

表面吸收了激光能量(在真空紫外区,几乎所有的固体材料的吸收系数都大于 10^5cm^{-1}),并发生熔化或蒸发而造成的.

参 考 文 献

[1] W. W. Beck, K. Bier and W. Henkes, *Z. Phys.*, **146** (1956), 333.

[2] 庄斗南、雷仕湛、于桂秋等, VUV/XUV Stimulated Radiation of Cluster in a Noble Gas Beam, IWLIA'91, International Workshop on Laser and Laser Application, Shanghai, China, 1991.
[3] 庄斗南、雷仕湛、于桂秋等, *Opt. Engineering.*, **32-1** (1993), 41.
[4] Kon Knrosawa, Yasno Takigawa, Wataru Sasak et al., *IEEE. J. Quantum Electron.*, **QE27**(1991), 71.
[5] T. Fthimmiopiulus et al., *Opt. Lett.*, **14**(1989), 624.

动态核极化核磁共振波谱学*

周建威 杨保联 李丽云 胡红兵 裴鉴卿 叶朝辉

(中国科学院武汉物理研究所波谱和原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

摘 要 正在发展的固体高分辨动态核极化(DNP)技术是核磁共振波谱学中一个崭新的分支. DNP是一种电子-核的双共振技术,它利用未配对电子与核的相互作用,在强磁场下用微波激发自由电子跃迁,使相关核的自旋能级分布发生极化,不仅大大增强了核磁共振方法的灵敏度,还提供了微观电子结构的宝贵信息,具有相当重要的理论研究及实际应用价值.目前,DNP方法的应用日益广泛,已成为核磁共振波谱学中一种重要的手段.

关键词 固体动态核极化, NMR 波谱学, 电子-核双共振

核磁共振(简称 NMR)是 1945 年发展起来的一种现代技术,在过去 50 年的时间里,它的飞速发展显示出它极大生命力和广阔的应用前景, NMR 技术现已成为物理学、化学、生物学、医学、地质学等研究领域内必不可少的工具. NMR 的广泛应用是与它包含和衍生的各种新技术的发展紧密相关的. 在众多的 NMR 新技术中,有一朵引人注目的奇葩——固体动态核极化(Dynamic Nuclear Polarization, DNP). 对含有顺磁中心的固体样品,它能够克服 NMR 灵敏度较低的缺陷,使 NMR 信号强度增加上百倍乃至上千倍. 许多用常规 NMR 无法研究的体系变为可以研究. 许多因耗时过多而不能进行的 NMR 实验变为可以进行. 因此,它的出现必然引起广泛的注意和兴趣.

1 什么是动态核极化

要弄清什么是动态核极化,还得从最基本的核磁共振现象说起. 我们知道,自旋量子数 I 不等于零的原子核,如 ^1H , ^{13}C 等,均具有核自旋磁矩. 在外加磁场 H_0 中,它们的磁矩将有 $2I+1$ 个取向,即塞曼分裂成 $2I+1$ 个能级,核的磁矩总是倾向于和 H_0 平行,以处于能量最低状态. 与此同时,热运动则倾向于在所有能级中粒子数平均分布. 两种相反的倾向使体系最后达到一种热平衡状态. 此时各能级上的粒子数服从玻耳兹曼分布,低能级上的粒子数比高能级上的略多一些, NMR 信号强度与高能级和

* 1994 年 8 月 22 日收到初稿, 1995 年 6 月 2 日收到修改稿.

低能级上的粒子数之差 Δn 成正比。由于核自旋能级的间隔很小(几乎是所有类型的吸收光谱中能级间隔最小的),在玻耳兹曼平衡状态下,常温下的核自旋能级粒子数之差(极化率)是很小的,例如对 $I=1/2$ 的 ^1H 核,在 2.35T 磁场强度下, $\Delta n \approx 10^{-5}N$,即在 10 万个 ^1H 核中,上下能级粒子数才相差一个。所以和紫外光谱、红外光谱、顺磁共振等相比,NMR 方法的灵敏度是相当低的,这是 NMR 方法的天然缺陷,并且从一开始就困扰着 NMR 方法的发展和应用。

