

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B65D 25/14

B32B 27/06 F17C 3/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96195880.4

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1149165C

[22] 申请日 1996.6.7 [21] 申请号 96195880.4

[30] 优先权

[32] 1995.6.7 [33] US [31] 08/478,276

[86] 国际申请 PCT/US1996/009402 1996.6.7

[87] 国际公布 WO96/039912 英 1996.12.19

[85] 进入国家阶段日期 1998.1.25

[71] 专利权人 普林斯顿大学托管委员会

地址 美国新泽西州邮箱 36 号

[72] 发明人 B·德里海斯 W·哈珀

小 G·D·凯茨

审查员 高静微

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

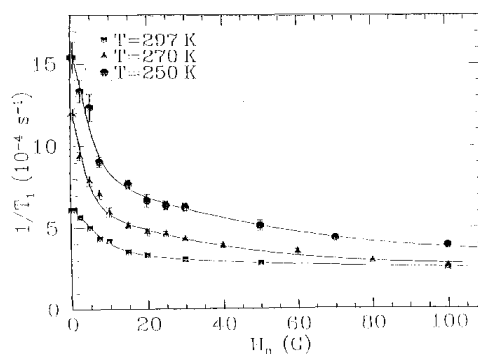
代理人 魏金玺 杨九昌

权利要求书 5 页 说明书 19 页 附图 4 页

[54] 发明名称 用于超极化稀有气体生产的涂层

[57] 摘要

本发明涉及一种用聚合物涂敷的表面抑制超极化的稀有气体最优选为¹²⁹Xe 的表面诱导核自旋衰减和表面捕集的方法, 本方法包括抑制稀有气体同涂敷于装置表面上与稀有气体相接触的聚合物涂层之间的反应量。 优选的方法包括用具有非零核自旋的取代物来替代聚合物中至少某些质子和/或减低聚合物渗透性来抑制稀有气体的核自旋衰减。 一种优选的非零自旋的取代物是氘。 一种减低渗透性的优选改性措施包括将如卤素最优选的是氟引入聚合物中。 本方法还提供其表面已用能抑制稀有气体捕集和核自旋衰减的聚合物涂敷过的容器。 而且, 本发明提供了用于增强超极化稀有气的生产和贮存的方法, 是通过减少核自旋的衰减和限制稀有气体在盛装它的装置的聚合物涂层中的捕集。



1. 一种抑制超极化稀有气体的核自旋衰减的方法，该方法包括：
用一种聚合物涂敷一种表面，该聚合物为用氟化作用改性，从而抑制了该超极化稀有气体与该表面的去极化相互反应。

5 2. 一种抑制超极化稀有气体的核自旋衰减的方法，该方法包括：
用一种聚合物涂敷一种表面，该聚合物为通过用一种选出的取代基来取代它的至少一种质子，从而当改性的聚合物涂层被施用于该表面时，相对于未改性型的聚合物和/或相对于未涂敷的表面来说，具有减低了对超极化的稀有气体的渗透性。

10 3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述的改性的聚合物包括氟化的含硅聚合物。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述的含硅聚合物包括氟化的聚硅氧烷、氟化的硅烷聚合物或它们的组合。

15 5. 权利要求 4 的方法，其中所述的含硅聚合物包括氟化的二氯二甲基硅氧烷。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述的改性的聚合物包括氟化的炔聚合物。

7. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述的改性的聚合物包括交联的聚合物。

20 8. 权利要求 7 的方法，其中所述的改性的聚合物包括一种交联的聚硅氧烷。

9. 权利要求 2 的方法，其中所述的改性的聚合物包括被改性至包括一种相对于氦和/或氙来说具有降低了渗透性的取代基的一种聚合物。

25 10. 权利要求 9 的方法，其中所述的改性的聚合物包括一种氟化炔聚合物或含硅聚合物。

11. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述的方法包括抑制超极化的¹²⁹Xe 与所述表面的去极化相互反应。

30 12. 一种对稀有气体进行超极化的方法，该方法包括在一个容器中进行超极化一种稀有气体，该容器具有已经改性而呈现减低了与所述稀有气体的去极化相互反应的表面，其中所述的表面是用一种聚合物涂敷的，该聚合物由氟化作用而被改性。

13. 一种对稀有气体进行超极化的方法，该方法包括在一个容器中

进行超极化一种稀有气体，该容器具有已经改性而呈现减低了与所述稀有气体的去极化相互反应的表面，其中所述的表面是用一种聚合物涂敷的，该聚合物被用一种选出的取代基取代它的至少一种质子而改性至在该聚合物被施用于该表面时，对超极化的稀有气体具有减低了的渗透性。

14. 权利要求 12 或 13 的方法，其中所述改性的聚合物包括一种含氟化的硅的聚合物。

15. 权利要求 14 的方法，其中所述的含硅聚合物包括氟化的聚硅氧烷、氟化的硅烷聚合物或它们的组合。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述的含硅聚合物包括氟化的二氯二甲基硅氧烷。

17. 权利要求 12 或 13 的方法，其中所述的改性的聚合物包括一种氟化的烃聚合物。

18. 权利要求 12 或 13 的方法，其中所述的改性的聚合物包括一种交联的聚合物。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述的改性的聚合物包括交联的聚硅氧烷。

20. 权利要求 12 的方法，其中所述的改性的聚合物包括一种被改性而包含减低了渗透性的取代基的聚合物。

21. 权利要求 20 的方法，其中所述的改性的聚合物包括氟化的烃聚合物或含硅的聚合物。

22. 权利要求 12 或 13 的方法，其中所述的方法包括在容器中进行超极化 ^{129}Xe ，该容器的表面已经被改性而表现出减低与所述 ^{129}Xe 的去极化反应。

23. 一种减低容器表面的稀有气体去极化能力的方法，该方法包括用一种聚合物涂敷适于盛装一种超极化稀有气体的容器表面，该聚合物被氟化作用而改性，从而提供了具有减低去极化所述稀有气体的能力的表面。

24. 一种减低容器表面的稀有气体去极化能力的方法，该方法包括用一种聚合物涂敷适于盛装稀有气体的容器表面，该聚合物被用一种选出的取代基取代它的至少一个质子而改性至当施用该聚合物至该表面时对超极化的稀有气体具有减低了的渗透性，从而提供了具有减低去极

