

NMR 中 SPINOE 研究与进展*

周欣 孙献平 罗军 曾锡之 刘买利

中国科学院武汉物理与数学研究所 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071

摘要 使用超极化 ^{129}Xe 诱导核的 Overhauser 效应 (SPINOE, spin polarization-induced nuclear Overhauser effect) 是 NMR 中的一种新方法, 能够极大地改善 NMR 低灵敏度的问题, 给材料科学、生物学、医学成像和量子信息等方面提供新的研究方法. 文中简述 SPINOE 的一些实验方法和最新的研究进展.

关键词 超极化 ^{129}Xe SPINOE NMR 极化转移

自从 1946 年首次观测核磁共振 (NMR, nuclear magnetic resonance) 以来, NMR 已经应用到物理、化学、生物、医学和量子信息等诸多领域. 然而, 其固有的低灵敏度, 对 NMR 和磁共振成像 (MRI, magnetic resonance imaging) 一直是一个很大挑战. 导致灵敏度低的一个最主要问题就是低的核自旋极化度, 也就是在室温热平衡条件下, 上下能级粒子数之差非常小, 通常 10^5 个粒子中只有 1 个粒子数差. 为了提高 NMR 的灵敏度, 通常采用低温和高磁场来提高 Boltzmann 核极化度, 但其改善是有限的. 因此, 研究者寻求诸多方法, 例如 NOE (nuclear Overhauser effect)、交叉极化 (CP, cross polarization)、低场热混合 (TM, thermal mixing)、光泵自旋交换 (OPSE, optical pumping spin exchange) 和动态核极化 (DNP, dynamic nuclear polarization) 等方法来增强核的极化度.

DNP 是利用两个耦合自旋体系的交叉弛豫来实现的. 当一种核自旋的极化度被扰动, 则在耦合体系弛豫的过程中, 它附近核的极化度也将偏离其热平衡, 最初的极化转移是从电子到核自旋中. 核自旋间的这种现象被称为 NOE 效应^[1,2], 此方法给使用 NMR 观测低丰度、低旋磁比核的研究注入了新

的活力. 传统的 NOE 的方法, 需要用射频脉冲照射一个自旋, 即是通常说的“饱和”, 使其在两个本征态有相同的布局数, 然后观测另外一个自旋. 而 OPSE 的方法首先将圆偏振激光的角动量转移到碱金属的核外价电子中, 再通过与 ^{129}Xe 核自旋之间的碰撞, 将极化度转移至 ^{129}Xe 核自旋中, 使其获得比相同温度和磁场条件下热平衡极化度高 $10^4 \sim 10^5$ 倍的非平衡极化度^[3~5]. 1996 年 Pines 小组将这两种方法的思想本质融为一体, 首先用 OPSE 方法产生超极化 (hyperpolarized) 的 ^{129}Xe , 然后将其与待增强的核自旋样品混合, 通过它们之间的交叉弛豫, 将超极化 ^{129}Xe 的极化度转移到待增强的核自旋中, 并首次将其定义为 SPINOE (spin polarization induced nuclear Overhauser effect)^[6]. 对于提高 NMR 信号灵敏度, 开创了一种简单、实用的方法. 即不需要任何诸如交叉极化的 Hartmann-Hahn 匹配、低场热混合或者照射一个自旋观测另一自旋等条件, 就可以提高核自旋极化度. 虽然第一次使用苯的 SPINOE 实验, 获得的极化度增强不是很大, 却给 NMR 和 MRI 开创了新的应用前景.

1 溶液中的 SPINOE 效应

在溶液中, 考虑到两自旋体系 IS, I 代表待增

2003-07-15 收稿, 2003-11-17 收修稿稿

* 国家自然科学基金重点和面上项目 (批准号: 10234070、20175035) 和国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2001CB309300、2002CB713806) 资助

E-mail: xinzhou@wipm.ac.cn; ml.liu@wipm.ac.cn

强核(通常为 ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P 等)的自旋, S代表通过光泵自旋交换后超极化核(通常为 ^{129}Xe , ^3He 等)的自旋, 通过核与核之间的磁偶极相互作用而导致交叉弛豫, 超极化的 ^{129}Xe 等核能够把其非平衡极化度转移到另一种核上去, 发生 SPINOE 效应. 其稳态时的增强倍数可写为^[6]

$$\frac{\bar{I} - I_0}{I_0} = - \frac{\gamma_S \sigma_{IS}}{\gamma_I \rho_I} \frac{\bar{S} - S_0}{S_0}, \quad (1)$$

其中 \bar{I} , \bar{S} 和 I_0 , S_0 分别代表 I 和 S 自旋在增强后系综磁化矢量强度的平均值和热平衡下的磁化矢量强度; γ_I , γ_S 分别是 I 和 S 自旋的旋磁比; σ_{IS} 是 I 和 S 自旋之间的交叉弛豫率; ρ_I 是 I 自旋的自弛豫率.

