A' &= [A^2 + (2\omega_1)^2]^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

我们画出这时的能级图并标出对应的跃迁。所得的谱图也画在能级图的下面(见图2)。

与图1相比,加 I 核共振射频场以后 S 核的谱发生了变化,原来的两条等强度的分裂谱线强度减弱、裂距增大;在这两条谱线中间,即相当于无耦合情形的 $\omega_S = \gamma_S H_0$ 处出现第三条谱线。这两条谱线与该中心谱线的强度比为 $(a^2 - b^2)^2/4(ab)^2$ 。 (7)

随着射频场强 H_1 加大,中心峰强度增大,两峰

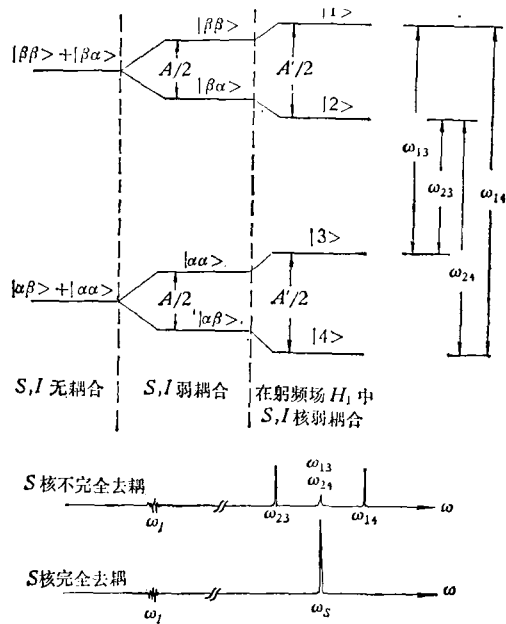


图2 旋转坐标系中的 I, S 系统能级图

物理

裂距增大,而该两峰强度则减弱。当 $\omega_1 \gg A$ 时 $a = b$, $|1\rangle, |2\rangle$ 状态成为 $|\beta\beta\rangle$ 和 $|\beta\alpha\rangle$ 状态的充分混合态; $|3\rangle, |4\rangle$ 状态成为 $|\alpha\beta\rangle$ 和 $|\alpha\alpha\rangle$ 状态的充分混合态。这时两侧峰消失,中心峰强度达到与图1中无耦合时 S 自旋谱强度相同,这就是“自旋去耦”。当 S 自旋谱有三条谱线存在时称为不完全去耦。 I 自旋共振射频场就叫去耦射频场。在上述例子中去耦以后的谱线强度为未去耦谱强的一倍,这就是去耦对增强信号的功效。

四、核奥佛豪塞 (Overhauser) 效应 (NOE)

奥佛豪塞效应^[5]是通过饱和金属中的传导电子共振使核极化度大大增加,应用到核系统则称为核奥佛豪塞效应。

我们仍以 S, I 核的弱耦合能级为例进行解释。图4中 ω_s 为 S 自旋感应跃迁几率,它正比于跃迁矩阵元和射频场强乘积的平方。 P_n 是 n 能级的占据率, W_{14} 和 W_{41} 是相应能级的热弛豫跃迁几率。假定 $|2\rangle, |3\rangle$ 状态间的热弛豫可以忽略,对 S 自旋施加共振射频场,能级粒子数变化的方程为

$$\left. \begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} &= W_s(P_3 - P_1) + W_{41}P_4 - W_{14}P_1, \\ \frac{dP_2}{dt} &= W_s(P_4 - P_2), \\ \frac{dP_3}{dt} &= W_s(P_1 - P_3), \\ \frac{dP_4}{dt} &= W_s(P_2 - P_4) + W_{14}P_1 - W_{41}P_4. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