化所述稀有气体的能力的表面。

25. 权利要求 23 或 24 的方法, 其中所述的改性的聚合物是不含有能与所述稀有气体产生去极化相互反应的质子的。

5 26. 权利要求 25 的方法, 其中所述的改性的聚合物包括氟化的含硅聚合物。

27. 权利要求 26 的方法, 其中所述的含硅聚合物包括氟化的聚硅氧烷、氟化的硅烷聚合物, 或它们的组合。

28. 权利要求 26 的方法, 其中所述的含硅聚合物包括氟化的二氯二甲基硅氧烷。

10 29. 权利要求 23 或 24 的方法, 其中所述的改性的聚合物包括氟化的烃聚合物。

30. 权利要求 23 或 24 的方法, 其中所述的改性的聚合物包括一种交联的聚合物。

15 31. 权利要求 30 的方法, 其中所述的改性的聚合物包括交联的聚硅氧烷。

32. 权利要求 23 的方法, 其中所述的改性的聚合物包括被改性, 以包含减低了渗透性的取代基的聚合物。

33. 权利要求 29 的方法, 其中所述的改性的聚合物包括氟化的烃聚合物或含硅的聚合物。

20 34. 权利要求 23 或 24 的方法, 其中所述的方法包括涂敷容器的表面和在该容器中保持一定量的极化的 ^{129}Xe 。

35. 权利要求 23 或 24 的方法, 其中所述的容器包括适用于所述稀有气体超极化作用的池。

25 36. 权利要求 23 或 24 的方法, 其中所述的容器包括适于超极化稀有气体贮存的贮存库。

37. 一种具有减低稀有气体去极化作用能力的容器, 该容器已通过下述方法改性, 该方法包括:

用一种聚合物涂敷适合于盛装超极化稀有气体的容器表面, 该聚合物被氟化作用改性从而提供了具有减低去极化所述稀有气体能力的该表面。

30 38. 一种具有减低稀有气体去极化作用能力的容器, 该容器已通过下述方法改性, 该方法包括:

用一种聚合物涂敷适合于盛装超极化的稀有气体的容器表面, 该聚合物

被用一种选出的取代基取代它的至少一种质子而改性至当该聚合物施用于该表面时对超极化的稀有气体具有减低了渗透性，从而提供了具有减低去极化的所述稀有气体能力的该表面。

5 39. 权利要求 37 或 38 的容器，其中所述的容器包括适用于一种稀有气体超极化作用的池。

40. 权利要求 39 的容器，其中所述的容器包括适用于贮存稀有气体的贮存库。

41. 权利要求 37 或 38 的容器，其中所述的聚合物不含有能与稀有气体产生去极化的相互反应的质子。

10 42. 权利要求 37 或 38 的容器，其中所述的改性的聚合物包括氟化的含硅聚合物。

43. 权利要求 42 的容器，其中所述的含硅聚合物包括氟化的聚硅氧烷、氟化的硅烷聚合物或它们的组合。

15 44. 权利要求 42 的容器，其中所述的含硅聚合物包括氟化的二氯二甲基硅氧烷。

45. 权利要求 37 或 38 的容器，其中所述的改性的聚合物包括氟化的烃聚合物。

46. 权利要求 37 或 38 的容器，其中所述的改性的聚合物包括一种交联的聚合物。

20 47. 权利要求 46 的容器，其中所述的改性的聚合物包括交联的聚硅氧烷。

48. 权利要求 37 的容器，其中所述的改性的聚合物包括被改性以包含减低渗透性的取代基的聚合物。

25 49. 权利要求 38 的容器，其中所述的改性的烃聚合物包括氟化的烃聚合物或含硅的聚合物。

50. 一种对稀有气体进行超极化的方法，该方法包括在一个适合于稀有气体超极化作用的池中对稀有气体进行超极化，其中用一种聚合物涂敷该池的内部表面，该聚合物是通过氟化作用而被改性。

30 51. 一种对稀有气体进行超极化的方法，该方法包括在一个适合于稀有气体超极化作用的池中对稀有气体进行超极化，其中用一种聚合物涂敷该池的内部表面，该聚合物是通过被一种选出的取代基取代它的至少一种质子，而改性至当将该聚合物施用该表面时对超极化稀有气体具

有减低了的渗透性。

52. 一种贮存超极化稀有气体的方法，该方法包括在一个适用于贮存稀有气体的贮存库中贮存超极化稀有气体，其中该贮存库的内部表面被一种聚合物涂敷，该聚合物是被氙化作用改性的，从而抑制了该超极化的稀有气体在该贮存库中的去极化作用。

53. 一种贮存超极化稀有气体的方法，该方法包括在一个适用于贮存稀有气体的贮存库中贮存超极化稀有气体，其中该贮存库的内部表面被一种聚合物涂敷，该聚合物是被一种取代基取代它的至少一种质子，而改性至当施用该聚合物于该表面时，对该超极化的稀有气体具有减低了的渗透性，从而抑制了该超极化的稀有气体在该贮存库中的去极化作用。

用于超极化稀有气体生产的涂层

本发明是在空军科学研究所授予的许可号F49620-92-J-0211和陆军
5 研究局授予的许可号DAAH04-94-G-0204下，政府支持开展的。政府在本发明中有一定的权利。

发明背景

本发明涉及抑制超极化稀有气体（hyperpolarized noble gas）核自旋衰减（nuclear spin relaxation）的方法。具体讲，本发明涉及用聚合物的涂层表面来抑制超极化的 ^{129}Xe 的去极化反应的方法。
10

过去几年，通过自旋交换光学泵激（参考文献1-2）极化的稀有气体，尤其是 ^3He 和 ^{129}Xe 的应用领域已有快速增长。最近，激光极化的 ^{129}Xe 增强的NMR信号已可能制成第一台气体的高速生物磁共振成像仪（MRI）（文献3），从而打开了研究的许多新途径，激光极化的 ^{129}Xe 要比热极化的 ^{129}Xe 得到的信号约高五个数量级。历史上，极化的 ^{129}Xe 已被用于基础对称性研究（参考文献4），固体的核自旋衰减研究（参考文献5），高分辨率核磁共振光谱学（NMR）（参考文献6），和对其它晶核交叉极化（参考文献5, 7, 8）等。极化的 ^3He 是一种重要的核靶（参考文献9-12），并已认为也是用于气相MRI
15 一种优异的核（参考文献13）。

所有这些应用都需要稀有气体核的高度非平衡极化作用是长寿命的，即极化作用衰减到热平衡水平必须很慢。但是，极化的稀有气体核与表面之间反应可导致快速衰减，通常不希望造成衰减时间 T_1 太短。因此认识这些机理并发明抑制衰减的研究方法对于使用极化稀有气体的各种各样实验研究的继续进步是十分重要的。
25

Bouchiat和Brossel发现了超极化的铷在玻璃共振池壁上石蜡涂层的衰减作用（参考文献14）。这种衰减作用是由于铷吸附在涂层上导致了铷原子的电子自旋和涂层中质子的核自旋之间的偶极子-偶极子反应等去极化反应。这篇论文报告了用 $(\text{CD}_2)_n$ 石蜡（即氘化石蜡）代替
30 $(\text{CH}_2)_n$ 石蜡，即氘化该石蜡以减少这种相互反应。然而，Bouchiat和Brossel并没有外推这项发现和推断有关其它元素与石蜡的潜在相互反应。这篇论文，没有提出任何其它聚合物材料是否对铷有去极化作用。