1.1 考虑部分分子绑定情况

在理想情况下, 如果 ^{129}Xe 和待增强分子中核的数量相等, 并且它们之间全部形成绑定(binding), 则会影响整个绑定分子的动力学演化. 例如, 在 ^{129}Xe 位于分子绑定位置中的时间内, 分子的重取向(reorientation)由整个绑定分子的旋转相关时间 τ_c 决定. 在一个绑定分子中, I 和 S 自旋相距为 r , 它们之间的交叉弛豫率主要由其绑定分子的旋转决定^[2]

$$\sigma_{IS}^b = \frac{\hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2}{2r^6} \tau_c, \quad (2)$$

这也能够提供 S 自旋在绑定的位置内相对于整个分子结构的位置信息. 如果有多个待绑定的 S 自旋竞争一个绑定位置, 或 S 自旋位于分子绑定位置中的时间接近于 τ_c , 则(2)式就不能用来描述此种情况了.

在这种情况的极端条件下, 若 I 和 S 自旋完全未形成绑定, 而都是自由(free)分子, 则需要考虑分子的扩散效应. 若对于一个含有 I 和 S 自旋数分别为 N_I 和 N_S 的体系, 其完全由扩散而导致的交叉弛豫率为^[7]

$$\sigma_{IS}^d = \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \frac{2\pi N_S}{15dD}, \quad (3)$$

其中 D 是体系的平均扩散常数, d 是 I 和 S 自旋的最小接近距离.

因此在部分绑定的情况下, 必须考虑上面两种因素对交叉弛豫率的影响. 考虑一个绑定过程在两个位置交换的模型, 一个位置是绑定 I 和 S 自旋的分子, 另一个是自由分子. 在绑定的期间, I 和 S 自旋在相对固定的位置, 并且绑定后的分子随机重取向:



其中 IS 代表绑定分子, I 和 S 代表自由分子. 如果用 n 表示绑定分子数, 则在部分分子绑定的体系中, 交叉弛豫率来自绑定部分和扩散部分之和^[8]:

$$\sigma_{IS} = \frac{n}{N_I} \sigma_{IS}^b + \left(1 - \frac{n}{N_S}\right) \sigma_{IS}^d, \quad (5)$$

因此公式(1)结合(5)是描述一个溶液中发生 SPINOE 的普适公式.

1.2 扩散效应起主导作用时

1.2.1 液体与超极化气体 ^{129}Xe 之间的 SPINOE

在 Navon 等使用苯的 SPINOE 实验中^[6], 加热 ^{129}Xe 丰度为 80%、比热平衡增强 6000 倍的超极化 Xe 冰, 使之气化并输入到位于 4.2 T 磁场中的苯(C_6H_6)和部分氘代苯(25% $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$, 75% C_6D_6)溶液中. 溶解后的 ^{129}Xe 纵向弛豫时间, 在苯和部分氘代苯溶液中分别是 200 和 1000 s, 表现为气相和溶解相值的结合; 它们不同的值说明了质子和 ^{129}Xe 之间磁偶极耦合强度不同对 Xe 弛豫的影响, 而相同的磁偶极耦合又是 ^{129}Xe 和 ^1H 之间交叉弛豫的基础. 在输入超极化 ^{129}Xe 气体到部分氘代苯之后, 质子的纵向磁化矢量随时间的关系是先上升, 达到一个最高增强点之后再指数衰减, 其中最初 ^1H 信号的上升是由于 ^{129}Xe 的自旋晶格弛豫. 并得到质子的 NMR 信号随时间的正负 NOE 效应依赖于超极化 ^{129}Xe 的极化方向, 而超极化 ^{129}Xe 的极化方向与抽运激光的偏振方向和抽运时所处的磁场方向有关. 质子的磁化矢量强度高于其热平衡值, 在苯和部分氘代苯溶液中增强倍数分别是 0.1 倍和 0.5~2 倍. 由于质子增强倍数不是很高, 说明质子和 ^{129}Xe 之间磁偶极耦

合没有形成绑定分子时强, 因此可以忽略方程(5)中绑定项, 只考虑在稀溶液中因扩散导致偶极耦合而产生的 SPINOE 效应. 苯和部分氘代苯溶液具有相同的交叉弛豫率 $1.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 因此在两种溶液中不同的质子增强倍数来源于不同的 ^1H 的自弛豫率, 在苯溶液中 $\rho_1 = (20 \text{ s})^{-1}$, 在部分氘代苯溶液中 $\rho_1 = (160 \text{ s})^{-1}$. 由方程(1)可得到理论上增强倍数对于苯和部分氘代苯溶液分别是 0.06 倍和 0.5 倍, 可以看出与实验值是大体符合的.