此外,还有粒子数守恒条件:

$$P_1 + P_2 + P_3 + P_4 = 1. \quad (9)$$

当射频场足够强时, $P_1 = P_3, P_2 = P_4$, 对稳态情形可以得到饱和和核极化与热平衡核极化的比值:

$$\langle I_z \rangle / \langle I_z \rangle_{\text{热平衡}} = 1 + \gamma_S / \gamma_I. \quad (10)$$

就是说核奥佛豪塞效应使 I 核共振信号增大为 $(1 + \gamma_S / \gamma_I)$ 倍。

如果探测 I 核共振的射频场足够强,原先

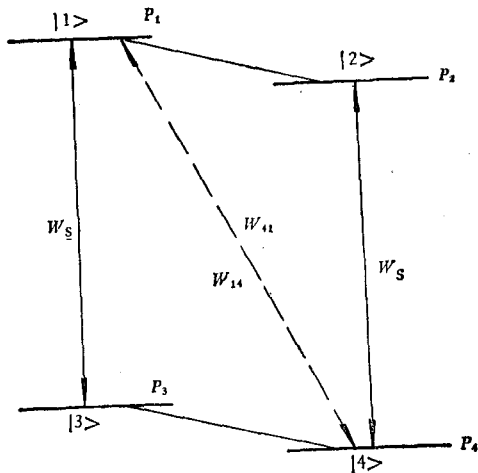


图3 核奥弗豪塞效应示意(假定 W_{23} 和 W_{32} 不存在)

达到的 S 核饱和条件就会被破坏。一旦这种情况出现就可以知道发生了 I 核共振，这是一种弱共振的间接探测方式。间接探测扩大了能量子，由(1)式可知，灵敏度大约增大 $(\gamma_S/\gamma_I)^{1/4}$ 倍。

五、核干涉双共振

Stoll 等^[6]提出核干涉双共振是为了用核磁共振方法验证费米子的旋量性，这也提供了一种弱共振的灵敏探测方法。

自然界存在两种粒子：玻色子和费米子。费米子在空间旋转 2π ，其波函数取旋转前的负值，只有再旋转 2π 其波函数才恢复原值。费米子的这种空间旋转 4π 对称性叫做“旋量性”。玻色子具有空间旋转 2π 对称性，不具备旋量性。费米子具有旋量性这是在理论上早就得到确认的，然而其实验证明却是近几年的事。1967年有人建议^[7]通过测量波函数相位相对变化验证旋量性，直到1975年才首次用慢中子束和分子束加以实现。其实，在脉冲核磁共振中利用共振射频脉冲可以很方便地使磁化强度矢量在空间旋转，而由脉冲过后所得到的干涉谱进行傅里叶变换就得到了相应的波谱，由波谱的相位变化就可以得到波函数的相位变化。可以想见，用核共振方法验证旋量性比起中子束和分子束实验都要方便。对这一实验我们在这里只

能作一个简单说明。

仍然选取图1那种能级结构。为了实现干涉测量，把自旋系统分成两部分，每个部分都是一个双能级子系统。先使一对能级相应的磁化强度矢量产生旋转，用另一个不涉及旋转的状态作参考测量它的相应的磁化强度。对照旋转前后测量的结果，就可以知道波函数相应的变化。实验程序如图4所示。首先加一个使 S 核共