Zeng及其同事采用聚硅氧烷涂层剂以减低 ^{129}Xe 表面衰减方面取得了很大成绩(参考文献15)。目前采用这种涂层大致可达到衰减时间 T_1 为20分钟,尽管这样的衰减时间还仍比在标准温度和压力下气体的 ^{129}Xe 最终可能值短约2个数量级。一般认为不能进一步改进核自旋长寿命是由于在涂后组合物中存在顺磁性的杂质。但是通过除掉这种杂质以减低衰减的努力并未取得很大成功。因此,更好地了解 ^{129}Xe 表面相互反应显然十分必要。

因此,有必要通过在超极化作用体系中减低惰性气体与表面的去极化反应的增加惰性气体超极化过程的产量。

10 也有必要通过减低稀有气体和它的物理环境条件之间的对抗去极化反应来增加在稀有气中超极化作用的总量。

而且,有必要通过减低稀有气体与盛装该气的容器的去极化反应来延长超极化稀有气体的贮存期。

此外,有必要通过减少稀有气体与用于运送超极化气的物理体系的物理相互反应量来提高磁共振成像方法的效率,该方法中需要使用超极化的稀有气体核。

发明概述

20 本发明,通过提供一种减低超极化稀有气体核与能吸附和捕集该气体核的表面之间去极化反应的方法来对已有技术的不足之处提出建议。

25 本发明提供了一种减低稀有气体核优选的为 ^{129}Xe 核与该气体相接触的表面吸附和捕集的去极化作用的方法。在一个优选的实施例中,本发明包括用一种能抑制核自旋衰减的改性聚合物涂敷表面。优选的改性聚合物是一种已通过氟化作用改性的聚合物,即至少某些质子由氟核取代的聚合物。另一种方案是,或者与氟化作用相结合,将聚合物进一步改性以减低它的渗透性,这包括聚合物交联以及卤化作用,优选的为氟化作用改性。

30 因此,在一个实施方案中,本发明提供了一种抑制超极化的稀有气体的核自旋衰减的方法,它包括:抑制超极化稀有气与表面的去极化反应。在这一实施方案中,该方法包括用一种能减低与上述稀有气体产生去极化反应的聚合物来涂敷该表面。优选的是该涂层对稀有气具有减低捕集或吸附作用、或者具有限制聚合物与稀有气体核之间偶极子-偶

极子相互反应。

按本发明所用的聚合物涂层优选的包括一种改性的含硅聚合物，或一种改性的烃类聚合物。改性聚合物优选的是经氟化的、经改性减低对稀有气的渗透性，或用这两种方法相组合进行改性。

- 5 优选的改性含硅聚合物，包括氟化的聚硅氧烷，氟化的硅烷聚合物和它们的组合。最优选的改性含硅聚合物是氟化的二氟（二甲基硅氧烷）。另外优选的硅氧烷包括交联的硅氧烷，它具有降低渗透性作用。这些聚合物也可以经氟化以使去极化能力进一步降低。

- 10 按本发明所用的优选改性烃类聚合物包括氟化的烃聚合物和具有改性稀有气体渗透性的烃聚合物。改性的烃聚合物选自改性的石蜡、改性的聚烯烃均聚物或共聚物和它们的组合，只要上述聚合物可用作表面涂层。按本发明所用的烃聚合物也可以是交联的聚合物。

- 15 在另一实施方案中，本发明提供了一种超极化稀有气体的方法。该方法包括在一个适合于稀有气体超极化作用的容器中的超极化稀有气体，其中该容器的表面已经改性而具有它与稀有气减低了的去极化反应。优选的这种表面是经用如上面和文中别处所述改性聚合物涂敷的。

- 20 在又一实施方案中，本发明提供了一种减低容器表面的稀有气去极化能力的方法，该方法包括用一种有显著减低稀有气体去极化能力的聚合物涂敷适合盛装稀有气容器的表面。优选的该容器表面是用如上面和文中别处所述的聚合物涂敷的。

- 25 更进一步，本发明提供盛装稀有气的容器，其中该容器的表面已按本发明的方法加以改性。优选的容器包括在超极化作用期间或之后能用于同稀有气体接触的任何容器或适于盛装稀有气的容器。这类容器包括超极化作用池，贮存库、管道等等。典型地这些容器是由基本不能渗透的材料制成的，优选的是玻璃。

本发明也提供了一种超极化稀有气的方法，其中该方法包括在按本发明的方法改性的池中进行稀有气体的超极化。而且，本发明提供了一种贮存超极化稀有气体的方法，其中该方法包括在一个已经按本发明的方法改性的贮存库中贮存超极化的稀有气体。

- 30 因此，根据本发明的结果，奇迹般地减少了以往限制超极化稀有气和维持该超极化作用能力的物理因素。于是需要使用超极化稀有气的核磁共振光谱学以及磁共振成像方法，现在能被高效能的实际应用了。的

确, 限制以往受到限制的某些应用现在已基本上改进了。

本发明这些和其他优点将以详细叙述和文中陈述的实例中了解到, 这些详细叙述和实例增强了对本发明的理解, 但它们并不用来限制本发明的范围。

5 附图简要说明

为具体说明和叙述, 选取了本发明的优选实施方案, 但它们并不在任何方面限定本发明的范围。本发明某些方面的优选实施方案以附图表示, 其中,

10 图 1 具体说明在不同温度下硅涂层上的极化 ^{129}Xe 核自旋衰减对典型磁场的依赖关系。

图 2 具体说明由增加氙在涂层中的溶解性而造成的 ^{129}Xe 衰减对指数温度的依赖关系。

图 3 具体说明自旋锁定 (spin locked) ^{129}Xe 衰减速率 $1/T_{1\rho}$, 在 $H_{11} = 1.1\text{G}$ 时的共振去偶 (resonant decoupling) 。

15 图 4 具体说明 ^{129}Xe 衰减速率对质子失谐 (detuning) 的依赖关系。
发明详述

如前面所指出的, Zeng 及其同事们通过引入使用硅涂层减低 ^{129}Xe 表面衰减方面已作出很大成绩 (参考文献 15)。目前大致可达到衰减时间 T_1 为 20 分。但它仍然比气体的 ^{129}Xe 在 1 amagat 下最终可能的值
20 低约 2 个数量级 (1 amagat = 2.689×10^{19} 原子/ cm^3 , 在 273°K 和 1 atm 下理想气体的密度)。具体地, 在 ^{129}Xe -Xe 碰撞期间, ^{129}Xe 核自旋 I 和分子角动量 N 之间的自旋相互反应 $\gamma N \cdot I$ 限制了气相衰减时间到 $T_1 = 52/\rho \text{ hr amagat}$ (参考文献 16 - 17)。为了达到极化作用寿命接近这范围, 必须要更好地了解 ^{129}Xe 和表面之间的相互反应。