使用硝基甲苯的 SPINOE 实验, 也是扩散起主导作用时的一个例子^[9]. 将极化度为 5%~10% 的 ^{129}Xe 输入到 0.1 mol 硝基甲苯溶液中, 改变超极化 ^{129}Xe 极化方向的正负, 可以看到通过 SPINOE 增强之后硝基甲苯的质子信号也呈相应正负变化. 假定交叉弛豫率线性的依赖于超极化 Xe 的自旋浓度, 测得到甲基上质子的自弛豫率 $\rho_1 = (6.8 \text{ s})^{-1}$, 苯环上 H3, H5 和 H2, H6 的自弛豫率 ρ_1 分别为 $(35 \text{ s})^{-1}$ 和 $(23 \text{ s})^{-1}$, 可根据公式(1)计算出它们的交叉弛豫率分别为 $(2.5 \pm 0.7) \times 10^{-6}$, $(3.2 \pm 0.6) \times 10^{-6}$ 和 $(2.9 \pm 0.5) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

1.2.2 液体与超极化液体 ^{129}Xe 之间的 SPINOE 在 Fitzgerald 等超极化液体 ^{129}Xe 的 SPINOE 实验中^[10], 首先将在 0.1 T 永磁体中制备并积累的 1 g 极化度为 18% 的 Xe 冰的冷阱, 与带阀门并装有已除气的液体溶质样品泡相连. 然后在 1.4 T 磁场的边缘, 使超极化的 Xe 冰升华成气体, 并与要增强的液体溶质相混合, 这时将样品泡放入液氮中 (77 K). 待所有的 Xe 都和液体溶质混合并被冻成固体后, 关上阀门将样品泡置于磁场为 1.4 T, 温度为 200 K 的杜瓦瓶中, 此时样品泡内气压超过 $5.05 \times 10^5 \text{ Pa}$. 由于待增强的液体溶质和 Xe 一样, 熔点都在 160~180 K 之间, 因此样品泡中的超极化 ^{129}Xe 和液体溶质能在液体状态混合在一起. 用 $0.2^\circ \sim 4^\circ$ 的脉冲反转角测量超极化 ^{129}Xe 的 NMR 信号, 对于 ^1H 和 ^{13}C 则使用 9° 的脉冲反转角. 在液态超极化天然 Xe ($5.8 \pm 0.7 \text{ mmol/cm}^3$) 与环戊烷 ($6.9 \pm 0.9 \text{ mmol/cm}^3$) 的 SPINOE 实验中, 样品管插入杜瓦瓶之后 94 s 时, ^1H 的信号达到最大, 然后以 $(18.7 \pm 0.2) \text{ min}^{-1}$ 的速率弛豫回其热平衡值, 质子的信号增强 (30 ± 2) 倍. ^{129}Xe 在误差范围内和质子以相同的速率弛豫回

热平衡, 也证明了交叉弛豫在不断发生. 利用公式(3), 取 $d = 0.3 \text{ nm}$, $D = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 对于自旋 S 的数密度为 n_s , 可得到交叉弛豫率为 $1.0 \times 10^{-5} \times n_s \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$. 在上述液体浓度下的 SPINOE 实验中, 对应的交叉弛豫率为 $5.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 测得质子的自弛豫率 $\rho_1 = (19 \pm 1) \text{ s}^{-1}$, 理论上计算出质子增强倍数为 (37 ± 6) 倍, 与实验值也是大体符合的. 在超极化 ^{129}Xe 与环戊烷混合溶液中观测到 ^{129}Xe 自旋弛豫率线性的依赖于质子的密度, 可以推算出由于 Xe-Xe 之间自旋转动导致的弛豫率为 $(24.2 \pm 0.7) \text{ min}^{-1}$, 与测得的未涂层 Pyrex 泡里纯 ^{129}Xe 液态纵向弛豫时间 $(25 \pm 1) \text{ min}$ 相符合. 对于给定的液体溶质, 用同位素丰度 71% 的 ^{129}Xe 可以得到比天然 Xe (26% ^{129}Xe) 高 2.7 倍的 SPINOE 增强.