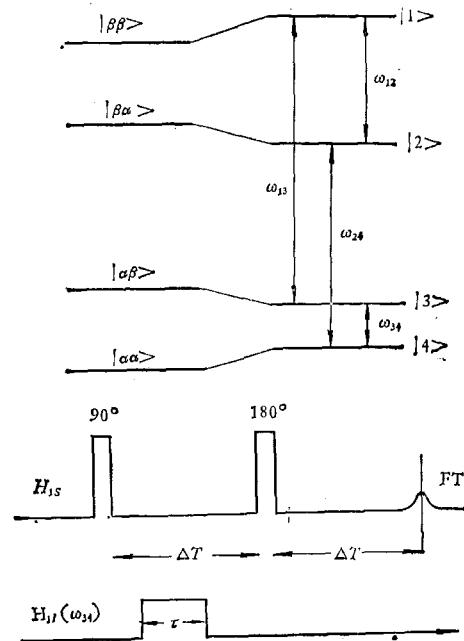


图4 两 $1/2$ 自旋弱耦合系统干涉双共振程序示意

振的 90° 脉冲产生横向磁化强度(即得到 $|1\rangle$, $|3\rangle$ 以及 $|2\rangle$, $|4\rangle$ 的混合态)，然后加 I 核的某跃迁(例如 $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ 跃迁)的选择性脉冲，使对应的磁化强度(即 $\langle I_{34} \rangle$)产生旋转，旋转的角度 $\theta = \omega_1 \tau$ ， $\omega_1 = \gamma_I H_{1I}$ 。然后再加 S 核的 180° 脉冲得到自旋回波，对该回波后半部分作傅氏变换。取不同的 τ 值，得到一系列的变换谱，如图5所示。可以看到当 $\theta = 2\pi$ 时，即 $\langle I_{34} \rangle$ 在空间旋转 2π ，这时的谱恰好是未旋转谱 ($\theta = 0$) 的反转谱。 $\langle I_{34} \rangle$ 在空间旋转角度 θ 与 S 自旋横向磁化强度 $\langle S_Y \rangle_{13}$ 和 $\langle S_Y \rangle_{24}$ 的关系如图6所示。这里的 4π 周期性正是自旋为 $1/2$ 费米子旋量性的表现。

干涉双共振也是一种探测弱共振的方案，还可以用来测量禁戒跃迁的弛豫时间^[8]。

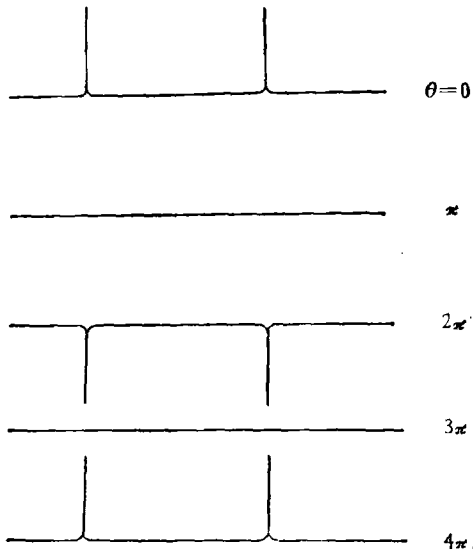


图5 τ 值不同时的 S 核共振图谱

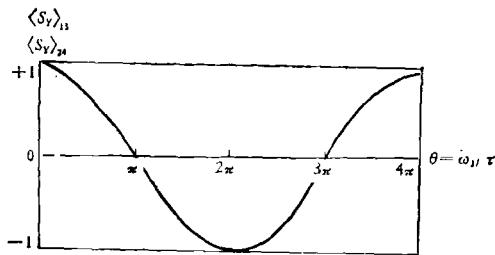


图6 $\langle S_y \rangle_{IS}$ 和 $\langle S_y \rangle_{IS}$ 与 θ 的关系

六、旋转系双共振

下面介绍的几种双共振方案都涉及能量算符中的交叉耦合项效应，先介绍旋转系双共振^[9]。在这里交叉相互作用要用旋转坐标系来描述，故称为旋转系双共振。

实验程序大体上是这样的(见图7)：首先使样品在热平衡区停留足够长时间，在外场 H_0 中 S 自旋系统和 I 自旋系统都与晶格达到热平衡。然后把样品移到 S 系统冷却区并立即在 Y 轴上对 S 自旋加 90° 射频脉冲， S 系统磁化强度随之旋转到旋转坐标系的 X 轴上。再随即改变射频场相位，使得该射频场在 X 轴上施加，于是磁化强度就被固定在旋转系的 X 轴方向上了，这称为“自旋锁定”。

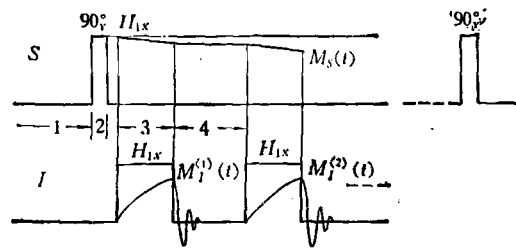


图7 旋转系双共振循环示意图

1——热平衡区；2—— S 自旋冷却区；
3——极化区；4——探测区

在 S 自旋锁定之后，对 I 自旋立即施加强的共振射频场，过程进行到极化区。这时体系的能量算符为

$$\mathcal{H} = -\omega_I I_z - \omega_S S_z + \mathcal{H}_{dIS} - 2\omega_I I_x \cos \omega_I t - 2\omega_S S_x \cos \omega_S t, \quad (11)$$

式中 \mathcal{H}_{dIS} 表示 I 自旋与 S 自旋的相互作用。变换到 I, S 核共振频率的双旋转坐标系，

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}'_{dIS} - \omega_I I_x - \omega_S S_x, \quad (12)$$

当两个射频场满足 Hartmann-Hahn 条件^[10]

$$\omega_{I1} = \gamma_I H_{I1} = \omega_{S1} = \gamma_S H_{S1} \quad (13)$$

时， S 自旋和 I 自旋在旋转系中的塞曼能级距离相等，这时因两种自旋的耦合相互作用，它们之间发生迅速的能量传递过程。这种情况称为能级交叉。交叉耦合项 \mathcal{H}'_{dIS} 则提供了能量交换(或称“混合”)机制。结果 I 自旋系统被冷却，其磁化强度 M_I 被大大增加(被极化了)， S 自旋的磁化强度 M_S 则相应减小。经计算得到

$$M_I/M_I^0 = (\gamma_S/\gamma_I)(1 - \epsilon), \quad (14)$$

式中 M_I^0 表示未增大以前的 I 核磁化强度； $\epsilon = [N_I I(I+1)]/[N_S S(S+1)]$ ，通常是一个远小于 1 的常数， N_I 和 N_S 分别表示单位样品体积中 I 核和 S 核的数目。

在探测区，关掉 H_{I1} ，观测 I 核的自由感应信号(FID)并进行傅氏变换即可得到 I 核的高分辨信号增强谱。因为质子的回磁比最大，通常选质子为 S 核，这就是所谓的“质子增强核感应波谱学”(Proton Enhanced Nuclear Induction Spectroscopy)。

实验上可以对 I 核作多次极化，对每一次极化后的 FID 信号作累加之后再行傅氏变

表 2 核双共振对照表

序号	名称	应用范围			对增大灵敏度的贡献	特点
		探测方式	NMR	NQR		
1	自旋去耦	间接	适用	适用	>2	消除谱多重性
2	核奥佛豪塞效应	直接	适用	适用	$(1 + r_s/r_I)$	增大探测灵敏度
		间接	适用	适用	$(r_s/r_I)^{1/4}$	
3	干涉双共振	直接	适用	适用	1	可测禁戒跃迁弛豫时间
		间接	适用	适用	$(r_s/r_I)^{1/4}$	
4	旋转系双共振	直接	适用	单晶	(r_s/r_I) (单次)	可获得固体高分辨谱
		间接	适用	单晶	$(r_s/r_I)^{1/4}$ (单次)	
5	旋转系绝热去磁	直接	适用	单晶	$(r_s/r_I)(1/\alpha\sqrt{\epsilon})$ (单次)	可获得固体高分辨谱
6	实验室系双共振	间接	适用	非整数自旋	$(r_s/r_I)^{1/4}$	研究四极共振的主要方法之一
7	能级交叉双共振	间接		适用	$(\omega_s/\omega_I)^{1/4}$ (单次)	研究四极共振的主要方法之一
8	连续耦合双共振	间接		适用	$(\omega_s/\omega_I)^{1/4}$ (单次)	主要研究 2D 核四极共振

换, 可以进一步提高探测灵敏度. 在最佳情况下, 与未极化 I 核探测灵敏度相比, 多次极化后灵敏度提高到

$$(0.41/\epsilon)(r_s/r_I)^2, \quad (15)$$

当 $\epsilon = 10^{-2}$ 时, 对于 1H 和 ^{13}C , 其值为 450, 而对于 1H 和 ^{15}N 则为 1200. 这两个值定量地给出了旋转系双共振方法对提高灵敏度的贡献.

旋转系双共振有很多改进的方法, 比较好的一种称为旋转系绝热去磁^[11], 其性能见表 2.

七、实验室系双共振

旋转系双共振是在强场 H_0 中进行的, 如果 I 核具有四极矩, 则只能用单晶样品. 对于含有四极核的粉末或多晶样品可以采用实验室系双共振^[10]. 在这一方案中当样品在强场 H_0 中达到热平衡以后就绝热去掉 H_0 , 于是 S 自旋的磁化强度 M_S^0 就会沿着局部场 H_L 取向, 为区别于旋转系双共振, 称这种方案为实验室系双共振. 当 I 核共振射频场强度满足此时的 Hartmann-Hahn 条件 $\gamma_I H_{H1} = \gamma_S H_L$ 时, I, S 两自旋系统发生能量交换, 结果 I 自旋系统被极化. 这种方案的实验程序如图 8 所示, 过程的具体分析与旋转系双共振类似. 这种方案多用

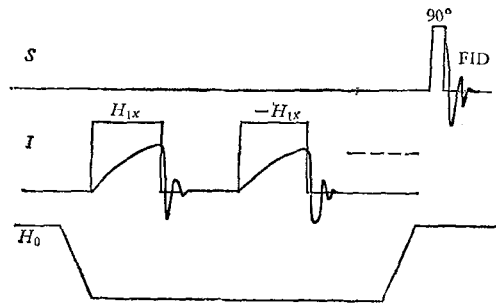


图 8 实验室系 22 共振循环示意

于探测 I 核的纯四极共振弱信号.

八、能级交叉双共振

如果 I 核具有四极矩, 那么随着 H_0 场由强到弱的变化, 当 S 核的塞曼能级间隔与 I 核四极能级间隔相当时就会发生能级交叉. 这种情形被专称为能级交叉双共振. 有人^[12]把这种方案发展成为一种常规的实验, 应用于许多轻元素的四极共振研究, 证明这是一种卓有成效的方案.

我们讨论 $I = 3/2$ 的简单情形. 在外场 H_0 中 I 自旋的能量算符为

$$\mathcal{H}_I = -\omega_I I_z + [eQq/4I(2I-1)] \cdot [3I_z^2 - I(I+1)], \quad (16)$$

式中 Q 为 I 核的电四极矩, q 为核外电荷在核处产生的电场梯度 (为简单计, 设其为轴对称的). 由(17)式可见, 当没有静磁场 H_0 时, 四极相互作用能级是 $\pm 3/2$ 和 $\pm 1/2$ 两度简并的. 当 $|\gamma_s| \gg |\gamma_I|$ 时, 在发生能级交叉时可以近似地把 I 自旋作两能级情形来处理. 当 $\gamma_s H_0 = \omega_Q$ 时发生能级交叉, ω_Q 是(17)式第二项决定的四极共振频率. 过程简介如下 (见图 9).

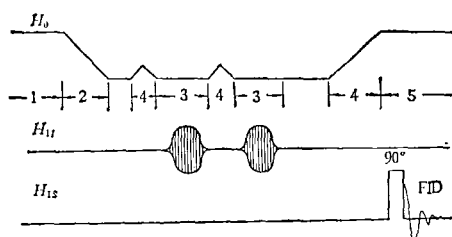


图 9 能级交叉双共振示意

1—热平衡区; 2—能级交叉区(1); 3—辐照区;
4—能级交叉区(2); 5—探测区

首先样品在热平衡区停留足够长的时间, 在 H_0 外场中 S 自旋系统, I 自旋系统与晶格达到热平衡.

在能级交叉区(1)中绝热去掉外磁场 H_0 , 通常是快速把样品取出放到无外静磁场的地方. 这时 S 自旋系统被冷却. 在这一过程中当 H_0 降到满足 $\gamma_s H_0 = \omega_Q$ 时, 两核自旋系统发生能级交叉. 因为 I 自旋比热小 (γ_I 小, I 自旋数少), 能级交叉发生之后 I 自旋系统自旋温度非常趋近于 S 自旋温度, I 自旋系统被冷却.

在辐照区施加 I 核强的共振射频场, 这时 I 自旋系统各能级粒子数被均衡(饱和), I 自旋系统被重新加热, 自旋温度达到无穷大.

在能级交叉区(2)中, 升场 (把样品拿回磁场 H_0 中), 这时是把能级交叉区(1)中的过程反过来. 当 $\gamma_s H_0 = \omega_Q$ 时又发生能级交叉, I 自旋系统把从射频场得到的热能传递给 S 自旋系统.

探测, 当场升到 H_0 以后对 S 自旋加 90° 射频脉冲, 观测 FID 信号. 如果在辐照区发生

了 I 核共振, 则 S 系统在能级交叉区(2)中会产生部分去序, 所得的 FID 信号比没发生 I 核共振时为小. 在这一方案中是由 S 自旋系统 FID 信号的减弱来间接发现 I 核共振的.

粗略地分析就可以看到, 能级交叉双共振的灵敏度增益大致为 $(\omega_s/\omega_Q)^{2/4}$, 其中 ω_s 为 S 自旋 FID 的探测频率, ω_Q 是 I 自旋四极共振频率. 假定 $\omega_Q = 2\pi \cdot 1\text{MHz}$, $\omega_s = 2\pi \cdot 100\text{MHz}$, 则探测灵敏度增大大约 3×10^5 倍.

辐照和能级交叉在一次实验周期中可以多次重复, 效果还会成倍增加.

因为能级交叉双共振中能级交叉发生在弱磁场中, 这种方案对于单晶、多晶以及粉末样品均适用.

如果 ω_Q 比较小, 与局部场中 S 核共振频率相近, 则能级交叉是在静磁场为零值时发生. 这时辐照可以在零外场区连续施加, 这种情形称为连续耦合双共振. 每经过一段时间间隔 T_{II} 后使辐照场反相, 可以得到多次能级交叉的效果, T_{II} 称为 I 核的自旋—晶格弛豫时间. 这种方案常用于探测 2D 核四极共振.

参 考 文 献

- [1] D. I. Hoult and R. E. Richards, *J. Mag. Res.*, **24** (1976), 71.
- [2] *Phys. Today*, **31**(1978), 92.
- [3] T. C. Farrar and E. D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR*, Academic Press, New York, 1971.
- [4] F. Bloch, *Phys. Rev.*, **93**(1954), 944.
- [5] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, **91**(1953), 76; **93** (1953), 411.
- [6] M. E. Stoll et al., *Phys. Rev. A*, **16**(1977), 1521.
- [7] Y. Aharonov et al., *Phys. Rev.*, **158**(1967), 1237.
- [8] M. E. Stoll et al., *J. Chem. Phys.*, **67**(1977), 2029.
- [9] Lieven Van Gerven, *Nuclear Magnetic Resonance in Solids*, Plenum, 1977.
- [10] S. R. Hartmann and E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, **128** (1962), 2042.
- [11] A. Pines et al., *J. Chem. Phys.*, **59**(1973), 569.
- [12] D. T. Edmonds, *Phys. Reports*, **29C**(1977), 235.