25 现在我们已测定了在用如硅氧烷聚合物涂敷过的池中 ^{129}Xe 衰减主要的并不是如通常所想的氙与顺磁性杂质相互反应的缘故。众所周知如铁和氧污染物等顺磁性的因素通常对衰减 ^{129}Xe 核自旋有很高效率。一直认为这种因素通过表面支配着 ^{129}Xe 的衰减作用。而现已惊奇地发现氙和聚合物表面相互反应作用的寿命能比常规气体与表面的相互反应
30 寿命长几个数量级。实际上, 现在了解到在表面上捕集的 ^{129}Xe 平均时段是微秒 (10^{-6} 秒) 级而不是微微秒 (10^{-12} 秒) 级。由于这一异乎寻常现象的结果, 现在已发现 ^{129}Xe 的衰减主要是由于当 ^{129}Xe 被捕集在

涂层内时与涂层质子的偶极反应之故。

因为现已表明 ^{129}Xe 衰减是由于通过意料不到的偶极子与涂层质子接触，因此推断限制这种接触的某些方法将能减低衰减作用。限制接触的一种方法包括限制会导致去极化作用的接触类型的程度。这将要求在
5 涂层中除去造成去极化作用的部分，即质子。质子造成稀有气体核去极化作用的基本贡献是它们有大的磁矩。因此，除去涂层的质子并用具有较小磁矩的部分替代质子将会减低涂层的去极化影响，优选的质子取代物是氘，氘的磁矩比质子的磁矩小 6.5 倍。

采用氘化的表面涂层减慢铷电子自旋的衰减作用已由 Bouchiat 在
10 关于碱金属对石蜡的衰减工作中所验证（参考文献 14），Bouchiat 观察到的相互反应时间常数为 10^{-10} 级要比我们对氦观察到的捕集现象持续时间明显短。于是，由 Bouchiat 外推是不明智的。事实上，Bouchiat 的结论应用于稀有气体在表面的衰减将意味着寿命（ T_1 ）相当于 100 年量级。而测得的寿命比支持顺磁因素支配着衰减的假定的观测要小 6
15 个数量级。因此，在该体系中采用氘替代质子是一种实际上无益措施。

聚硅氧烷和硅烷聚合物在稀有气体极化作用领域已获得突出的使用主要是由于它们容易使用。典型的这类化合物是二氯（二甲基硅氧烷），由 Pierce Scientific 公司以 SurfasilTM 商标出售。氘化的聚硅氧烷和硅烷可按本发明用来减低稀有气的核自旋衰减。氘化的聚硅氧烷优选
20 的为 $[(-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{O}-)_n](\text{Cl})_2$ 结构，其中 n 大于 2，优选的约为 2 - 1000。因此聚硅氧烷包括有 R^1 和 R^2 取代基的硅氧烷单元的聚合物， R^1 和 R^2 是独立地氘化或部分或全部氘化的烷基，典型的是部分或全部氘化的 1 - 4 个碳的烷基。也知道可用如聚硅氧烷的交联硅烷聚合物。这种改性可以单独或与聚合物氘化共同来完成。优选的聚硅氧烷和硅烷包括容易
25 涂敷于玻璃等表面的端氯基团。

这样的氘化的聚硅氧烷和氘化的硅烷这类氘化的硅化合物可以按已知的方法制备，以提供具有对超极化稀有气改进相容性的涂敷聚合物。典型地，氘化的硅聚合物的制备要求聚合反应之前先进行氘化作用。例如， SiOR^1R^2 亚单元上低烷基的部分在聚合反应成聚硅氧烷之前
30 先进行氘化。例如，在美国专利 3,642,851 和 3,646,090 中已论述了制备取代的硅化合物方法。这些发明引于此作参考。交联这类聚合物的方法也是已知的。

如石蜡 $[(CH_2)_n]$ 和聚烯烃等烃类聚合物, 也被用来减低在表面上超极化稀有气的核自旋衰减。因此氙化的烃类聚合物可以按本发明用来使稀有气体核获得较长的寿命。在现有技术中已知晓氙化聚合物的方法。例如在美国专利 3,657,363, 3,966,781, 3,989,705 和 4,914,160 中已论述了

5 烃类聚合物的氙化作用。这些公开也引于此作为参考。这些方法典型地要求氙催化取代质子。

优选的氙化烃聚合物和共聚物包括氙化的石蜡、聚烯烃等等。这些聚合物也可按已知的方法进行交联。

按本发明另一解决减低自旋衰减的办法包括通过减少涂层对氙的渗透性来改进涂层性能。渗透性的减少会导致减少氙捕集时间并从而提高了核自旋寿命。制备具有减低气体渗透性聚合物的方法已在现有技术中熟知。例如, 聚合物的卤化, 优选的是氟化能减低它对氙气和其它稀有气的渗透性。例如在 LeRoux 等的论文中已论述过一种用于硅聚合物氟化的方法, 该论文叙述了氙化的聚(乙烯基三甲基硅烷)聚合物的气

10 体转运性能(参考文献 18)。Mohr 等已研究过氧化的聚(4-甲基-1-戊烯)聚合物的气体分离性能(参考文献 19)。这些文献引入此作为参考。其它硅氧烷和烃类聚合物可以用类似方法进行改性。此外, 可用其它取代物取代质子以获得聚合物渗透性的类似减少, 如羧基化作用和磺化作用(文献 19)。

20 按照本发明的方法稀有气超极化作用最优选是用 ^{129}Xe 核来完成的。然而, 本发明的方法也可用其它稀有气体来完成, 即具有核自旋的其它稀有气同位素。 ^3He , ^{129}Xe 和其它稀有气体由于它们的各种物理和磁共振性能在各种应用中可能是最佳的。按照本发明有效的稀有气体将列表于下面表 1 中, 该表用于具体说明而并无限定作用。

25

表 I 可超极化的稀有气体

同位素	天然的丰度(%)	核自旋
^3He	-10^{-6}	1/2
^{21}Ne	0.27	3/2
^{83}Kr	11.5	9/2
^{129}Xe	26.4	1/2
^{131}Xe	21.2	3/2

