

诺贝尔奖 讲演全集

福建人民出版社





NOBEL

诺贝尔奖讲演全集

化学卷

IV

福建人民出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

诺贝尔奖讲演全集. 化学卷Ⅳ / 《诺贝尔奖讲演全集》编译委员会编译. —福州: 福建人民出版社, 2004. 5

ISBN 7-211-04419-5

I. 诺… II. 诺… III. ①诺贝尔奖金—科学家—演讲—文集②化学—文集 IV. Z4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 038545 号

诺贝尔奖讲演全集

NUOBEIER JIANG JIANGYAN QUANJI

化学卷Ⅳ

《诺贝尔奖讲演全集》编译委员会编译

*

福建人民出版社出版发行

(福州市东水路 76 号 邮编: 350001)

福建新华印刷厂印刷

(福州市福新中路 42 号 邮编: 350011)

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 26 印张 5 插页 626 千字

2004 年 5 月第 1 版

2004 年 5 月第 1 次印刷

ISBN 7-211-04419-5
G·2813 特精装定价: 71.80 元

本书如有印装质量问题, 影响阅读, 请直接向承印厂调换。

目 录

1991 年	理查德·R·恩斯特	1
1992 年	鲁道夫·马库斯	65
1993 年	卡里·B·穆利斯 迈克尔·史密斯	101
1994 年	乔治·安德鲁·欧拉	151
1995 年	保罗·克鲁岑 马里奥·莫利纳 F·舍伍德·罗兰	197
1996 年	小罗伯特·F·柯尔 哈罗德·W·克罗托 理查得·E·斯莫利	317
1997 年	保罗·D·玻耶 约翰·E·沃克 詹斯·C·斯库	427
1998 年	沃特·科恩 约翰·A·玻普	527
1999 年	阿迈德·兹维勒	587
2000 年	艾伦·黑格 艾伦·麦克迪尔德 白川英树	725
后记		827

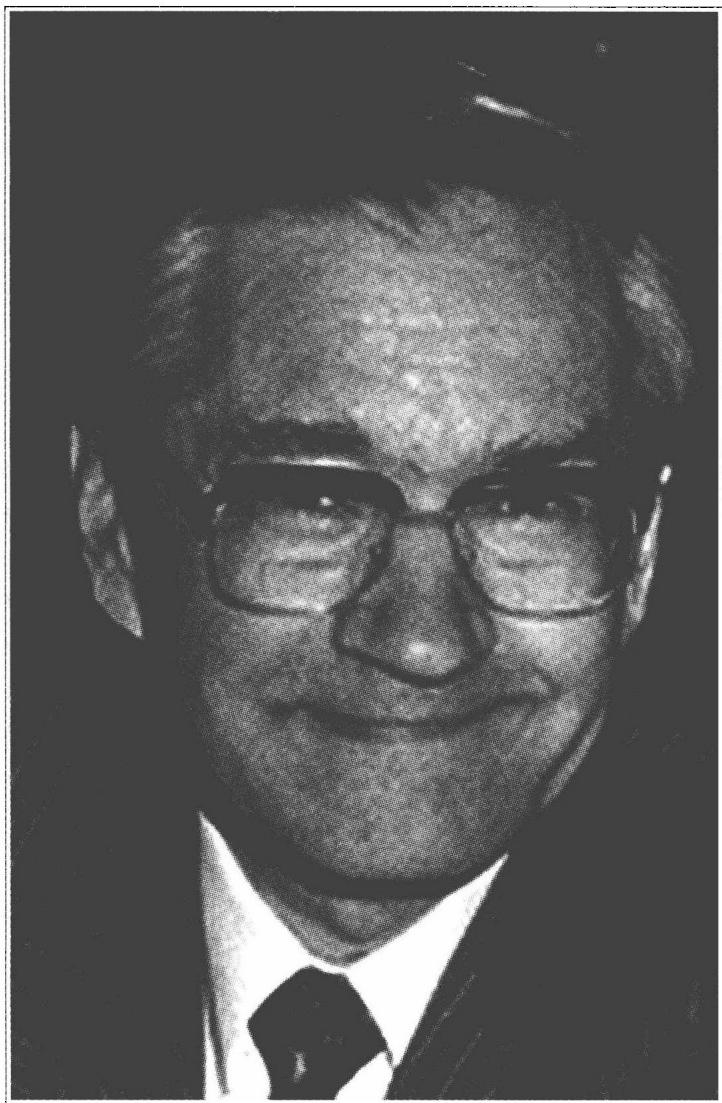


1991



理查德·R·恩斯特
(RICHARD R. ERNST)