在与超极化液态 ^{129}Xe 混合的 SPINOE 实验中, 溶液里同一分子中非等价核自旋有不同的增强倍数. 在甲苯和 7% 的超极化 ^{129}Xe 的实验中, 5 个苯环上质子的增强倍数为 16 倍, 而甲基上质子的增强倍数为 6 倍. 苯环上质子的优先增强, 部分地来源于它与甲基上质子分别有不同的自弛豫率 $\rho_1 = (21 \pm 1) \text{ s}^{-1}$ 和 $(6.1 \pm 0.7) \text{ s}^{-1}$. 在 ^{13}C CS_2 ($3.5 \pm 0.1 \text{ mmol/cm}^3$) 和超极化液态 ^{129}Xe ($12.8 \pm 0.6 \text{ mmol/cm}^3$) 混合增强 ^{13}C 的 SPINOE 实验中, 得到 (74 ± 7) 倍 ^{13}C 的增强. 在 ^{13}C 峰值信号时, ^{129}Xe 的极化度为 $(10.6 \pm 0.6) \%$. 测得的 ^{129}Xe 寿命值 $(22.8 \pm 0.8) \text{ min}$, 与纯液体 Xe 时的值比较接近, 说明了可能由于 ^{13}C 的旋磁比较小, 因此 SPINOE 的交叉弛豫率也比较小的缘故. 然而另一方面, 小的 ^{13}C 的自弛豫率可以帮助提高增强倍数, 在 200 K 时测得 ^{13}C 的自弛豫率 $\rho_1 = (100 \pm 20) \text{ s}^{-1}$. 最近 Cherubini 也重复了 $^{13}\text{CS}_2$ (99% ^{13}C) 和液态 ^{129}Xe 的 SPINOE 实验^[11], 在混合 2 min 后观测到最大增强倍数为 80 倍 ^{13}C 的增强信号, 并且比较了其在低场热混合条件下的增强倍数, 实验显示后者比前者的增强高 5 倍; 而且还证明了在分离超极化的 ^{129}Xe 之后, ^{13}C 的极化度可以继续保持.

超极化的 ^{129}Xe 除了增强液体 NMR 信号之外, 还可以将其应用于量子信息中. 由于当前基于液态 NMR 的量子计算被低的初始极化度所限制, 最近

Verhulst 等将 ^{129}Xe 极化度为1%~2%的天然Xe和氯仿($^{13}\text{CHCl}_3$)以摩尔比为5:1~8:1在液体状态下混合,分别得到了18倍 ^{13}C 正的SPINOE增强,和11倍质子负的SPINOE增强^[12].将其增强的样品用于两个量子比特的量子计算,制备出的有效纯态极化增强较热平衡时提高近10倍,并用其成功地演示了两位的Grover量子搜索算法.即使现在大量扩充量子计算机的位数还没有实现,但是必须提高初始极化度一步的实现却给量子信息奠定了基础.

虽然液体Xe对于在实验温度位于其熔点附近时是一个很好的溶剂,但在超过临界点(290 K, 58.58×10^5 Pa)后的超临界的液态Xe溶解能力大大提高,而且其低的粘滞性能产生窄的溶质线宽,这些有利的性质是以处理高压样品为代价的.为了探索用超临界的Xe做极化溶剂的可能,Haake等用高压Pyrex毛细管收集高压的超极化 ^{129}Xe ^[13].用这种方法,测得 65.65×10^5 Pa下超临界Xe比其热平衡条件下信号增强140倍;通过采用蓝宝石NMR样品管,在密度超过140 amagat(理想气体在 1.01×10^5 Pa, 300 K下密度, $1 \text{ amagat} = 2.69 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)时极化增强约为1000倍,并且测得在超临界状态下 ^{129}Xe 的纵向弛豫时间为1000 s.随后,Leawoods等通过用火焰封口方法在标准的壁厚为3 mm的硼硅酸盐管里制备了超极化、超临界的Xe,并且,甲苯与其的SPINOE实验中得到了增强倍数3~7倍的质子增强^[14].