虽然列于表 1 中的每种稀有气同位素可以单独或以组合形式进行超极化,但已知在平衡 (Boltzmann) 状态下某些气体的极化程度太低以致不允许某些应用,如用于高速图象收集的核磁共振成像。控制如 T_1 和 T_2 衰减信号衰变的各种参数和核的局部环境也将确定高速图象是否能被有效地收集。从体外和在体内生物体系中收集图象,这些限制变得十分重要,因为希望成象的核转变时间过程常常需要小于 1 秒的数据收集间隔。因此,很希望 NMR 信号的增强。所以,优选地进行超极化稀有气是相对于稀有气通常的 Boltzmann 极化作用而言的。这种超极化作用优选地在数据收集之前用 NMR 光谱仪被诱发,并可用现有技术中已知的任何技术诱发。

通过将 5 在每种稀有气中可检测出的同位素比例提高到在稀有气中这些能成象同位素的自然丰度水平之上,则可达到稀有气磁共振信号的进一步增强,可用单独或与超极化作用一起达到。在 ^{129}Xe 情况下,它的自然同位素丰度为约 26 %,即使在气体中富集到 100 % ^{129}Xe ,这也只相当于增强不超过 4 倍。另外 15 一种考虑,例如稀有气体的可超极化性,常常在信号增强中起着很大的作用,而同位素的富集能对本发明的最终效率提供重要的贡献。在有 10^{-6} 级自然丰度的 ^3He 情况下,情况更是如此。甚至 ^3He 的可超极化性和它的很大的磁共振信号可能会由于这种同位素低自然丰度而大量被抵消。而且除了它的低自然丰度,还很容易 20 采购到纯形式的 ^3He , 因为氚 (^3H) 的工业使用,它只衰变成 ^3He 。由于 ^3He 人工来源容易可得,消除了对它的低丰度和相关的昂贵富集工艺的关注。

尽管,已得到了以上增强值,但现在本发明使依靠稀有气体核超极化作用的 NMR 技术可以进一步增强。本发明使衰减时间能延长,这在 25 以往是不可能的。

按照本发明稀有气体可以用现有技术中已知的任何一种方法进行超极化,可以采用任何稀有气超极化作用工艺,因为相信本发明的效果与实施超极化作用的方法无关。例如这些方法包括用光学泵激碱金属蒸气的自旋交换反应 (参考文献 1, 20 - 22)。用最常用的约 1G 或更高的 30 的磁场,可以完成光学泵激和自旋交换。在一些 Tesla 场泵激 NMR 磁腔中也是可能的。可获得最大的静态 ^{129}Xe 核极化作用取决于表征用碱金属自旋交换的时间参数和表征例如由于与泵激池表面接触的衰减

(T_1) 的时间常数。例如, 用 $T_1 = 20$ 分钟, 20 - 40 % 的极化是完全可能的 (参考文献 23), 而 90 % 或更高的极化也可能获得。气体的长 T_1 也允许操作处理样品, 甚至以 Xe 冰贮存 (参考文献 23) 和允许以数小时或甚至数天间隔转移样品, 而磁化作用没有严重的损失。即使如此, 现在本发明能进一步改进这些极化作用。

通过用光学泵激的碱金属蒸气自旋交换的超极化稀有气体技术首先从碱金属蒸气照射开始, 以碱金属主要的共振波长 (D_1) (即对 Rb 为 795nm) 循环极化的光照射。于是 $^2S_{1/2}$ 的基态原子被激发到 $^2P_{1/2}$ 态而其后衰落回基态。如若在沿入射光 D_1 轴校直的最大磁场 (10 Gauss) 中进行, 基态和第一激发态之间的这种原子循环交替在几微秒内导致原子近 100 % 的极化。这种极化作用大多由所有碱金属的孤独的价电子进行的。这实质上意味着所有这些电子它们的自旋与磁场对齐或不对齐取决于泵激光的螺旋性 (右旋或左旋循环极化状态)。若是有非零核自旋的稀有气也存在的话, 则碱金属原子会与稀有气体原子产生碰撞, 在其中通过相互的自旋方向改变, 价电子的极化作用被转移到稀有气体核。这种自旋交换起因于电子和稀有气体间的费米(Fermi)接触超精细的相互反应。通过用泵激光维持碱金属极化在 100 % 左右, 由这种自旋交换过程在许多种稀有气体中通常可达到大量非平衡的极化作用 (5 % - 80 %)。例如一种通常可购到钛: 兰宝石激光理论上可提供 1g/hr (200 cc-atm/hr) 高度极化的 ^{129}Xe 。

在光学泵激体系中可用作自旋交换伙伴的碱金属包括任何种碱金属。用于这种超极化作用优选的碱金属包括钠 - 23, 钾 - 39, 铷 - 85, 铷 - 87 和铯 - 133。按本发明所用的碱金属同位素、它们的相对丰度和核自旋值列于下面表 II 中。这表用来具体说明并无限定作用。

表 II 能自旋交换的碱金属

同位素	自然丰度 (%)	核自旋
^{23}Na	100	3/2
^{39}K	93.3	3/2
^{85}Rb	72.2	5/2
^{87}Rb	27.8	3/2
^{133}Cs	100	7/2

另一方法是,稀有气体可通过用亚稳态交换进行超极化(参考文献 24 - 25),亚稳态交换包括如 ^3He 的直接光泵激,而无需用碱金属中间媒介物。亚稳态交换方法通常包括用弱射电频率发射使基态 ^3He 原子(1^1S_0)激发到亚稳态(2^3S_1)。于是在 ^3He 情况下 2^3S_1 原子被具有 108 μm 波长的循环极化光泵激。光驱动跃迁到 2^3P 态,然后 2^3P 原子衰变成亚稳态产生高极化作用。 2^3S_1 态的极化作用通过亚稳态和基态原子间亚稳态的交换碰撞很快跃迁到基态。亚稳态的交换光泵激将与自旋交换泵激相同在低磁场中运转。同样的极化作用可达到,但一般在如约 0 - 10Torr 的压力下。

现在借助于本发明方法可能使衰减时间延长,从而使稀有气体超极化工艺的效率显著提高以及提高了使用超极化稀有气方法的效率和实际可行性。除了改进极化稀有气工艺学的实际意义,本发明还论证了 ^{129}Xe 衰减研究能在生物学体系中提供一种优异的聚合物表面或膜的探针。在各种各样环境中 ^{129}Xe 衰减的研究对于用激光极化稀有气的 NMR 基方法进一步发展将有特别的意义。一种特别重要的方法是在体外和体内生物体系中,医学上的核磁共振成象,例如在 1994 年 8 月 4 日申请的美国专利申请序号 08/225,243 所叙述的。它的全部公开引入此作为参考。