因对高分辨核磁共振波谱的方法学研究的
突出贡献而获奖。



理查德·R·恩斯特
(RICHARD R. ERNST)

传 略

理查德·R·恩斯特 瑞士核磁共振波谱学家，1933年8月14日出生于瑞士的温特图尔。

理查德·R·恩斯特 1953年考入著名的苏黎世瑞士联邦高等工业学校(ETH)主修化学，1956年毕业获学士学位，1958~1962年间继续深造，在该校物理化学研究所汉斯·普里马斯教授指导下完成博士学位论文，1963~1966年受雇于美国加利福尼亚州瓦里安公司任研究员，与安德森一起研制出傅立叶变换核磁共振波谱仪，1968年回国，在母校领导一个科研小组从事核磁共振和电子自旋共振方法学的研究，先后担任讲师、教授、研究理事会主席。1975年，恩斯特和他的同事们发明了二维核磁共振技术，此后，他和他的科研组在发展二维和多维核磁共振技术方面做了大量工作，在核磁共振成像领域也做出了重要贡献。目前，恩斯特是欧洲科学院院士、美国科学院院士和印度科学院院士。他的主要著作有《一二维核磁共振基本原理》、《二维核磁共振光谱法：研究分子结构和分子动力学的一种有效工具》。

(李华民编译)

颁奖词（瑞典皇家科学院弗森教授致词）

1991 年的诺贝尔化学奖将要授予一个重要的光谱学领域——核磁共振光谱领域的方法学发展方面，科学家们在提及这个方法时通常用缩写“NMR”。毫无疑问，在现代的化学领域，它是一个很重要的光谱工具。NMR 用于详细研究溶液中大小分子的结构，提供独特的关于分子的运动和相互之间作用方式的信息。

“方法学发展”这个词，即指新的理论、实验工具的出现或对旧理论或实验工具的实质性改进；它在科学发展方面，具有深远价值。从化学史或整个科学史的发展来看，方法学发展在科学的进步中曾起到巨大的，有时甚至是惊人的影响。例如：显微镜的发明，从开始的放大镜发展到由两个以上玻璃透镜组成的装置，这个装置能够使人们前所未有地清晰地观察到一个崭新的微观世界。微小的昆虫的组织能被详细、清楚地观察到，能够看到所有活组织的细胞结构，甚至能看到微生物，例如，酵母、细胞、细菌等。从而开辟了一个新的科学领域——微生物学，同时，对于疾病的起因以及怎样治愈和预防疾病有了一个合理的解释。这个例子说明了“方法学发展在科学中的重要性”。

今年的诺贝尔化学奖的折桂者在方法学发展中是一个重要人物，在早年的科学生涯中，他把傅立叶（Fourier）变换和脉冲技术引入 NMR 光谱学领域，从而十倍甚至百倍地提高了这一技术的灵敏度。我敢肯定，你们中大多数人在摇头，傅立叶变换和脉冲技术，那是什么东西？现在让我们用类比来试着说明。首先，请记住，光谱同含有某些化合物的一个样品中探测到的信号有密切

关系。假如，你有兴趣弄清怎样调钢琴，通常的老办法是：敲击每一个键并记录其频率——这正如你感兴趣的样品中发出的信号。现在，一架现代钢琴通常有 88 个键。如果依次敲击，肯定要花费一定的时间。假如用了 10 分钟，也就是 600 秒。现在有一个更快的方法能得到同样的结果，伸出你的双臂一次敲击所有的键，像这样提供声音效果。你现在进行了一个脉冲实验，结果听起来很糟。但是，请记住，在响应中包含了所有的音调，怎样才能从这一团嘈杂中分离出每一个音调呢？你可用一个数学分析方法来进行。这个方法你可能已经猜到了，是傅立叶变换。一台现代的快速的计算机能在不到 1 秒钟的时间内完成这种分析，并从计算机中输出分离了的单音提供新的音响效果——一系列的单音。因此，用一个新的方法即傅立叶变换法检查钢琴的音调只用了 6 秒而不是 600 秒。因此，在时间上这是实质性的改进。这听起来似乎意义不大。请先别着急，即使用旧方法调一架钢琴的时间，你用新方法可调 100 架钢琴，那又怎么样呢？但是，这被节省下来的时间可用于别的方面，如提高灵敏度。下面继续我们的类比。假如，你遇到一架钢琴，从它弦上发出的声音几乎被房间的背景噪声淹没得听不见了，你可以每隔 6 秒钟敲击这架钢琴的键 100 次，并累加这个结果，来增强对这些微弱信号的探测，用科学家们的术语来说：这将能十倍地增加信噪比。

1970 年前后，当傅立叶变换的 NMR 被引入时，它对 NMR 技术在化学中的应用产生了巨大的影响。现在，这项技术使研究来自少量物质的非常微弱的信号或具有磁核而自然界中含量极少的重要元素如 ^{13}C 和 ^{15}N 成为可能。迄今为止，NMR 技术的惟一致命缺陷是较低的灵敏度，但现在，这一缺陷已被大大优化了。

在 NMR 领域中（今年的化学奖折桂者起着重要的作用），一个新的革命性的发展是：引入双频、三频、多频维的检测。化学

家们用变化的脉宽和脉冲间隙来敲击化学这架钢琴，这就使他们很容易地从 NMR 光谱中得到很多感兴趣的参数。即使是一幅混乱的毫无破译希望的光谱也能被展开，并因此而简化分析——就像二维地图总是比仅有一个轮廓图要好是一样的道理。二维的 NMR 能使我们了解到：分子中哪些特殊原子是由化学键连接在一起的，哪些原子在空间彼此离得近，哪些原子参加了化学置换反应以及更多的信息。一个全新的实验领域的扩大已经成为可能。并且，多维的 NMR 已经显著地增加了在化学上的应用范围。在结构生物学中 NMR 有其重要的应用，并已经成为其研究工作的先决条件或前提，正像过去 10 年所发生的那样。

恩斯特教授：

在过去的 20 年中，您在 NMR 光谱领域中的几个最重要的方法学发展方面起着重要作用，这些进展持续、深远地影响着现代化学研究。您以一种极巧妙的方式将极优秀的实验技能同非凡的理论洞察力结合在一起。在公认您对化学和整个自然科学卓越贡献的同时，瑞典皇家科学院决定将今年的诺贝尔化学奖授予您。

恩斯特教授，我代表瑞典皇家科学院向您表示最热烈的祝贺。现在，我请您从国王陛下手中接受您荣获的诺贝尔奖。

（李新新译 李华民校）

核磁共振傅立叶变换光谱学

核自旋世界无论对理论物理学家还是对实验物理学家而言都是一个真正的天堂。它提供了许多简单的实验体系来说明一些基本概念。例如量子力学、量子统计学及大量已出现的类似于书本上的例子。另外，核自旋体系操作的简便性注定使它们能证明新的实验性概念。的确，连续光谱学的通用程序在核磁共振方面已有了很大的进展，并且也广泛应用于其他领域的许多方面。

有关核磁共振的几个关键性实验都被授予了诺贝尔物理学奖。从 1949 年雷比 (Isidor I. Rabi)^[1~3] 的著名的分子束实验获奖开始，接着 1952 年珀塞尔 (Edward M. Purcell)^[4] 和布洛克 (Felix Bloch)^[5~6] 的经典 NMR 实验得奖，到 1966 年诺贝尔奖获得者凯斯特勒 (Alfred Kastler)^[7] 的光学测试体系，一些后继物理学诺贝尔奖获得者的论文在许多方面都是与磁共振有联系的：维里克 (John H. Van Vleck) 发展了抗磁性、顺磁性理论，并把矩阵方法引入到 NMR 中；布洛姆伯吉 (Nicolaas Bloembergen) 对早期的弛豫理论及测量方面起到巨大的推动作用；米勒 (Karl Alex Müller) 对电子顺磁共振也做出了卓越贡献；拉姆齐 (Norman F. Ramsey) 发展了化学位移和 J 耦合的基础理论；德里梅尔特 (Hans

G. Dehmelt) 发展了纯核四级共振。

NMR 不仅对物理学家而言具有迷人的魅力,越来越多的化学家、生物学家和医学家也都发现了 NMR 的优点:不仅概念完美而且有独特的用途。本文介绍了大量的磁共振工具发明以增强 NMR 在各种应用中的能力^[8~15]。这篇诺贝尔奖演讲对 NMR 工具制造商的工作情况作了一个简单的回顾。

核自旋体系具有的独特性质注定使它们可进行下列分子研究:

(i) 自然界存在的核敏感元件都分布得非常好,直径大约 10^{-15}m 左右,并且能够提供它们的邻近区域的情况。因此它可非常详细地探测分子和物质。

(ii) 敏感元件与环境的相互作用能是非常小的,与 30mK 时的热能相比低 0.2J/mol。分子性质的监测实际上是不受干扰的。并且,这种相互作用对该区域的环境是高度灵敏的。

(iii) 几何信息可从核对之间的相互作用中获得,在磁偶极作用提供距离信息的同时,标量 J 耦合作用可以预测二面键角。

乍看起来也许很令人惊奇,用波长 $\lambda=1$ 米的辐射频率竟能够精确测定核间距,就像它应用于散射实验或一个显微镜,根据线性动量 $p=2\pi\hbar/\lambda$ 看,这似乎违背了量子力学的不确定原理 $\sigma_q \cdot \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$ 。磁共振中的几何信息在自旋哈密顿体系中的密码化是非常重要的。 $\mathcal{H}=\mathcal{H}(q_1, q_2, \dots, q_k)$, 这里 q_k 是核坐标,因此一个精确的几何测量归结为一个精确的能量测定,并且想要多精确就可做到多精确。所提供的观察时间可根据 $\sigma_E \cdot t \geq \frac{\hbar}{2}$ 来调整,在实践中 t 的极限取决于弛豫过程能量本征态的有限寿命期。因此, NMR 的测定的准确性不受波长的限制,而是由弛豫过程的有限寿命期决定。

一个核自旋哈密顿体系的信息内容和一个大分子的相关弛豫超级算符，例如蛋白质，是巨大的。对一个分子上千次的自旋化学位移频率可测定到 16 到 18 个比特单位，成千上万个质子对的核间距也可被准确测定到大约 $0.1 \text{ \AA}$ 。一个分子内的几百个二面角也可以在不准确度小于 10° 的条件下被测定。

核自旋作用的不足之处，在目前还被视为优点，在另一方面却引起了严重检测问题，需要大量的自旋去消除因噪声产生的弱信号。用现代尖端领域的 NMR 分光仪在最适宜条件下，用一个小时去检测一个信号需要一种自旋 $10^{14} \sim 10^{15}$ 次，低信噪比是 NMR 应用中的致命弱点，任何技术方法的提高都会极大地拓展 NMR 应用的能力范围。这清楚地表明在过去的 30 年里要推进 NMR 作为分子结构检测的有效工具，有两个目标须达到：

(i) 较适宜的信噪比。

(ii) 完善有关处理大量固有分子信息的程序。

一维傅立叶变换光谱学

1964 年傅立叶变换光谱的概念对提高 NMR 的信噪比起来了巨大的推动作用。基本理论及平行数据的获得引起的多重优点已经在 1891 年被米切尔森 (Michelson) 引用到光谱学中^[16]，并在 1951 年由费尔盖特 (Fellgett) 进行了明确的公式化^[17]。然而适用于光学的立体干涉仪对 NMR 是不适用的，因为有一定分辨率的干涉仪至少需要 $3 \times 10^8 \text{ m}$ 的路径。

在瓦里安协会工作的安德森 (Weston A. Anderson) 在 20 世纪 60 年代初用量子力学多频发生器进行实验，设想中的“命运之轮”能与 N 频率的自旋体系同步运转，以便缩短在 N 因素下的实验进行时间，同时记录在自旋中 N 光谱要素的反映情况^[18]。我们

很快发现一个商业性的成功需要很多优良的解决方案。

我们在考虑了能产生一个同时全范围辐射的宽带源的许多可能性的情况下，提出了以下 4 种方案：(i) 高频脉冲激发，(ii) 随机的无规则噪声激发，(iii) 快速扫描激发，(iv) 计算机合成多频波形激发。对每一种方案而言，需要不同类型的数据处理来导出需要的 NMR 谱。

高频脉冲激发的方法是 1964 年由安德森建议作者在一个细节性实验研究中应用的^[19~21]。此实验如图 1 所示，让样品在静态磁场内沿着 z 轴极化，沿着 y 轴进行高频脉冲，这使所有自旋 I_k 的磁化矢量 M_k 以 $\frac{\pi}{2}$ 的速度旋转进入一个定向垂直的静电场：

$$M_{KZ} \xrightarrow{\left(\frac{\pi}{2}\right)_y} M_{KY}. \quad (1)$$

用一个简便的箭头符号标记²³代理算符，在箭头上方有一个 $\left(\frac{\pi}{2}\right)_y$ 的旋转，紧接着 FID（自由核感应衰减）构成这个体系所有本征态的叠加，检测算符 D 是用来探测信号，这种信号经过傅立叶变换后可区分不同波谱的贡献。图 1 涉及一个傅立叶变换光谱的早期实验，用加入 500FID 的 7-乙氧基-4-甲基香豆素作样品，经过傅立叶变换后可产生如图所示的 FT 光谱^[22]。在总时间同样为 500 秒的情况下记录缓慢通过的连续波长的光谱，也如图 1 所示，来进行信噪比的比较。

为了满足更多的数学爱好者，这个实验还可在预备超级算符 $\hat{P} = \exp\left\{-i\hat{F}_y \frac{\pi}{2}\right\}$ 条件下，用演变的密度算符 $\sigma(t)$ 和演变的超级算符 $\hat{E}(t) = \exp\{-i\hat{\mathcal{H}}t - \hat{\Gamma}_y t\}$ 来表示。超级算符 $\hat{F}_y$ 定义为 $\hat{F}_y A = [F_y, A]$ ，且 $F_y = \sum_k I_{ky}$ ，这里 I_{ky} 指自旋的复合角动量算符， $\hat{\mathcal{H}}$ 是哈密顿对易超级算符， $\hat{\mathcal{H}}A = (\mathcal{H}, A)$ ， $\hat{\Gamma}$ 是弛豫超级算符，检

测算符 D 的期望值 $\langle D \rangle(t)$ 表示如下：

$$\langle D \rangle(t) = \text{Tr} \{ D \hat{E}(t) \hat{P} \sigma_0 \}, \quad (2)$$

σ_0 表示自旋体系的热力学平衡密度算符。

实验时间的缩减是由光谱元素的数量 N 决定的，例如，光谱图上有意义点的数目，可粗略地由 $N = F/\Delta f$ 推出，这里 F 表示总的谱宽度， Δf 表示典型信号线的宽度。每单位时间 $\sqrt{N}$ 信噪比的相应增长，可通过加入相应数目的 FID 经过反复脉冲实验得到的信号来获取。信噪比的调整可从图 1 上鉴别出。

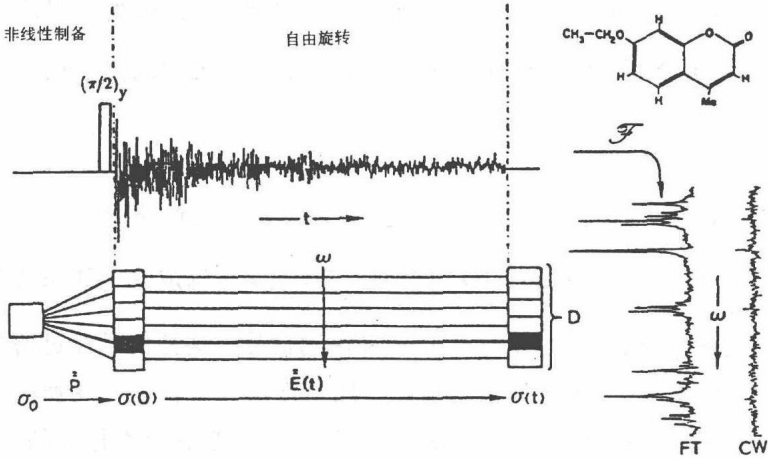


图 1 脉冲傅立叶变换光谱的图解通过 7-乙氧基-4-甲基香豆素的 60MHz 质子共振的实例表示如上图。由旋转超级算符 $\hat{P}$ 来表示的第一个 $\left(\frac{\pi}{2}\right)_y$ 射频脉冲是由平衡态 σ_0 的横向磁化强度 $\sigma(0)$ 激发的。在演变超级算符 $\hat{E}(t)$ 下所有平行相干效应的自由旋转产生终态 $\sigma(t)$ 。用检测算符 D 检测产生图示的 FID (500 次扫描结果)，FID 经过傅立叶变换产生 FT 光谱。为便于比较，记录了一个连续波长的光谱 CW 列于图中。

长时间以来人们都知道,线性体系的频率响应函数(光谱)是脉冲反应的傅立叶变换(自由核感应衰减)。1822 年傅立叶(Jean Baptiste Joseph Fourier)在研究固体受热状态时已注意到这种现象^[24]。洛厄(Lowe)和诺伯格(Norberg)在 1957 年证明这种关系也适用于自旋体系,尽管自旋体系具有很强的非线性感应性质^[25]。

20 世纪 40 年代维纳(Norbert Wiener)^[26]在白噪声下对未知体系进行了随机实验,也就是说,输出噪声的颜色携带着有所研究体系的光谱信息。瓦里恩(Russel H. Vavian)^[27]和普里马斯(Hans Primas)^[28~29]分别独立地在宽带实验和宽带去耦中把无规则噪声激发首次引用到 NMR 中。首次成功地运用无规则噪声辐射实验,发现引起不同核的“噪声去耦”^[30~31],这一方法的证实对¹³C 共振在化学中的成功应用起到了关键性作用。

1971 年凯塞(Reinhold Kaiser)^[32]和作者^[33]本人都分别证明,在宽带辐射条件下,随机共振可作为改进 NMR 信噪比的一种途径。这里,输入噪声 $n_i(t)$ 和输出噪声 $n_o(t)$ 对脉冲傅立叶变换光谱的 FID 而言,计算交叉相关作用的公式是相同的:

$$C_1(\tau) = \overline{n_o(t)n_i(t-\tau)}. \quad (3)$$

图 2 列举了 2,4-二氟甲苯中氟的共振图,一个长度为 1023 的带有一个最大白色光谱的二元伪随机频率是用于激发的,它的有利之处在于可预测光谱的性质和具有恒定的辐射频率能。低峰值对电子设备的要求也不太严格;不足之处是同时辐射和测试会导致线增宽效应,而在脉冲傅立叶变换光谱中由于微扰与测试在时间上是分别进行的,所以不会出现这种情况。利用真正无规则噪声的一个更不利的方面是响应的概率性质需有广泛平均值以获得稳定的平均值。较高级的相应作用公式如

$$c_3(\tau_1, \tau_2, \tau_3) = \overline{n_o(t)n_i(t-\tau_1)n_i(t-\tau_2)n_i(t-\tau_3)} \quad (4)$$

仍允许描绘研究体系的非线性变换性质^[26]。布卢米切(Blümich)