用什么方法可以提高 NMR 方法的灵敏度呢?当然,提高磁场强度可以增大能级间隔,增大 Δn ,这就是发展超导 NMR 仪的一个主要原因。但是,超常的磁场强度要付出高昂的成本,目前的 750MHz 超导 NMR 谱仪(场强 18T)的商售价格之高已少有人敢于问津。并且磁场强度也不可能无限制地提高。如果有什么方法,能打破玻耳兹曼平衡状态,将高能级的粒子搬运到低能级中,增大 Δn ,提高 NMR 的灵敏度。这种方法就会在 NMR 波谱学中有广泛的用途。

固体动态核极化(DNP)就是这样一种方法。它是一种电子-核的双共振技术,利用固体内微量顺磁中心,在强磁场下用微波激发自由电子跃迁,通过自由电子与核的相互作用,使相关核的自旋能级分布发生极化,使核自旋能级粒子数之差 Δn 大大增加。因此使 NMR 信号强度也大大增加。这里所谓的动态极化,就是指微波辐照过程中核自旋能级粒子数的分布偏离了玻耳兹曼平衡态的分布。一般来说,电子的自旋能级间隔比核的自旋能级间隔要大 γ_e/γ_n 倍,因此常温下电子的玻耳兹曼因子也要比核的大 γ_e/γ_n 倍。DNP 方法就是在双共振的条件下将电子的高极化率传递到核上。理想的极化传递结果应能使核自旋的极化率增强 γ_e/γ_n 倍。对 ^1H 核来说, $\gamma_e/\gamma_n = 660$;而对于 ^{13}C 核, $\gamma_e/\gamma_n = 2600$ 。但由于下面将要讨论的种种因素的影响,实际的 DNP 增强均低于理想值,只能做到增强数十倍乃至上千倍。尽管如此,考虑到现在

固体 NMR 中所使用的交叉极化(CP)、核 Overhauser 效应等技术一般不过使 NMR 信号增强 4 倍左右,相比之下,DNP 方法这样大的增强倍数,自然是令人神往的。

2 核极化的实现机理

DNP 究竟是怎样利用电子跃迁来使核自旋的能级分布偏离了热平衡态呢?根据固体中未偶电子与核所处的不同环境,DNP 效应可细分为三种不同的效应:即 Overhauser 效应、固态效应和热混合效应^[1]。为了对动态核极化的作用机理有一个较为清晰的物理图像,在此以固态效应为例,对 DNP 增强机理作一个定性的描述。

考虑这样一个体系,全部由 $I=1/2$ 的核和 $S=1/2$ 的未偶电子所组成,其 Larmor 频率分别为 ω_n 和 ω_e 。作为近似,假设所有电子的自旋方向都向上(电子极化率 $P_e=1$),记为 \uparrow 状态,核的自旋方向一半是向上,另一半则是向下(核极化率 $P_n=0$),分别记为 \uparrow 状态和 \downarrow 状态。因此,体系中部分电子与相邻核的自旋方向相反,记为 $\downarrow\uparrow$,另一部分的电子与相邻核的自旋方向相同,记为 $\uparrow\uparrow$ 。电子与相邻核之间存在着与时间无关的偶极-偶极相互作用,在 Larmor 频率附近的微波激发下,这种偶极相互作用可使电子与核的自旋方向同时发生翻转。如电子与核的自旋方向相反,这种翻转称为“跃上-跃下”(flip-flops);如电子与核的自旋方向相同,则称为“跃上-跃上”(flip-flips)。同时,在这样的相互作用下,电子-核自旋体系的跃迁总能级差变为 $h(\omega_e \pm \omega_n)$,当微波在频率等于或邻近 $\omega_e \pm \omega_n$ 处辐照体系时,就会在 $\omega_e - \omega_n$ 处引起正的最大增强(flip-flops),而在 $\omega_e + \omega_n$ 处引起负的最大增强(flip-flips)。

我们知道,无论用什么方法使 NMR 的信号增强,均是由于能级间的粒子数之差增加(极化),因此 DNP 增强效应的最终结果是要改变各自旋能级的粒子分布数。让我们来看看固态

效应中未偶电子是如何使核的自旋状态分布数改变的。

考虑一个产生正增强的跃上-跃下 (flip-flops) 过程, 并假设 ESR 线宽足够窄 (高分辨固态效应)。当辐照的微波频率等于 $\omega_e - \omega_n$ 时, 处于 $\uparrow\uparrow$ 状态的电子-核作用对处于非共振状态, 不发生翻转跃迁。而自旋方向相反的电子-核作用对 $\uparrow\downarrow$ 则会发生跃上-跃下 (flip-flops) 的共同自旋翻转受激跃迁, 跃迁的结果是电子变为 \downarrow 态, 核变为 \uparrow 态, 即核自旋的能级粒子数之差增大, 极化开始增强。注意, 此时的电子处于 \downarrow 状态, 它也可能与 \uparrow 状态的核组成 $\downarrow\uparrow$ 作用对而产生跃上-跃下的受激跃迁, 使核恢复原来的状态。如果这样, NMR 信号将不可能得到增强, 然而幸运的是, 电子的弛豫时间 ($T_e \approx 10^{-6} - 10^{-12}$ s) 一般比核的弛豫时间 ($T_n \approx 10^{-3} - 10^3$ s) 要短得多, 在没来得及对核的极化过程形成任何危害之前, 电子就已通过自己强烈的弛豫机制又回到了原来的 \uparrow 状态。此时的 \uparrow 态电子又可与另一个原 \downarrow 态的核形成相互作用对, 重新开始跃上-跃下的自旋翻转过程, 直到将所有电子作用范围内的相邻核全部变成 \uparrow 状态。此时核自旋能级处于最大极化状态, 核的 \uparrow 状态和 \downarrow 状态粒子数之差大大增加, 最后获得增强的 NMR 信号。这就是 DNP 固态效应的增强机制。

由类似的讨论可知, 微波照射频率为 $\omega_e + \omega_n$ 时将产生跃上-跃上 (flip-flips) 的翻转跃迁, 产生最大的负增强。

如果电子的极化率 $|P_e| < 1$ 时, 理想的跃迁结果使核的极化率 $P_n = \pm P_e$ 。前面提到, 电子的自旋能级间隔比核的要大 γ_e/γ_n 倍, 因此同一温度下电子的极化率也要比核的极化率大 γ_e/γ_n 倍, 所以理想的极化传递结果将使核自旋的极化率增强 γ_e/γ_n 倍。但是, 如果体系中也同时存在着核的其他弛豫机制, 这里称为“泄漏弛豫” (leakage relaxation)。那么累积起来的核自旋极化状态就会部分返回, 甚至全部返回平衡分布状态, DNP 的增强效应就会削弱甚至消

失。实验测定的 DNP 增强效应, 实际上是电子极化转移和泄漏弛豫两个相反过程的一个动态平衡的结果。就好象水库的水位是进水与泄洪两个相反过程的动态平衡结果一样。所以, DNP 的增强倍数与体系中各种影响核弛豫的因素密切相关。对不同的体系, DNP 增强倍数可在 $0 - 10^3$ 之间变化。由于不能确切地知道每一种影响因素及其大小, 所以尚不能准确地预言各种体系的 DNP 增强倍数, 只能由实验结果确定。这个特性对于 DNP 方法应用于定量研究是一个较大的限制。

对于 Overhauser 效应和热混合效应, 其增强机理与固态效应不尽相同。但是, 先激发电子-核的同时跃迁, 而后电子分别快速弛豫, 使慢弛豫的核处在极化状态的原理是大致相同的, 不再一一赘述, 有兴趣的可参阅文献 [2-4]。

3 几种增强机理的具体效应

由于三种不同的 DNP 增强效应源于不同的电子与核相互作用类型, 所以判明占主导地位的 DNP 增强效应的类型, 可以提供有价值的微观结构信息。实验中一般是测定 DNP 增强曲线来区别不同的 DNP 效应。

3.1 Overhauser 效应

一般发生在未偶电子具有一定的可移动范围的固体中, 例如半导体、碱金属、有机导体、共轭大 π 键分子轨道的多环芳烃等, 此时电子与核的相互作用 H_{en} 中, 标量相互作用和偶极相互作用共存, 并且电子的移动效应可引起电子-核相互作用随时间的涨落, 即 H_{en} 与时间相关。如果涨落的时间与电子 Larmor 频率倒数 ω_e^{-1} (10^{-9} s) 在同一数量级, 则在电子 Larmor 频率的微波照射下, 可使电子与核的自旋状态同时翻转, 翻转中与周围的晶格交换的能量为 ω_e , 故此 Overhauser 效应的最大增强点发生在 $\omega = \omega_e$ 处, 且其增强倍数随频率的变化函数 (增强曲线) 是关于 y 轴对称。这是实验中判定是否