下面实例用来帮助进一步理解本发明,采用特定的材料和条件用于进一步具体说明本发明并限定本发明的合理范围。

实例 1

按 Zeng 等叙述的方法(参考文献 15),经使用 SurfaSil™牌涂层(Pierce Scientific Inc., Rockland, IL)处理的几个 1 cm^3 球形派莱克斯玻璃(Pyrex)池进行试验。

将池接到一玻璃歧管上并与真空体系(基本体系压力为 $P = 1 \times 10^{-8}\text{ Torr}$)相连。在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 真空下将歧管烘烤 1 - 2 日,然后每个池内装几 mg 铷并在液氮下用约 0.5 amagat 同位素的富集氙($72.9\% ^{129}\text{Xe}$)和 0.1 amagat N_2 充满。这种气经流过 Ultrapure 公司的锆吸收剂得到纯化。

为了测量 ^{129}Xe 衰减速率,通过光学泵激和自旋交换首先将核极化到~ 25 %,将池放置在 30G 的磁场中并加热到 $85\text{ }^\circ\text{C}$,提高 Rb 密度到 $[\text{Rb}] = 2 \times 10^{12}\text{ cm}^{-3}$ 。使用从 Ti: 蓝宝石激光产生的 2 - 4W 循环极化的

795nm Rb D₁ 光进行光学泵激 Rb 原子。而通过 Rb-Xe 自旋 - 交换碰撞进行 ¹²⁹Xe 核极化 (参考文献 2, 20)。20 分钟后, 从泵激箱中取出池并冷到室温, 然后将池以赫姆霍兹配对放置在一个低温恒温器 (77 - 300K) 中, 磁场可以从 0 - 2000 G 变化。对于双重共振实验, 用一台
5 光学泵激的 ⁸⁵Rb 磁力计 (参考文献 26) 将磁场固定并稳定于 97G 左右。

用 Adiabatic Fast Passage NMR(AFP) (参考文献 27) 监视 ¹²⁹X 极化衰减, AFP 容许被检测的磁化作用的极化损失忽略不计。首先将在 ω_0 频率旋转的 H₁ 磁场垂直的施加到静态磁场 H 上。然后静态磁场通过
10 NMR 共振条件 $\omega_0 = 7402 \text{ S}^{-1}\text{G}^{-1}\text{H}$ 。慢慢摆动, 按我们用调谐的检波线圈和同步放大器检测横向组分转化回全部磁化作用。AFP 信号高度随时间的衰减是适合指数关系以求出纵向衰减时间 T₁ 和自旋固定的衰减时间 T_{1ρ} (参考文献 28)。当磁化作用与在骨架以 ω_0 旋转的 H₂ 对直时, 通过停止正好在共振上摆动的磁场, 而达到 ¹²⁹Xe 的自旋锁定。在 ¹²⁹Xe
15 自旋锁定期间, 以质子共振频率施加于第二射频的减慢 ¹²⁹Xe 衰减的速率。

实例 2

图 1 表示在不同温度下 ¹²⁹Xe 衰减速度与静态磁场的依赖关系。解释这些数据需要建立下述模型。在涂层停留时间 τ_d 期间, ¹²⁹Xe 核自旋 I
20 通过偶极反应能耦合到一邻近的电子或核的自旋 S 体上。为减少该模型的复杂性, 忽略不计偶极耦合的张量性能并把相互反应看成是纯量耦合 $\mathcal{H} = \hbar A I \cdot S$ 。分析在定性上是与对纯量或张量耦合一样。计算到第一量级 ¹²⁹Xe 衰减速度与场的依赖关系 (参考文献 27) 是

$$25 \quad \frac{1}{T_1} = \frac{2A^2}{3} \frac{\tau_d}{\tau_d + \tau_g} S(S+1) \frac{\tau_d}{1 + (\omega_{0I} - \omega_{0S})^2 \tau_d^2}, \quad (1)$$

其中 $\tau_d / (\tau_d + \tau_g)$ 反映给定的 ¹²⁹Xe 吸附在表面上消耗的时间 τ_d 与在气相中它的时间 τ_g 之比, ω_{0I} 和 ω_{0S} 分别是 ¹²⁹Xe 自旋和表面自旋的共振频率。使用方程式 (1) 和测得衰减曲线半宽 $\Delta H = 8\text{G}$, 在有关
30 表面磁矩大小的各种假定下对 ¹²⁹Xe 停留时间作了估算。尤其, 对于由顺磁位点的 ¹²⁹Xe 表面衰减, 发现 $\tau_d = 7$ 毫微秒 (ns), 而对于 ¹²⁹Xe 质子衰减, 发现 $\tau_d = 4$ 微秒 (μs)。停留时间上这三个数量级的差别

是由于电子的磁矩比质子磁矩大很多之故 $[\mu_B/\mu_N \sim 1800]$ 。虽然 7ns 表面吸附时间是可以相信的,但是对质子之间相互反应估算的 4 μ s 将似乎要求 ^{129}Xe 被捕集在涂层内而不只是吸附在它的表面。为区分这两种非常不同状态即顺磁的表面衰减相对质子偶极衰减,进行了衰减参数对温度依赖关系的研究。

实例 3

我们得到的温度依赖关系的数据与 ^{129}Xe 简单地吸附在表面是不相一致的。 ^{129}Xe 表面吸附时间取决于吸附能 E_a 和温度,如下式所示:

$$\tau_d = \tau_0 e^{E_a/kT}, \quad (2)$$

$\tau_d = 10^{-12}$ 秒。当温度降低和 τ_d 变大,方程式 (1) 意味着提高零-场衰减速率和场-依赖关系的变窄。测得的零-场衰减速率与温度的依赖关系表示于图 2,而且的确是指数关系。使用方程式 (1) 和 (2) 并假定 $\tau_g \gg \tau_d$, 发现 $1/T_1(B_0 = 0) \propto \tau_0^2 \exp(2E_a/KT)$, 得到吸附能 $E_a = 0.05 \pm 0.003$ eV。但是用这吸附能对 $T = 297\text{K}$ 计算的 7 ps 停留时间太短以至与场依赖关系观察的宽度不相一致。而且衰减曲线的宽度与温度无关,与由于在较低温度提高的 ^{129}Xe 表面停留时间的预期变窄正相反。因此,有必要考虑氙以微秒时间量级捕集在涂层上的可能性,这种时间量级对质子偶极之间反应以造成可观测的效果将是必须的。

虽然微秒-长的捕集时间是未预料到的,但已知氙是溶解于某些聚合物体系中(参考文献 29), Wu 及其同事关于 ^{131}Xe 在聚硅氧烷涂敷的池中的衰减研究也认为 Xe 进入聚合物本体内(参考文献 30)。零-场衰减速率依赖温度的指数关系(图 2)可能是由于在涂层中 Xe 的溶解性依赖温度引起的(参考文献 31),由溶解热 $\Delta H_{\text{sol}} = -0.10 \pm 0.005$ eV 表征。如果图 1 磁性去耦合是由于核的偶极子-偶极子相互反应造成的它需要微秒的 ^{129}Xe 相关时间,这意味着必须有一能带 $E_b > K \ln(1\mu\text{s}/1\text{ps}) \approx 0.5$ eV,此能带阻止氙原子从一个溶解化位点运动到另一点。

当 ^{129}Xe 还处在捕集的聚合物内,核自旋衰减就是由局部质子偶极场 H_p 在 ^{129}Xe 共振频率或邻近波动所造成的。这种波动应有多种来源,包括聚合物链的运动, ^{129}Xe 在涂层内的扩散或质子自旋-自旋相互反应(参考文献 32)。我们假设相互反应能用相关函数 $[H_p(t)H_p(t+\tau)] = H_p^2 e^{-(1/\tau_c)\tau}$ 表征,其中 τ_c 是波动的特征时间范围。考虑到偶极子-偶

极子相互反应的张量性质, 发现 ^{129}Xe 偶极衰减速率相类似与方程式 (1), 为

$$\frac{1}{T_1} = \left\{ \frac{1}{1 + (\omega_{0I} - \omega_{0S})^2 \tau_c^2} + \frac{3}{1 + \omega_{0I}^2 \tau_c^2} + \frac{6}{1 + (\omega_{0I} + \omega_{0S})^2 \tau_c^2} \right\}, \quad (3)$$

(参考文献 27), 其中 ω_{0I} 和 ω_{0S} 分别是 ^{129}Xe 和质子的共振频率, 而 $1/T_0$ 为 (4) 零-场衰减速率, 由下式给出:

$$\frac{1}{T_0} = \frac{4}{3} \frac{\tau_d}{\tau_d + \tau_g} S(S+1) \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \tau_c \sum_i r_i^{-6} \quad (4)$$

其中 γ_I 和 γ_S 是 ^{129}Xe 和质子磁旋比, r_i 是邻近质子的距离。为了适合磁场依赖关系的数据, 需要方程式 (3) 形式的至少 2 个表达式之和, 每个具有它自身的量级和相关时间。从 3 个不同池测量值推算的室温相关时间为 $\tau_a = 8.1 \pm 1.0 \mu\text{s}$ 和 $\tau_b = 0.5 \pm 0.1 \mu\text{s}$, $8 \mu\text{s}$ 组分对零-场衰减速率约产生 2/3 的影响。

实例 4

现在已首次确定了涂层质子和 ^{129}Xe 核的磁矩偶极耦合是主宰衰减的原因。这由观测质子 - ^{129}Xe 双重共振特征来完成。如是典型的双重共振, 我们的实验包括自旋锁定 ^{129}Xe 磁化作用到共振旋转场 H_{II} , 而分离场 H_{IS} 施加到质子上 (参考文献 28)。于是 ^{129}Xe 和质子的 Zeeman 能量沿着它们各自的共振场被独立地量化, 允许我们仅仅控制质子自旋而影响 ^{129}Xe 衰减速率。除了大量关于双重共振 NMR 的文献, 尚未发现过以前有符合本实验的衰减分析。因此, 需要推导出能代表在双重共振下自旋锁定的 ^{129}Xe 衰减速率的新的方程式:

$$\frac{1}{T_{10}} = \frac{1}{T_0} \sum_{\mu\nu\lambda} \frac{[d_{I\mu}^1(\beta_I)]^2 [d_{S\nu\lambda}^1(\beta_S)]^2 C^2(121; \nu, \mu-\nu)}{1 + (\nu\omega_S - \mu\omega_I - \Omega_I + \lambda\Omega_S)^2 \tau_c^2} \quad (5)$$

在方程式 (5) 中, μ, ν 和 λ 之和在 $-1 \sim 1$ 之间, $d_{I\mu}^1$ 和 $d_{S\nu\lambda}^1$ 为 Wigner d 函数; $C(121; \nu, \mu-\nu)$ 是 Clebsch-Gordan 常数 (参考文献 33), $1/T_0$ 是方程式的零-场衰减速率。 β 角是来自 ^{129}Xe 或质子 rf 共振有关解调的量度, 以 $\tan\beta_I = \omega_{II}(\omega_{0I} - \omega_I)$ 表示, 此处 ω_{0I} 是 Larmor 频率, ω_I 是 rf 频率。在 ^{129}Xe 旋转坐标体系中 Larmor 以 $\Omega_I^2 = (\omega_{0I} - \omega_I)^2 + \omega_{II}^2$ 表

示, 其中 $\omega_{II} = \gamma_I H_{II}$, 对质子也一样。

通过考虑方程式(5)的两个支配项并假定恰当的质子和 ^{129}Xe 共振, 可以看到这实验的实质。于是方程式(5)简化成

$$5 \quad \frac{1}{T_{10}} = \frac{1}{10T_0} \left[\frac{1}{1 + (\omega_{Ir} + \omega_{Is})^2 \tau_c^2} + \frac{1}{1 + (\omega_{Ir} - \omega_{Is})^2 \tau_c^2} + \dots \right] \quad (6)$$

此处[...]表示22个保留项, 它们取决于静态场, 仅稍微与场 H_{II} 和 H_{IS} 有关。方程式(6)的观察揭示 ^{129}Xe 自旋锁定的衰减速率能通过增强质子rf场 H_{IS} 的强度而减慢。当施加于rf场 H_{IS} 强度导致质子Rabi排列快于质子偶极波动的固有频率时($\tau_S H_{IS} > 1/\tau_c$), 则 ^{129}Xe 衰减速率下降。

由于长的 ^{129}Xe 衰减时间和一给定 ^{129}Xe 和涂层质子之间的相对不常见的耦合, 为观察提出的双重共振效应, 必须要有非常长的自旋锁定时间, 如100s或更长。在如此长的自旋锁定时间期间, 由于rf和静态场不均匀性的竞争衰减机理能大大地增加衰减速率, Cates及其同事已彻底研究过这种效应(参考文献34 - 35)。用本文的实验条件可以大大简化Cates的结果, 造成的不均匀性对自旋锁定的 ^{129}Xe 衰减速率的贡献为下式所示:

$$20 \quad \frac{1}{T_{10}} = D \left[\frac{|\nabla H_0 z|^2}{H_1^2} + \frac{|\nabla H_1|^2}{H_1^2} \right] \quad (7)$$