上述所有溶液中的SPINOE都在高磁场中进行的,但是Appelt等的实验说明低磁场中SPINOE增强溶液质子效果更好^[15].在0.001~0.0014 T的磁场中,用极化度为20%的 ^{129}Xe 分别和甲苯、丁醇、100%乙醇、乙醇和水不同比例的混合溶液、向日葵油和水进行SPINOE实验,分别得到质子增强为990, 570, 750, 9~105, 45和>3倍.不同的增强来源于 ^{129}Xe 在不同溶液中的溶解度不同,其中在甲苯和水中的Ostwald溶解系数分别为5和0.1;并且那些熔点低于Xe沸点(200 K, 6.98×10^5 Pa)的溶液(甲苯、丁醇、100%乙醇熔点分别为178, 183, 156 K)具有较高的增强倍数,因为可以在Xe为液体状态下和要增强的液体溶剂混合,使之有更大的交叉极化率.虽然Xe在粘滞性的向日葵油里的

Ostwald溶解系数为2,而且交叉弛豫率比非粘滞性液体要大,因为粘滞性液体里的相关时间 T_c 要长一些,但是由于短的质子弛豫时间(0.1 s)以及可能不是所有油里的质子都能和超极化的 ^{129}Xe 相互作用,所以在粘滞性的向日葵油液体中质子SPINOE增强倍数不是很大.实验同时表明了SPINOE的增强和超极化 ^{129}Xe 的量成正比,和磁场强度成反比.

1.3 考虑分子绑定起主导作用时

环式糊精(α -cyclodextrin)的SPINOE实验是一个典型的例子^[9].环式糊精是一种环状的低聚糖,将极化度为5%~10%的 ^{129}Xe 通入0.1 mol的环式糊精溶液中, ^{129}Xe 显著减小的 T_1 (约20 s)和已有实验表明与 ^{129}Xe 形成绑定^[16]都证明了超极化的 ^{129}Xe 和环式糊精有强的相互作用,并且被绑定的超极化的 ^{129}Xe 位于环状的环式糊精中心.用异核差分NOE脉冲序列,得到了选择性增强的质子谱.不同质子的增强来源于与 r 六次方成反比的不同的交叉弛豫率,其中最大的SPINOE发生在H3和H5核自旋处,因为他们位于环状的内侧并且和 ^{129}Xe 的距离最近.通过对不同质子弛豫的数据拟合,可以得出H3和H5与超极化 ^{129}Xe 之间的交叉弛豫率分别是 4.1×10^{-4} 和 $4.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.可以看出,其交叉弛豫率比 ^{129}Xe 在苯和硝基甲苯溶液中由扩散产生的交叉弛豫率高两个量级,由于绑定的交叉弛豫率 σ_{IS}^b 要远大于扩散的交叉弛豫率 σ_{IS}^f ,因此,可以忽略方程(5)中 σ_{IS}^f 项.知道其混合的热平衡常数 K ,可以算出 n/N_1 约为5.8%,从而能估算出Xe与最近质子H5之间的距离为0.3~0.6 nm.通过改变超极化 ^{129}Xe 极化方向的正负,可以看到SPINOE增强之后环式糊精中质子的极化也随之变化.这些结果可以说明, ^{129}Xe - ^1H 之间的SPINOE实验可以探测溶液中分子结构及其分子动力学,而且也显示了这种方法对于NMR研究包括像细胞膜和蛋白质等氢键体系的潜力.

2 SPINOE在MRI中的应用

上述的Navon等使用苯的SPINOE实验中,由于在溶液中高的 ^{129}Xe 自旋极化度和慢的弛豫时间,通过溶液MRI方法可以仔细地观察到超极化的 ^{129}Xe 气体溶解过程,以及在溶液中Xe流动的情

况^[6]. 用快速小角度触发(FLASH)方法进行时间二维分辨率为 64×128 像素 ^{129}Xe 的 MRI, 可以观测到沿管轴苯 (C_6H_6) 和部分氘代苯 (25% $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$, 75% C_6D_6) 溶液中超极化 ^{129}Xe 在秒量级的时间分布 MRI 图. MRI 显示一个大的信号位于溶液顶部, 很明显是由于超极化气体 ^{129}Xe 扩散进入溶液引起的; 另一个大的信号位于样品管的底部, 表明溶解的超极化气体 ^{129}Xe 首先在样品管底部积累, 并且一个可分辨的超极化 ^{129}Xe 自旋浓度梯度一直在 4 min 内存在. 由于溶解超极化的 ^{129}Xe 与溶液的密度差, 扩散导致了最终形成一个均匀的超极化 ^{129}Xe 的饱和溶液. 因为靠近溶解的超极化 ^{129}Xe 的质子通过 SPINOE 有极化增强, ^{129}Xe 浓度梯度能诱导质子的磁化矢量梯度. 因此, 可以利用质子的 MRI 和化学位移间接地研究溶液中超极化 ^{129}Xe 的分布. 在 SPINOE 增强的质子二维 MRI 中, 2 min 获得 MRI 增强为 0.05, 并清楚的观测到增强质子信号的梯度. 在 6 min 里获得 MRI 增强为 0.12, 此时超极化 ^{129}Xe 浓度梯度减小, 而增强信号不变.

上述实验表明不仅可以对超极化的 ^{129}Xe MRI, 还可以对其影响的环境 MRI. 超极化 ^{129}Xe 的 MRI 能够获得周围环境的信息, 因为溶液自旋的平衡极化和 SPINOE 依赖于超极化 ^{129}Xe 核自旋及其邻近自旋的性质和他们相对运动. 大的 SPINOE 增强可能在超极化惰性气体部分地吸附在材料中, 或临时与像蛋白质、血液和其他生物组织这样的分子形成的绑定体系中发生, 这也给材料、医学和生物的研究提供了新方法.

3 超极化气体 ^{129}Xe 与固体材料表面的 SPINOE 效应

Rööm 等在 4~200 K 范围内观测到超极化 ^{129}Xe 和 ^3He 极化转移到固体材料表面的 ^1H 和 ^{13}C 中的 SPINOE 效应^[17]. 在室温下将 2.12×10^4 Pa 极化度为 10% 左右的超极化 ^{129}Xe 气体通入保持在 130 K 用 PEO (polyethylene oxide, 聚乙烯氧化物) 涂层的二氧化硅气凝胶 130 (Aerosil 130, 表面积 $130 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均直径 16 nm) 样品中, 在 15 s 后得到最大增强倍数为 10 的质子的 SPINOE 增强信号, 也与其样品中吸附的 ^{129}Xe 弛豫时间相符合. 将 4.78×10^4 Pa 极化度为 10% 左右的超极化 ^3He 气体, 通入上述样品

中, 在 10 K 时得到 1.4 倍质子 SPINOE 增强, 在 4 K 时得到 1.2 倍质子负的 SPINOE 增强. 将上述同量和同极化度的 ^{129}Xe 气体分别通入未涂层的二氧化硅气凝胶 130 (其表面上 ^1H 的自旋总数为 2×10^{19} , 比用 PEO 涂层的少 50 倍) 和用物理吸附 $^{13}\text{CO}_2$ (99% ^{13}C) 涂层二氧化硅气凝胶 300 (Aerosil 300, 表面积 $300 \text{ m}^2/\text{g}$) 中, 在 130 K 时分别得到 20 倍质子和 4 倍 ^{13}C 负的 SPINOE 增强. SPINOE 增强的大小取决于自旋和表面自旋之间的交叉弛豫以及超极化惰性气体的极化度和自旋数量. 其实还表明, 对于固体表面的 SPINOE 增强, 对于 ^3He 和 ^{129}Xe 分别在 20 K 以下和 100~200 K 的温度时才合适, 因为在此温度下各自的吸附才是最有效的.

在 Brunner 等首次在魔角旋转 (MAS, magic angle spinning) 条件下的 SPINOE 实验中^[18]. 用 He 作携带气体在连续流动系统中, 将极化度为 0.7% 的超极化 ^{129}Xe 气体导入处在 7.07 T 中的转子, 转子里的空间温度变化小于 10 K. 在 163~173 K 温度时样品 Aerosil300 对超极化 ^{129}Xe 吸附最有效, 观测到了其自旋极化转移到固体材料表面 SPINOE 增强的质子 NMR 信号. 对于 MAS 条件下 SPINOE 的 ^{129}Xe , 在 173 K 时定气相 ^{129}Xe 化学位移为 0, 则在 150×10^{-6} 处观测到半高宽约为 70×10^{-6} 的样品吸附 ^{129}Xe 的信号; 在 168 K 时半高宽约为 90×10^{-6} 的吸附信号出现在 170×10^{-6} 处; 而在 163 K 时其吸附信号约为 168 K 时的 80%. 在室温条件下, 质子的 MAS 谱只有一个由 SiO_2 表面孤立 (非氢键) 的 SiOH 在 $(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ 产生的单峰信号. 然而, 在同样条件下有 SPINOE 增强的质子信号, 在 163~173 K 时移动至 $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ 处, 这种温度依赖的移动一种可能的解释是由于顺磁影响. 其中, 在 168 K 时得到最大 SPINOE 质子增强为 2.4 倍. 实验指出利用这种表面增强技术, 对于增强其他像 ^{13}C 和 ^{29}Si 等纵向弛豫时间比较长的表面核估计有更高的 SPINOE 增强.

Brunner 等使用相同的装置, 在 MAS 条件下观测到了 SPINOE 增强的 ^{13}C 信号^[19]. 将极化度为 1%~2% 的 ^{129}Xe 气体通入 150 K 温度下的 C_{60} 和 C_{70} 样品中, 对于 MAS 条件下的 ^{129}Xe 谱, 设定气相 ^{129}Xe 化学位移为 0, 则在 $(100 \sim 120) \times 10^{-6}$ 处观测

到半高宽约为 $(50\sim 80)\times 10^{-6}$ 吸附的超极化 ^{129}Xe 信号。其中， C_{60} 吸附的超极化 ^{129}Xe 信号比 C_{70} 大4~5倍，是由于 C_{70} 比 C_{60} 的空间表面积大2倍，样品质量多2.5倍。对于MAS条件下SPINOE的 ^{13}C 谱， C_{60} 在 144×10^{-6} 处 ^{13}C 信号增强约1.15倍；而在 C_{70} 里不同位置的自旋有不同的增强，其中在 147×10^{-6} 处C2+C3产生的 ^{13}C 信号增强最大，约为1.25倍，对于这个选择性增强的解释是 ^{129}Xe 原子可能最易接近这个位置，或者超极化的 ^{129}Xe 在这个位置上被吸附而产生更高的能量。

除了直接通过SPINOE的方法将超极化惰性气体的极化度转移到待增强核中，还可以结合像CP等方法进行间接转移。Pietraß等将超极化的 ^{129}Xe 通过SPINOE的方法转移到固体表面质子中，然后在Hartmann-Hahn匹配条件下，由传统固态CP的方法将质子极化度转移到 ^{29}Si 核自旋中，这种方法被成为SPINOE-CP^[20]。不同极化方向但极化度都为6%的 ^{129}Xe 气体输入到Aerosil300样品中，得到正负SPINOE增强倍数分别为3和6倍的质子信号。然后，用CP的方法将质子极化度转移到 ^{29}Si 中，分别得到正负增强倍数分别4和5倍的 ^{29}Si 的NMR信号。这种方法对于一些像 ^{13}C ， ^{77}Se ， ^{113}Cd 等低旋磁比并具有长的纵向弛豫时间的核来说是很有潜力的。最近Smith等对在MAS条件下CP和SPINOE增强作了比较^[21]。温度降低时，样品M-5硅石(M-5 silica, 表面积 $175\text{m}^2/\text{g}$)的CP和SPINOE信号增强倍数得到提高，但CP随温度降低变化的信号增强倍数比SPINOE更渐进、更小一些。SPINOE在180K温度以下时的信号增强倍数大于由CP产生的。然而，在低温范围，两种方法的信噪比增强的效果相当。随温度变化CP和SPINOE不同的增强倍数主要来源于它们不同的交叉弛豫率和 ^{129}Xe 在固体表面吸附的量，其中CP的交叉弛豫率大于SPINOE，因为CP依赖于与 $\gamma_I\gamma_S/\gamma^3$ 成正比的直接偶极耦合机制，而SPINOE则与和NOE相联系且与 $\gamma_I^2\gamma_S^2/\gamma^6$ 成正比的二阶核弛豫过程相

关。另一方面，固体表面吸附 ^{129}Xe 量的多少与温度有关，而与温度有关的相关时间 τ_c 对固体表面的动力学行为也有很大的影响。

4 超极化固体 ^{129}Xe 和固体之间的SPINOE

最近，我们实现超极化固体 ^{129}Xe 和固体之间的SPINOE实验¹⁾，说明除了在固体表面之外，在固体状态下， ^{129}Xe 和质子之间偶极相互作用，也能把超极化的 ^{129}Xe 极化度转移到质子中。将比热平衡极化度增强6000倍的 1.01×10^5 Pa下0.5 L超极化天然Xe气体与同样气压下1 L的 ^1HCl 气体混合，并输入到磁场强度为1.87 T的Bruker AC-80 NMR谱仪探头处，通过液氮吹出冷氮气将其迅速冻成固体。 ^1HCl 和Xe有几乎相同的熔点和沸点，因此在142 K温度下能确保它们都是固态。单次采样得到了比热平衡增强6倍的质子SPINOE信号。因为在固态条件下，快速运动极限不能满足，理论上将液态条件下的方程(1)扩展到固态条件下，并通过其方程的计算得到理论增强值为7.1倍，和实验值也吻合得比较好。因为现在基于液体NMR的量子计算向多位扩展遇到的最大的障碍就是初始极化度低、NMR信号灵敏度差，而DiVincenzo提出的固态量子计算方案被认为是最有前途的^[22]。我们的实验结果可以用于克服困难，向固态NMR量子计算迈进一步。

5 结束语

综上所述，超极化 ^{129}Xe 或者 ^3He 能够在气体、液体、超临界液体和固体状态下通过直接或间接的SPINOE效应增强液体、MRI、固体材料表面、固体中原子核自旋极化度，从而提高比热平衡时增强的NMR信号，其SPINOE增强倍数依赖于要增强核自旋的数密度，同时与超极化 ^{129}Xe 的密度和极化度成正比，与磁场强度成反比。在同一分子中，相同核不同位置的增强不同，提供了超极化 $^3\text{He}/^{129}\text{Xe}$ 与之相互作用强度的信息。这种方法不仅对于液体、固体、材料的研究已取得了成果，也对于医学、生物蛋白质、和其他分子等有着巨大潜在的研究前景^[23]。

1) Xin Zhou, et al. Enhancement of solid-state proton NMR via SPINOE with laser-polarized xenon. (In press)

参 考 文 献

- 1 Overhauser A. Paramagnetic relaxation in metals. *Phys Rev*, 1953, 89: 689
- 2 Solomon I. Relaxation processes in a system of two spins. *Phys Rev*, 1955, 99: 559
- 3 Walker T G, et al. Spin-exchange optical pumping of noble-gas nuclei. *Rev Mod Phys*, 1997, 69: 629
- 4 Happer W, et al. Polarization of the nuclear spins of noble-gas atoms by spin exchange with optically pumped alkali-metal atoms. *Phys Rev A*, 1984, 29: 3092
- 5 Zhou X, et al. Solid and liquid ^{129}Xe NMR signals enhanced by spin-exchange optical pumping under flow. *Acta Physica Sinica*, 2002, 51: 2221
- 6 Navon G, et al. Enhancement of solution NMR and MRI with laser-polarized xenon. *Science*, 1996, 271: 1848
- 7 Abragam A. *Principles of Nuclear Magnetism*. New York: Oxford University Press, 1961. 264~353
- 8 Song Y -Q. Spin polarization-induced nuclear overhauser effect: An application of spin-polarized xenon and helium. *Concepts Magn Reson*, 2000, 12: 6
- 9 Song Y -Q, et al. Selective enhancement of NMR signals for α -cyclodextrin with laser-polarized xenon. *Angew Chem Int Ed*, 1997, 36: 2368
- 10 Fitzgerald R J, et al. Cross-relaxation in laser-polarized liquid xenon. *Chem Phys Lett*, 1998, 284: 87
- 11 Cherubini A, et al. Hyperpolarising ^{13}C for NMR studies using laser-polarised ^{129}Xe : SPINOE vs thermal mixing. *Chem Phys Lett*, 2003, 371: 640
- 12 Verhulst A S, et al. Non-thermal nuclear magnetic resonance quantum computing using hyperpolarized xenon. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 2480
- 13 Haake M, et al. NMR of supercritical laser-polarized xenon. *Chem Phys Lett*, 1998, 292: 686
- 14 Leawoods J C, et al. Polarization transfer using hyperpolarized, supercritical xenon. *Chem Phys Lett*, 2000, 327: 359
- 15 Appelt S, et al. Proton magnetization enhancement of solvents with hyperpolarized xenon in very low-magnetic fields. *Chem Phys Lett*, 2001, 348: 263
- 16 Bartik K, et al. Probing molecular cavities in α -cyclodextrin solutions by xenon. *J Magn Reson B*, 1995, 109: 164
- 17 Rööm T, et al. Enhancement of surface NMR by laser-polarized noble gas. *Phys Rev B*, 1997, 55: 11604
- 18 Brunner E, et al. Surface NMR using laser-polarized ^{129}Xe under magic angle spinning conditions. *J Magn Reson*, 1998, 130: 145
- 19 Brunner E, et al. Enhancement of ^{13}C NMR signals in solid C_{60} and C_{70} using laser-polarized xenon. *Chem Phys Lett*, 1998, 290: 112
- 20 Pietraß T, et al. Surface selective $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CP NMR by NOE enhancement from laser polarized xenon. *J Magn Reson*, 1998, 133: 299
- 21 Smith J, et al. Investigating hyperpolarized ^{129}Xe and CPMAS for spin polarization transfer to surface nuclei: A model study. *J Magn Reson*, 2002, 159: 111
- 22 DiVincenzo D P. Quantum computation. *Science*, 1995, 270: 255
- 23 Cherubini A, et al. Hyperpolarised xenon in biology. *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc*, 2003, 42: 1