物理

是 Overhauser 效应的主要判据。

3.2 固态效应(the solid state effect)

当自由电子定域在某个原子或晶格中不可移动时,例如定域在金刚石晶格中的顺磁性杂质中心时,即可观察到体系的固态效应.此时的 H_{on} 中主要是偶极相互作用并且与时间无关.与 Overhauser 效应不同,固态效应的增强曲线是关于 y 轴反对称的,其正负最大增强点分别在 $\omega = \omega_c \pm \omega_n$ 处.如果自由基浓度很低,ESR 线宽与 ω_n 相比很窄.当 $\omega = \omega_c - \omega_n$ 共振时, $\omega = \omega_c + \omega_n$ 则处于非共振状态,称之为高分辨固态效应(well resolved solid state effect),这时的 DNP 增强曲线与 ESR 谱峰有一一对应的关系.

3.3 热混合效应(the thermal mixing effect)

体系的自旋状态(极化率)可用自旋温度(自旋混乱度)来描述,各自旋体系有一定的热容量可当成热库,而体系之间的极化转移相互作用可看成自旋热库之间的热量交换.当电子 Larmor 频率附近的微波照射体系时,未偶电子由于增宽效应的影响而改变了自旋温度.通过未偶电子与核间的相互作用,这种自旋温度的改变可以引起核塞曼能级的自旋温度改变(极化传递),最后导致核极化的增强,称之为热混合效应.在未偶电子定域体系中,如果电子与核的偶极相互作用的时间平均不为零,并且自由基的浓度较大,使其电子顺磁共振(ESR)的峰增宽与 ω_n 相近时,就可产生热混合效应.自旋温度的传递可以有两种方式:(1)通过电子与电子之间的跃上-跃下(flip-flop)相互作用而引起的核自旋温度变化,称为直接热混合效应(the direct thermal mixing effect);(2)通过与时间无关的电子-核偶极相互作用和微波辐射引起的禁阻跃迁而导致的核自旋温度变化,称为间接热混合效应(the indirect thermal mixing effect).两种热混合效应的 DNP 增强曲线均是关于 y 轴反对称,但其正负最大增强点与固态效应略有不同,分别出现在 $\omega = \omega_c \pm \Delta$ 处,这里的 Δ 对直接热混合效应来说是 ESR 线宽,而对间接热混合效应来说则是介于 ω_n 和 ESR 线宽

之间的一个值.

固体中的 DNP 效应一般是上述三种效应的总和,但根据不同情况,多以某一种效应为主.实验中根据样品的 DNP 增强曲线的形状及位置,即可判断主要起作用的 DNP 效应是何种类型.

4 实验手段

实验用的动态核极化谱仪一般可分为两大部分,即 NMR 部分和 ESR 微波部分,并且在两部分的结合处,磁场及探头均要作相应的变动.

(1)微波源:固体 DNP 谱仪要求有一个高功率、高频率的微波源.由于是 NMR 条件下的 ESR 共振,其磁场强度至少有 1—5T,相应的微波波长约 2—8mm.为了充分激发固体样品,功率要求越大越好.这样的高功率毫米波段的微波源制造上比较困难,价格也相当高.

(2)磁场:一般均与 NMR 谱仪共用一个磁场,但由于微波源是固定频率工作方式,要实现 ESR 共振条件,就得在原来的基础上增加磁场强度的微调节装置,以实现 ESR 的扫场功能.

(3)探头:是 DNP 谱仪的核心,它包括一个喇叭,一个平面反射镜微波共振腔,一个 NMR 线圈,一套魔角旋转(MAS)装置.

(4)NMR 谱仪:因为 DNP 谱仪最终是观察样品的 NMR 信号,所以数据采集、处理等部分均与通常的 NMR 谱仪相同.但是,去偶通道的发射频率要求可调.

目前尚无商售的 DNP 谱仪,但鉴于 DNP 方法的潜在重要性及广阔的应用前景,近 10 年来,世界上不少先进国家竞相研制固体高分辨 DNP 谱仪.例如,美国的 G. E. Merial 研究小组^[5], M. Afeworki 研究小组^[6], 荷兰的 J. Vriend 研究小组^[1]等研制的 DNP 谱仪,微波连续输出功率均为 10W,波长为 8mm,磁场强度为 1.4T,相应的电子共振频率 $\omega_c = 40\text{GHz}$, 质子共振频率 $\omega_n = 60\text{MHz}$. 1989 年,中国科学

院武汉物理研究所的叶朝辉研究小组^[7]研制成功的固体高分辨动态核极化谱仪,微波源连续输出功率达 30W,微波波长 6mm,磁场强度为 1.9T,相应的电子共振频率 $\omega_e=53\text{GHz}$,质子共振频率 $\omega_n=80\text{MHz}$,是目前世界上 DNP 谱仪中连续波输出功率最大的一台,也是中国唯一的一台。

近年来,DNP 谱仪微波源向着脉冲高功率输出方向发展.美国 MIT 的 Griffin 研究小组^[8]试制的 DNP 谱仪采用了回旋磁控管做微波源,瞬时脉冲功率可达 1000W,持续时间为 20 μs .当脉冲功率为 100W 时,可持续 20s,但如果连续输出,功率仅为 1W.微波波长 2mm,磁场强度为 5T,相应的质子共振频率 $\omega_n=200\text{MHz}$.目前,世界上正常运转的 DNP 谱仪约有 5 台左右.随着研究的深入,可以预料将出现更多的高功率和高频率的 DNP 谱仪。

5 应用

DNP 方法虽然观察的是 NMR 信号,但由于这个 NMR 信号经过了动态核极化的增强,其中包含着电子-核之间相互作用的宝贵信息,因此 DNP-NMR 方法不仅可以像常规 NMR 一样研究核自旋的有关情况,还可以研究相关电子的情况.其应用主要包括以下几个方面:

5.1 增强 NMR 的灵敏度

这是 DNP 方法最重要的应用方面.从理论上说,DNP 方法对 ^1H 核可增强 560 倍,对 ^{13}C 核则可增强 2600 倍.因此,用 DNP 方法来增强 NMR 的灵敏度是有相当潜力的.但实际上 DNP 增强倍数总是低于理论值.一般情况下,实验中对 ^1H 核可做到数倍,而对 ^{13}C 核则可做到数百倍.在中国科学院武汉物理研究所的 DNP 谱仪上曾观察到增强了 1000 倍左右的天然金刚石 ^{13}C -NMR 信号,是迄今为止所知的最大 DNP 增强倍数。

这样大幅度的提高 NMR 的灵敏度,可以带来两个方面的好处:一是可解决微弱信号体

系或微量样品的测量问题,使原本不能研究的体系变为可研究体系,扩大了 NMR 的研究范围;二是可大幅度地节省实验时间,使原来需要很长时间累加的实验变成不需累加或较少累加的实验.典型的例子是对天然金刚石的测量:在 MSL-400 NMR 谱仪上,重量为 6.7mg 的天然金刚石单晶用了 18h 得到的 ^{13}C 信号,其信噪比仅为 $S/N=2$;用 DNP 增强后,WP-80SY NMR 谱仪一次采样, $S/N=27$,时间仅需 5min^[9].考虑到不同磁场强度下的不同检测灵敏度,这个实验的 DNP 增强效果是非常可观的.另一个例子是对聚乙炔有机导体的二维谱 DNP 测量^[10],耗时 5 天.如果没有 DNP 增强,则需要 150 年的测量时间.换句话说,如果没有 DNP 增强,根本不可能做这样一个试验。

5.2 研究未偶电子的周围环境

DNP 对稀核 ^{13}C 等的增强方式有两种:一种是间接增强,称为 DNP-CP 方式;另一种是直接增强,称为 DNP-FID 方式. DNP-CP 方式是先将激发后的电子极化率传递给丰核 ^1H 等,然后再通过交叉极化(CP)方式将极化率传递到 ^{13}C 核上.在这种方式中,由于丰核 ^1H 的自旋扩散非常迅速,因而可通过自旋扩散作用使丰核的各部分保持一致的极化率,这样再通过交叉极化使所有 ^{13}C 的极化率都保持一致.因而各部分的 ^{13}C 的 DNP 增强倍数是均衡的.这样获得的 NMR 谱图与没有 DNP 作用时的 NMR 谱图基本相同,仅是 NMR 信号增强而已。

第二种方式 DNP-FID 的情况则有所不同,电子是直接和 ^{13}C 稀核相互作用的,极化率也直接从电子向 ^{13}C 转移.与未偶电子相距较近的 ^{13}C 核极化率传递的机会较多,而相距较远的则传递机会就少.因此,DNP-FID 方式得到的 DNP 增强 NMR 谱就可能是各部分非均匀增强.这种不均匀增强,正好提供了电子微环境的信息.通过与正常 NMR 或 DNP-CP 的谱相比较,即可知道未偶电子定域环境的情况.例如,在对煤的研究中,发现 DNP-FID 方式得到的 ^{13}C -NMR 谱芳烃部分得到了较大的增强,而脂

物理

肪烃部分则增强较小,说明煤中的未偶电子大部分集中在芳烃部分^[1,11]。另外,由于未偶电子与核的相互作用可分为标量相互作用(无方向性)和偶极相互作用(有方向性),两种相互作用在某些情况下可分别引起正增强和负增强(削弱),此时的 DNP-FID 谱可能会有某些峰的强度削弱或者消失^[12],从而反映了体系中电子与不同核的不同相互作用类型。

5.3 电子活动性的研究

对于具有一定活动范围的电子,其产生的 DNP 增强效应以 Overhauser 效应为主,其 DNP 增强倍数随微波频率的变化函数(DNP 增强曲线)是关于微波中心频率对称的;而对于固定在晶格中的电子,其 DNP 增强效应以固态效应及热混合效应为主,其增强曲线是关于微波中心频率反对称的。因此测定 DNP 效应的增强曲线,即可知道体系中 DNP 效应的类型,也就可以知道体系中未偶电子的定域情况。

5.4 电子-核各向异性超精细相互作用的研究

DNP 增强作用与电子的能级跃迁是密切相关的。测量 DNP 增强曲线同样能反映出电子与核相互作用后的能级裂分,从而可以研究电子与核的各向异性及各向同性超精细相互作用。更有趣的是,电子与核的各向异性超精细相互作用在魔角旋转(MAS)状态下可被平均掉,只保留了超精细相互作用的各向同性部分^[9],这就提供了一种比 ESR 方法更有效的研究固体内电子与核之间超精细相互作用的方法。

6 回顾与展望

从 1953 年首次发表有关 DNP 实验^[13]的报道到现在已经 40 多年了。最初的 DNP 方法主要应用在高能物理的超低温试验中,其原理是当绝热恒熵体系中的磁性核有序排列向无序变化时,体系的温度就会降低而获得 μK 数量级的超低温。60 年代,DNP 为核和粒子物理提供动态极化靶。70 年代,DNP 又应用到慢中子

25 卷(1996)第 3 期

的自旋相关散射研究等方面。近 10 年来,DNP 已发展到在常温下与固体高分辨 NMR 相结合,从而开辟了一个崭新的研究领域。

新近发展起来的固体 DNP-NMR 方法,虽然尚不完全成熟,仍在不断发展和完善中,但已经显示了它独特的用途和巨大的应用潜力。应用 DNP-NMR 方法,已研究了天然金刚石、人造金刚石、化学沉积类金刚石膜等固体材料^[14]、聚乙炔有机导体^[1]、自由基掺杂高分子体系^[6]、脱水无定形硅^[15]、煤^[16],还应用于热解效应,辐射损伤,以及固体 DNP 自旋成像^[17]等方面的研究。因此,可以毫不夸张地说,DNP-NMR 方法已经发展成为一种获取其他方法无法得到的信息的重要手段。

DNP 方法最主要的限制是它只能对具有顺磁中心的体系有效。但由于体系中的顺磁中心不但可以是天然的,也可以是以人工掺杂的方式加进去,还可以用高能辐射、热解等手段产生,这些方法都有助于克服 DNP 方法的局限性,从而扩大 DNP 的适用范围。

值得注意的是有机自由基的人工掺杂方法。稳定的氮氧自由基等已广泛地应用在 ESR 自旋标记及自旋捕捉等人工掺杂实验中^[18,19]。对生物大分子的研究曾起到过相当大的推动作用。如果将自旋标记及自旋捕捉等技术与 DNP 方法结合起来,形成一套独具特色的自由基掺杂 DNP 增强技术,不但可以扩展 DNP 的应用范围,更重要的是,掺杂的自由基作为一种核自旋微探针,可用于研究顺磁中心附近的磁性核与未偶电子的相互作用,探测分子的未知结构。如果再与定域吸附、接枝共聚等化学手段相结合,使自由基掺入分子中的预定部位,将使 DNP 的研究进入一个全新的阶段。

总之,随着研究的深入和实验手段的改进,DNP-NMR 方法的应用范围必将逐渐扩大,进一步发挥其独特的潜在效能。

参 考 文 献

- [1] R. A. Wind, M. J. Duijvestijn, C. van der Lugt et al.,

- Prog. NMR Spectroscopy*, **17**(1985), 33.
- [2] A. Abragam and M. Goldman, *Rep. Prog. Phys.* **41** (1978), 395.
- [3] M. J. Duijvestijn, R. A. Wind and J. Smidt, *Physica, B*, **138**(1986), 147.
- [4] R. A. Wind, *Modern NMR Techniques and Their Application in Chemistry*, edited by A. I. Popov and K. Hal-lenga, New York, (1991), 125.
- [5] R. A. Wind et al., *J. Magn. Reson.*, **52**(1983), 424.
- [6] M. Afeworki, R. A. Mckay and J. Schaefer, *Macromolecules*, **25**(1992), 4084.
- [7] 李丽云, 袁鉴卿, 胡曙光等, *中国科学 A* No 4, (1992), 419.
- [8] S. Un, T. Prisner, R. T. Weber et al., *Chem. Phys. Lett.*, **189**(1992), 54.
- [9] Zhou Jianwei, Li Liyun, Hu Hongbin et al., *Solid State NMR*, **3**(1994), 339.
- [10] M. J. Duijvestijn, A. Manenschijn, J. Smidt et al., *J. Magn. Reson.*, **64**(1985), 461.
- [11] 叶朝辉, R. Wind and G. Maciel, *中国科学 A*, No 2 (1988), 163.
- [12] M. Mehring and J. Splengler, *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984), 2441.
- [13] T. R. Carver and C. P. Slichter, *Phys. Rev.*, **92**(1953), 212.
- [14] H. Lock and G. E. Maciel, *J. Mater. Res.*, **7**(1992), 1.
- [15] H. Lock, R. A. Wind, G. E. Maciel et al., *Solid State Commun.*, **64**(1987), 41.
- [16] R. A. Wind, M. J. Duijvestijn, C. van der Lugt et al., *Fuel*, **66**(1987), 876.
- [17] G. E. Maciel and M. F. Davis, *J. Magn. Reson.*, **64** (1985), 356.
- [18] A. Calder et al., *Mol. Phys.*, **4**(1970), 481.
- [19] E. G. Janzen et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**(1968), 5909.

室温下弹道金属点接触电导量子化的 STM 研究*

盖 峰 何 谊 于 洪 滨 杨 威 生

(北京大学物理系, 北京 100871)

电子工业的发展促进着介观物理的发展, 曾经被 Sharvin 用半经典理论研究过的长度小于电子平均自由程、宽度在费米波长范围的量子点接触中的弹道传输正逐渐成为介观物理研究的一个热点。

所谓点接触就是两个电极间的很小尺度的接触。当点接触的长度小于材料中的电子平均自由程时, 两端电子库中的电子穿过点接触时不发生散射, 输运便是弹道的。由于在点接触中电流传输态受到横向限制, 从而使这些态的横向动量产生量子化, 导致点接触两端电导值随点接触的宽度变化而呈阶跃上升, 即量子化。虽然二维电子气中量子点接触电导量子化已经被实验证实, 但在金属量子点接触方面, 尽管近年来已有不少努力和报道^[1-3], 但电导量子化却仍有待证实。这是因为只有在点接触的宽度与

费米波长相仿时电导量子化现象才有可能被明显地观察到。金属点接触的费米波长是很小的, 所以只有原子尺度的点接触才可能展现出电导量子化。这样, 电导量子化就容易被原子不连续性所掩盖。

扫描隧道显微镜 (STM) 的特性决定了它是研究量子点接触的很好的工具。让 STM 的金属针尖逐渐逼近、接触直至刺入金属样品的过程就是这样一个点接触形成和宽度逐渐加大的过程。若能将这个过程的偏压和电流测出, 从而测出电导的增长过程, 应该就能验证电导量子化的预言。我们认为前人的工作^[1-3]没有能证实电导量子化的原因有二: 一是在实验数据中噪声较大, 二是没有从受到原子不连续性掩盖的实验数据

* 1995 年 10 月 6 日收到。