此处D是氙的扩散系数, $|\nabla H_0 z|$ 是静态场不均匀性的z组分, $|\nabla H_1|$ 是rf场的不均匀性。因为 $\nabla H_1 \propto H_1$, 方程式(7)中第二项为单独的 H_1 , 因此如足够大 H_1 , 它支配衰减速率。在97G的自旋锁定场, 我们装置的静态场不均匀性是 $|\nabla H_0 z| = 19.0\text{mG/cm}$, 以致在 $H_1 > 500\text{mG}$ 时符合这样条件。由于 $|\nabla H_1|$, 保持的衰减时间是 $T_{1p} = 600$ 秒。

图3表示自旋锁定的 ^{129}Xe 衰减速率减慢为在297K下共振的质子场强度 H_{IS} 的函数。图4表示减慢取决于具有 H_{IS} 支配宽度的质子共振的失谐。用固定质子场强度 $H_{IS} = 4\text{G}$, 而频率改变时得到共振曲线。发现减的最慢是出现在rf完全地共振时, 这特征明显地验证了在涂层体内的偶极衰减是由 ^{129}Xe 表面衰减造成的和进一步证明氙在涂层中的

惊人长的捕集时间。

我们注意到符合方程式 (6) 的 H_{1s} 依赖性产生相关时间 $\tau'_a\alpha = 17\mu s$, 为从静态场依赖性预期想的 $\tau_s\alpha = 8.1\mu s$ 长两倍。自旋锁定的 ^{129}Xe 衰减速率大小也是比由符合参数和方程式 (6) 的静态场所预期的长约 2.5 倍。虽然这些差异性对我们的基本结论几乎没有什么影响, 但相信我们的模型尚未有足够的精确度以允许严格的评估会使衰减发生的聚合物动力学。

实例 5

在低磁场, 溶入聚合物涂层中的 ^{129}Xe 衰减速率由下式给出:

10

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4}{3} S(S+1) \gamma_{Xe}^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \tau_c \sum_i r_i^{-6} \quad (8)$$

15

此处 S 是聚合物核的自旋, γ_{Xe} 是 ^{129}Xe 的磁旋比, γ_S 是聚合物核的磁旋比, τ_c 是它们相互反应的相关时间, r_i 是 ^{129}Xe 的周围的聚合物核之间的距离 (参考文献 27)。

20

大多数聚合物是由碳、氧和氢构成的, 聚硅氧烷和硅烷聚合物是由硅、碳、氧和氢构成的。现在认识到这些元素中氢对 ^{129}Xe 的衰减起支配作用。氢有问题不仅因它是大多数聚合物中最丰富的元素, 而且它也是 100 % 丰度同位素有非零核自旋的唯一元素。正是非零核自旋引起能使 ^{129}Xe 衰减的核磁矩。作为技术细节, 必须了解其它的同位素具有非零自旋, 包括 ^{29}Si (仅 5 % 丰度)、 ^{13}C (仅 1 % 丰度) 和 ^{17}O (小于 0.1% 丰度)。估计用具有较小磁矩的组分替代氢能明显地减低惰性气体的衰减。

25

按照我们的估计, 氙能减低 ^{129}Xe 的衰减速率, 因为氙的磁旋比 ($\gamma_D = 4106\text{S}^{-1}\text{G}^{-1}$) 要比氢的磁旋比小很多 ($\gamma_H = 26750\text{S}^{-1}\text{G}^{-1}$)。这些值用于代入方程式 (8) 意味着在氙化聚合物中与另外等质的质子化聚合物中, ^{129}Xe 衰减速率比为

30

$$\frac{1/T_1^D}{1/T_1^H} = \frac{1(1+1)(4106)^2}{(1/2)(1/2+1)(26750)^2} = 0.063. \quad (9)$$

换句话说, 在氙化的聚合物中 ^{129}Xe 的极化寿命比在质子化的聚合物中约长 16 倍。

方程式 (9) 的实验验证要求在相同容器中测量 ^{129}Xe 的衰减速率, 而唯一差别是一个容器采用氟化的聚硅氧烷聚合物涂敷而另一个用质子化的聚合物涂敷。其过程如下: 约 1cm^3 体积相同的 Pyrex[®] 玻璃球体按照通常的方法用相关的聚合物涂敷, 即三个池用氟化的涂层而另三个池用质子化的涂层。当涂了涂层就将池接到玻璃歧管中并在真空和 $100 - 150^\circ\text{C}$ 下烘烤 2 天。烘后, 每个池中蒸馏入几毫克天然铷金属。然后用约 $1\text{ atm }^{129}\text{Xe}$ 和 70 torr 氮气充满池。最后用手控喷灯将池密封。

^{129}Xe 用一般的光学泵激 (参考文献 36) 和自旋交换技术 (参考文献 20) 进行极化, 然后装盛有极化 ^{129}Xe 的池从光学泵激的装置上移到核磁共振 (NMR) 装置上并测量衰减速率 $1/T_1$ 。

NMR 信号大小与 ^{129}Xe 极化成正比。在样品中极化衰减的速率可以取恰当时间间隔的 NMR 信号进行测量, 为时间函数的 NMR 信号跟着发生指数衰减

$$S(t) = S_0 e^{-t/T_1} \quad (10)$$

^{129}Xe 极化的衰减速率 $1/T_1$ 可以将为时间函数的 NMR 信号高度代入方程式 (10) 而求出。

对三个氟化的样品测得的衰减速率比质子化的样品测得的要长到 16 倍。如已在上面更详细所叙述的, 衰减速率 $1/T_1$ 改善 16 倍是明显理论极限。由于如在涂层中的可变性等实际限制, 要发现这种精确的关系是不大可能的。以往极化技术得到的寿命典型范围为 $T_1 = 20$ 到 $T_1 = 40$ 分钟。这种可变性推测是由于不同池涂层中微小结构差异之故。但是既使由这类原因引起的 2 倍的可变性, 也可以容易察觉到在预期的衰减速率中这 16 倍的差别。

实例 6

除了为比较质子化聚合物和按已知方法制备的氟化聚合物之外, 实验基本上按实例 5 中所述的过程进行。观测到了超极化 ^{129}Xe 寿命增加直到 16 倍。

因此, 虽已叙述了目前认为是本发明的优选的各种实施方案。本领域的技术人员会意识到没有背离本发明的精神可完成其它和更多的实施方案, 因此所有进一步改变和变化都包括在本文所附的权利要求真正

范围内。

参考文献

1. Bhaskar ND, Happer W, and McClelland T, Phys Rev Lett 49:25 (1982).
2. Happer W, Miron E, Schaefer S, van Wijngaarden, and Zeng X, Phys Rev A 29:3092 (1984).
3. Albert MS, Cates GD, Driehuys B, Happer W, Saam B, Springer CS, and Wishnia A, Nature 370:188 (1994).
4. Chupp TE, Hoare RJ, Walsworth RL, and Wu B, Phys Rev Lett, 72:2363 (1994).
5. Gatzke M, Cates GD, Driehuys B, Fox D, