

电阻,  $C_M$  是膜每平方厘米表面积电容,  $\omega$  是  $E$  的角频率,  $R$  是神经细胞半径. 当  $f \approx 100$  兆赫时, 膜电位

$$\Delta V = \frac{2RE}{\sqrt{1 + [\omega C_M R(\rho_i + \rho_a)]^2}}$$

当  $\Delta V$  达到数毫伏时, 才能激励神经细胞, 并传导兴奋过程. 通常  $C_M = 1$  微法/厘米<sup>2</sup>.

活细胞中的谐振吸收被认为是一种非热效应. 用顺磁共振已能确定蛋白质分子偶极矩及阐明晶体蛋白质的结构. 在有机及无机颗粒悬浮液中已证实了珠链形式的作用.

### 十三、关于安全标准

人体是一个复杂的有机体. 小功率的微波照射人体, 能提供激励细胞的能量, 引起兴奋, 促进新陈代谢, 加速血液循环, 提高肠胃吸收功

能. 大功率的微波对人体有害. 为了防止对人体的伤害, 可穿屏蔽衣帽, 戴屏蔽眼镜.

美、英等国认为 10 毫瓦/厘米<sup>2</sup> 不会引起体温升高. 作为安全标准, 军队可在 100 毫瓦/厘米<sup>2</sup> 下活动. 苏、波等国根据对在微波领域内的操作人员健康状况和微波的非热效应而制定的安全标准要小得多, 根据每日受微波辐射的时间长短, 其安全标准在 0.01—1 毫瓦/厘米<sup>2</sup>. 我国电子工业部门制订的微波辐射安全标准是  $\leq 0.38$  毫瓦/厘米<sup>2</sup>.

### 参 考 文 献

- [1] S. M. Michaelson, *IEEE Trans. Microwave Theory and Techniques*, **MTT-19-2** (1971), 131.
- [2] H. P. Schwan, *IEEE Trans. Microwave Theory and Techniques*, **MTT-19-2** (1971), 146.
- [3] W. D. Hershberger, *IEEE Trans. Microwave Theory and Techniques*, **MTT-26-8** (1978), 618.
- [4] S. M. Michaelson, *Proc. IEEE*, **68-1** (1980), 40.

## 二维傅里叶变换核磁共振波谱学

王 金 山

(北京师范大学)

### 一、原 理

普通的核磁共振谱图是一个平面图, 它是一个变量 (频率或磁场) 的函数  $S(\omega_1)$ , 因此可以把它称为一维谱. 在七十年代后半期出现了一个新的领域, 称为二维核磁共振波谱学 (two dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy). 它使核磁共振谱变为两个变量的函数  $S(\omega_1, \omega_2)$ , 因此可以得到一个立体图或等高线图, 从而使谱图更加直观、清晰、便于解析, 并能够提供更多的信息, 扩大了核磁共振的应用范围.

虽然用普通的连续波方法可以得到二维谱, 但目前用得最多的是脉冲傅里叶变换方法, 称为二维傅里叶变换核磁共振波谱学 (2DFT-

NMRS)<sup>[1]</sup>. 在这种方法中首先需要得到一个依赖于两个时间变量  $t_1, t_2$  的函数  $S(t_1, t_2)$ . 为此把时间轴分为三个区域, 如图 1 所示.  $t < 0$  的时间称为预备期, 在此期间把原子核系统设置在某个初始状态.  $0 < t < t_1$  的时间称为发展期, 在此期间核系统受到哈密顿算符  $\mathcal{H}^1$  作用而发生变化, 在这个周期之末, 核系统处于  $\mathcal{H}^1$  和  $t_1$  所决定的状态.  $t > t_1$  称为检测期, 并把它标记为  $t_2$ , 在此期间, 核系统受到另一个哈密顿算符  $\mathcal{H}^2$  的作用而发生更大的变化, 并且在此期间内检测磁化强度的横向分量  $M_y$  的变化. 这时  $M_y$  不仅是  $t_1$  的函数, 而且也是  $t_2$  的函数. 因此得到了依赖于两个时间变量的函数  $S(t_1, t_2)$ . 这就是时间域的二维自由感应衰减信号. 在实验中是陆续改变  $t_1$  的数值, 得到一系列相应的作为  $t_2$  的函数的自由感应衰减, 只

要  $t_1$  的改变间隔足够小, 就可以获得具有足够取样密度的  $S(t_1, t_2)$ . 对这个二维函数进行双重傅里叶变换就可以得到频率域的二维核磁共振谱:

$$S(\omega_1, \omega_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 e^{-i\omega_1 t_1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt_2 e^{-i\omega_2 t_2} \times S(t_1, t_2). \quad (1)$$

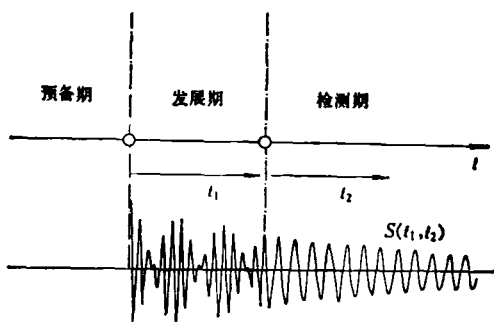


图1 二维傅里叶变换核磁共振波谱学原理

在二维谱中最简单的实验是二维双共振实验, 其工作原理如图2所示. 为了研究与  $H^1$  核相耦合的  $C^{13}$  核的二维谱, 在预备期中给  $C^{13}$  核加一个  $90^\circ$  脉冲, 使之产生一个横向磁化强度; 在发展期中  $C^{13}$  核与  $H^1$  核处于耦合状态; 在检测期中对  $H^1$  核进行宽带噪声照射, 使  $C^{13}$  核与  $H^1$  核处于去耦状态. 对于所得到的  $S(t_1, t_2)$  进行傅里叶变换所得到的  $S(\omega_1, \omega_2)$  中,  $\omega_1$  轴上

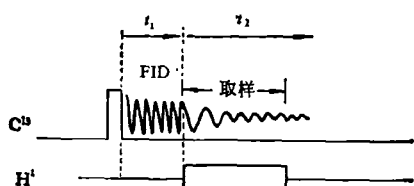


图2 二维双共振实验原理

表示有质子耦合的  $C^{13}$  谱, 其中包含化学位移和耦合常数的信息; 而  $\omega_2$  轴上表示对质子去耦的  $C^{13}$  谱, 其中包含化学位移的信息而没有耦合常数. 用这种方法得到的  $n$ -己烷的  $C^{13}$  的二维核磁共振谱如图3所示<sup>[2]</sup>. 可见在  $\omega_1$  轴上的投影是未去耦的谱, 多重线相互重叠;  $\omega_2$  轴上的投影是去耦的谱, 把相互重叠的多重线很明显地区分开了.

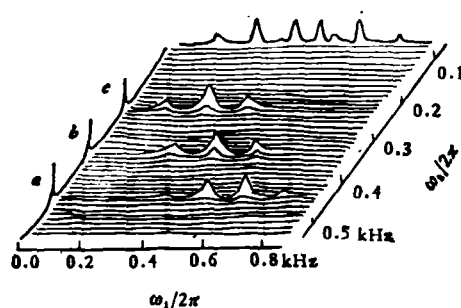


图3  $n$ -己烷的二维  $C^{13}$  核磁共振谱

## 二、J 谱学方法

在二维核磁共振波谱学中, 二维 J 谱应用得比较广泛. 二维 J 谱的基础是自旋回波实验. 它使用  $90^\circ, \tau, 180^\circ$  脉冲序列来克服磁场非均匀性的影响, 其工作原理如图4所示<sup>[3]</sup>. 其中射频场  $H_1$  都加在  $x'$  轴上, 这时如果  $180^\circ$  脉宽不准确就会有误差的积累. 有一种改进的方法称为 CPMG (Carr, Purcell, Meiboom, Gill) 实验, 它是把  $90^\circ$  脉冲加在  $x'$  轴上, 经过时间  $\tau$  以后, 把  $180^\circ$  脉冲加在  $y'$  轴上, 于是在  $2\tau$  时刻在  $y'$  轴上形成一个回波. 这样, 当  $180^\circ$  脉冲有误差时也不会积累起来, 如图5所示.

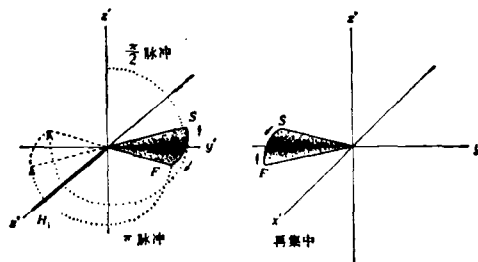


图4 自旋回波实验原理

J 谱学的实质在于自旋回波受到自旋-自旋耦合所调制<sup>[4]</sup>. 假设有一个 AX 系统, 它们的自旋量子数  $I$  都等于  $1/2$ . 由于自旋-自旋耦合, 它们的谱线都分裂为双重线, 耦合常数为  $J$ , 如图6所示. 设 A 与 X 都是同种原子核,  $A_1$  与  $X_1$  耦合;  $A_2$  与  $X_2$  耦合. 由图可见,  $X_1$  的磁矩与静磁场  $H_0$  平行,  $X_2$  的磁矩与  $H_0$  方向相

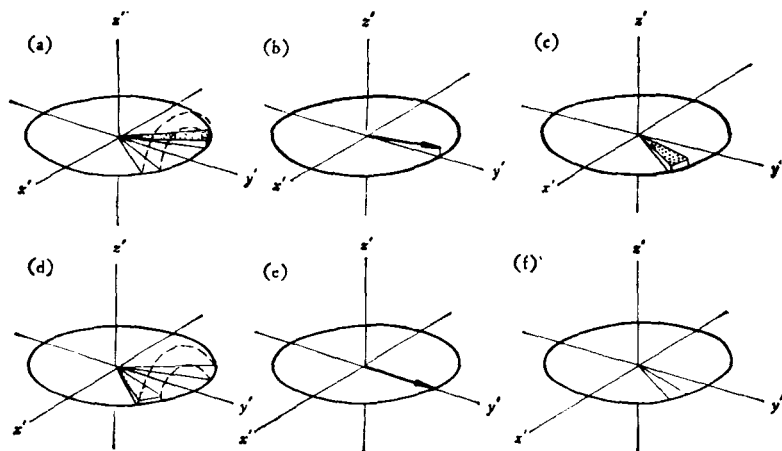


图 5 CPMG 实验原理

反。因此， $A_1$  处的磁场强度比  $H_0$  大一些，它的进动频率快一些，用  $F$  表示；而  $A_2$  处的磁场强度小一些，它的进动频率慢一些，用  $S$  表示。在  $180^\circ$  脉冲之后  $A$  核与  $X$  核都要翻转， $X_1$  变为与  $H_0$  方向相反，使  $A_1$  核变为进动慢的；而  $X_2$  变为与  $H_0$  平行，使  $A_2$  变为进动快的（见图 6）。

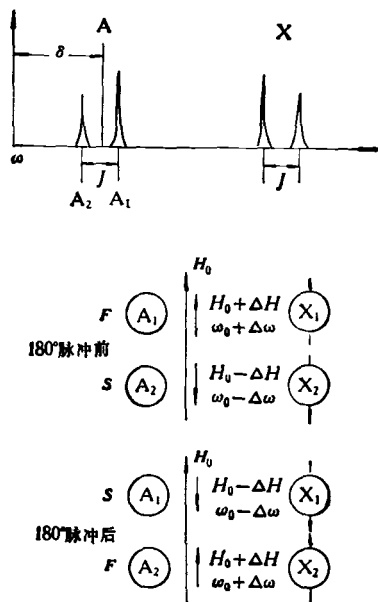


图 6  $180^\circ$  脉冲对同核耦合系统的作用

由此可见，在 CPMG 实验中，如果  $X$  核没有被  $180^\circ$  脉冲所翻转，那么  $A$  核磁化强度的运动过程如图 7 (a), (b), (c), (d) 所示，在  $t = 2\tau$  时

刻在  $y'$  轴上形成一个自旋回波；如果  $X$  核也同时被  $180^\circ$  脉冲所翻转，那么  $A$  核磁化强度的运动过程如图 7 (a), (b), (c'), (d') 所示，在  $t = 2\tau$  时刻不是在  $y'$  轴上形成回波，而是  $A_1$  和  $A_2$  分别在不同的位置单独进行聚焦，形成两个单独的回波，它们聚焦的位置与  $\tau$  有关，这种现象称为自旋回波的调制<sup>[5]</sup>。

假设  $A$  核的化学位移为  $\delta\text{Hz}$ ， $AX$  的耦合常数为  $J\text{Hz}$ ，旋转坐标系  $x'y'z'$  以角速度  $\omega$  围绕  $z'$  轴旋转。在  $90^\circ$  脉冲之后，化学位移  $\delta$ 、耦合常数  $J$  和磁场的非均匀性都引起  $A$  核磁矩的相位分散。在  $t = \tau$  时刻， $A_1$  核磁化强度的中心处在  $(2\pi\delta + \pi J)\tau$  的相位上；而  $A_2$  核的磁化强度的中心处在  $(2\pi\delta - \pi J)\tau$  的相位上。这时加上  $180^\circ$  脉冲， $A$  核与  $X$  核的磁矩都同时被翻转，并使  $A_1$  与  $A_2$  的进动速度都发生变化。因此，在  $t = 2\tau$  时刻， $A_1$  核在角度为  $\theta_1 = -2\pi J\tau$  的相位上进行再聚焦；而  $A_2$  核则在角度为  $\theta_2 = 2\pi J\tau$  的相位上进行再聚焦，它们在  $y'$  轴上的投影为

$$M_{y'} = M_y^0 e^{-t/T_2} \cos 2\pi \frac{J}{2} t, \quad (2)$$

式中  $M_y^0$  是没有  $X$  耦合情况下  $A$  核磁化强度横向分量的初始值， $T_2$  为自然的横向弛豫时间（不包含磁场非均匀性的影响）。由此可见，在有同核耦合情况下，在自旋回波幅度的指数衰减曲线上增加了一个调制项，调制频率为  $J/2$

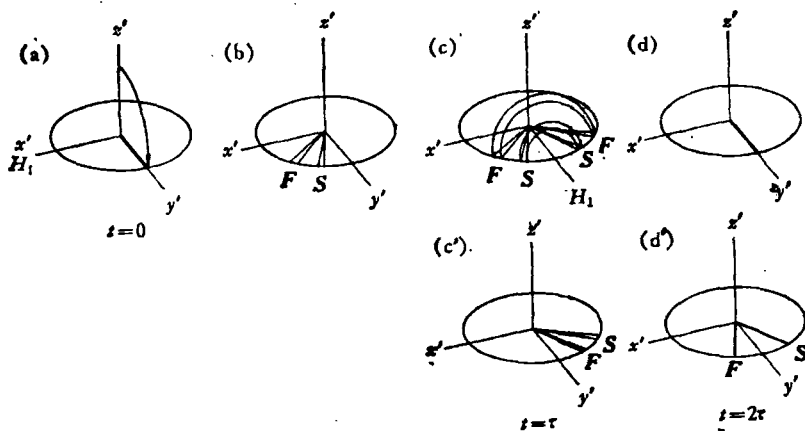


图7 CPMG 脉冲序列的作用

Hz. 这就是所谓的自旋回波的 J 调制. 对这些回波进行处理所得到的波谱称为 J 谱. 其具体方法是在  $90^\circ$  脉冲之后, 在  $t = \tau, 3\tau, 5\tau \dots$  加上  $180^\circ$  脉冲, 然后在  $t = 2\tau, 4\tau, 6\tau \dots$  对每个自旋回波的幅度进行取样, 我们就可以得到一个频率为  $J/2\text{Hz}$  衰减的振荡, 其衰减的速度决定于自然的横向弛豫时间  $T_2$ , 如图 8 所示.

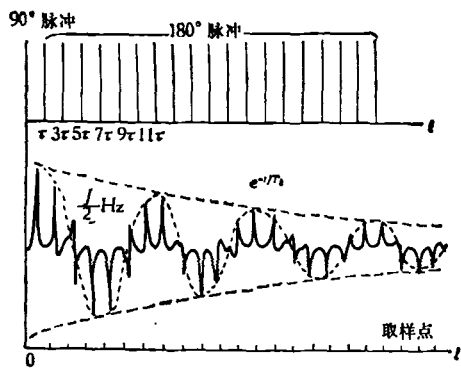


图8 自旋回波的 J 调制

这实质上是一个时间域的自由感应衰减信号, 对它进行傅里叶变换就可以得到一个频率域的波谱, 这就是 J 谱. J 谱有如下特点: (1) 没有化学位移(因为被  $180^\circ$  脉冲平均掉了), (2) 只有耦合常数的信息(表现为  $J/2\text{Hz}$  的回波调制效应), (3) 可以得到自然的谱线宽度(因为磁场的非均匀性被  $180^\circ$  脉冲平均掉了). 因此 J 谱是测量微小的自旋-自旋耦合常数的好方法, 又是在磁场均匀性较差的情况下提高分辨率的

有效手段, 同时它也能有效地把化学位移与耦合常数分开而便于波谱的解析.

### 三、同核耦合二维 J 谱方法

把二维傅里叶变换核磁共振波谱学与 J 谱学结合起来就形成了二维 J 谱学 (2DJS)<sup>[6-8]</sup>. 同核耦合情况下的二维 J 谱实验方法如图 9 所示. 把自旋回波实验的时间轴分为三个周期.

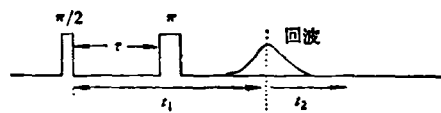


图9 同核耦合的二维 J 谱实验方法

当  $t < 0$  时是预备期; 当  $t = 0$  时, 加上  $90^\circ$  脉冲使核系统产生横向磁化强度分量; 当  $t = \tau$  时, 加上  $180^\circ$  脉冲使核自旋翻转; 在  $t = 2\tau$  时产生回波. 我们把  $t < 0$  定为预备期, 把自旋回波顶点以前定为发展期, 即  $t_1 = 2\tau$ ; 把回波顶点以后定为检测期  $t_2$ . 也就是说我们从自旋回波顶点开始取样, 而且只取回波的后一半. 它实质上是一个自由感应衰减信号, 是  $t_2$  的时间域函数. 我们反复进行这个实验, 每次实验改变一下  $t_1$  的数值, 就可以获得许多自由感应衰减信号. 这些信号的组合不仅是  $t_2$  的函数, 而且还是  $t_1$  的函数. 因此, 就获得了二维的时间域函数  $S(t_1, t_2)$ , 如图 10 所示. 对它进行双重傅

里叶变换就可以获得二维 J 谱  $S(\omega_1, \omega_2)$ 。因为每个自由感应衰减信号的第一个取样点都是精确地取每个自旋回波  $e$  的最大值，因此沿着时间轴  $t_1$  是一个衰减的振荡曲线，从而在  $\omega_1$  轴上的波谱是 J 谱，它具有上面所述的全部三个特点；而沿着  $t_2$  轴的曲线是在磁场非均匀性存在的情况下的自由感应衰减信号，从而在  $\omega_2$  轴上得到的波谱是带有非均匀加宽的波谱。因此，如果把谱线强度与宽度用二维变量的坐标表示出来，那么从  $\omega_1$  轴上看是一个高分辨的 J 谱；而从  $\omega_2$  轴上看则是一般的波谱。 $\omega_1$  轴上只包括有耦合常数的信息；而  $\omega_2$  轴上可以有化学位移、耦合常数以及磁场非均匀性的信息。

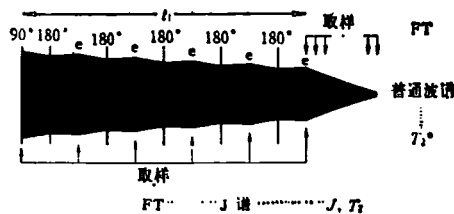


图 10 二维 J 谱的取样方法

#### 四、异核耦合二维 J 谱方法

对于异核耦合系统，其二维 J 谱的实验方法与同核耦合情况有些不同。例如，与质子相耦合的  $C^{13}$  核的核磁共振谱线产生分裂。由于  $C^{13}$  核与  $H^1$  核的共振频率相差很远，对  $C^{13}$  核加上  $180^\circ$  脉冲能够使它的核磁矩翻转；但这个  $180^\circ$  脉冲并不能使  $H^1$  核的核磁矩翻转。因此，这时  $C^{13}$  核的自旋回波并不存在调制。为了获得这种异核耦合情况的二维 J 谱，必须设法使  $C^{13}$  核的回波被调制。为此可以采用图 11 所示的门控去耦方法或质子触发方法。

门控去耦方式如图 11(a), (b) 所示，在  $t = 0$  时，对  $C^{13}$  核加一个  $90^\circ$  脉冲，经过时间  $\tau$  再加一个  $180^\circ$  脉冲，从  $t = 2\tau$  时刻开始检测自旋回波的后半部分。在  $0 \leq t \leq \tau$  的时间内，用噪声对质子进行完全去耦，这时  $C^{13}$  核磁矩的横向分量在  $x'y'$  平面上散焦，由于此时无质子耦合，所以  $C^{13}$  核的多重线的各个分量的矢

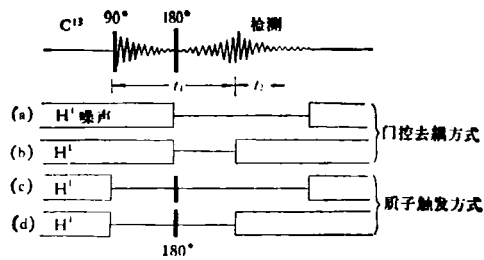


图 11 异核耦合的二维 J 谱实验方法

量的旋转速度是相同的。然后在  $\tau \leq t \leq 2\tau$  的时间内断开质子去耦，此时因存在质子耦合，所以  $C^{13}$  核的多重线的各个分量根据自己应有的速度而旋转，从而使各分量的矢量分开了，产生一定的相位差。使  $C^{13}$  核的自旋回波的幅度受到 J 调制。如上所述，把  $t_1 = 2\tau$  定为发展期，而质子对  $C^{13}$  的耦合只在  $t_1$  的一半的时间内发生作用，所以这个调制只是一般 J 谱的调制频率的一半，即表现为  $J/4$  Hz 的回波调制频率。

质子触发方式如图 11(c), (d) 所示，在对  $C^{13}$  核加上  $90^\circ$  脉冲之前对质子进行完全去耦，然后在  $t = 0$  的时刻断开去耦器，使  $C^{13}$  与质子处于有耦合的状态。在  $t = \tau$  的时刻给  $C^{13}$  核加上一个  $180^\circ$  脉冲，与此同时也给  $H^1$  核加上一个  $180^\circ$  脉冲，使  $H^1$  核也发生翻转，从而对  $C^{13}$  核的自旋回波幅度产生一个 J 调制，它的作用原理与同核耦合情况类似。由于质子的耦合是在整个的发展期  $t_1$  的时间内起作用，所以与同核耦合情况一样  $C^{13}$  核的自旋回波的 J 调制的频率也是  $J/2$  Hz。

在这两种方式中与同核耦合情况类似，也都是检测期  $t_2$  内检测  $C^{13}$  核的自旋回波的后半部分。然后对它进行傅里叶变换就可以得到异核耦合的二维 J 谱。在检测期  $t_2$  内对  $H^1$  核可以不进行照射，如图 11(a), (c) 所示，这时在  $C^{13}$  的二维谱的  $\omega_2$  轴上得到的是未去耦的谱，它既包含有化学位移，也包含有耦合常数的信息。在检测期  $t_2$  内也可以对  $H^1$  核进行照射，如图 11(b), (d) 所示，这时在  $C^{13}$  的二维谱的  $\omega_2$  轴上得到的是去耦的谱，它只包含有化学位移，而没有耦合常数的信息。用这种方法可以

把化学位移和耦合常数分开,从而便于复杂图谱的解析。例如,图12表示乙基苯的甲基( $\text{CH}_3$ )和次甲基( $\text{CH}_2$ )的二维 $\text{C}^{13}$ 核磁共振J谱。甲基的 $\text{C}^{13}$ 是四重峰;而次甲基的 $\text{C}^{13}$ 是三重峰。这个图是用图11(b)的方法做出来的,可见 $\omega_1$ 轴上只有耦合常数 $J$ 的信息,多重线各子线之间的距离为 $J/2$  Hz;而 $\omega_2$ 轴上只包含有化学位移 $\delta$ 的信息。

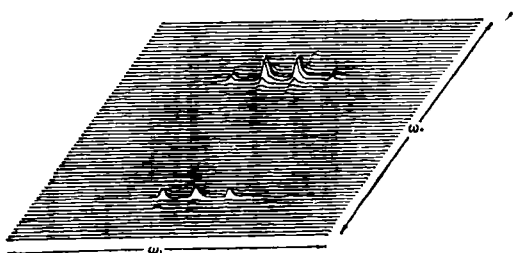


图12 乙基苯的甲基和次甲基的 $\text{C}^{13}$ 核的二维J谱

以上重点介绍二维J谱的原理与实验方法做为理解二维傅里叶变换核磁共振波谱学的基础。在这个领域里内容很丰富,发展也很快,除

了二维J谱以外还有固体高分辨二维谱<sup>[9]</sup>,二维相关核磁共振谱等。最近又出现了三维核磁共振谱。这些方法进一步扩大了核磁共振波谱学的应用范围,特别是对于复杂图谱的解析,固体物质和生物样品的分析,有比较广泛的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] W. P. Aue, E. Barthold, R. R. Ernst, *J. Chem.*, **64**(1976), 2229.
- [2] L. Muller, A. Kumar, R. R. Ernst, *J. Chem.*, **63**(1975), 5490.
- [3] H. Y. Carr, E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, **94**(1954), 630.
- [4] E. L. Hahn, E. E. Maxwell, *Phys. Rev.*, **88**(1952), 1070.
- [5] R. Freeman, H. D. W. Hill, *J. Chem. Phys.*, **54**(1971), 30.
- [6] G. Bodenhausen, R. Freeman, D. L. Turner, *J. Chem. Phys.*, **65**(1976), 893.
- [7] G. Bodenhausen, R. Freeman, R. Niedermeyer, D. L. Turner, *J. Magn. Res.*, **24**(1976), 291.
- [8] G. Bodenhausen, R. Freeman, R. Niedermeyer, D. L. Turner, *J. Magn. Res.*, **26**(1977), 133.
- [9] S. J. Opella, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, **66**(1977), 4919.

## 非晶态合金电阻输运特性

郑德娟 王震西

(中国科学院物理研究所)

近年来,非晶态合金电阻输运特性的研究相当活跃,不论是在低温还是高温;不论是对铁钴镍为基的金属与类金属的非晶薄带还是稀土与过渡族,稀土(或过渡族)与贵金属的非晶合金;不论是实验还是理论,在国内外都引起了很大的兴趣,但至今还没有形成完整的理论和一致的观点,现正处在发展和探索之中。为了对非晶态合金电阻输运特性目前研究的现状和存在的问题有一个概括的了解,本文从能带结构和散射机制出发介绍非晶合金电阻输运的基本特点,并综述了近年来这方面重要的实验结果和主要的理论模型。

### 一、研究电阻输运的重要性

电阻是电子的重要输运特性之一。在微观上,电阻与能带结构和各种散射机制密切相关。在宏观上,电阻与金属元素在周期表中的位置,合金的成分,杂质含量,是否具有磁性等有关,还与温度、压力和磁场等外界条件密切相关。影响电阻值的因素是复杂的,但是在大量的实验基础上,人们还是总结了不少规律和定则,如韦德曼-佛兰兹定律,马德森定则,诺伯里定则等,在量子力学和固体能带论问世以后,这些规律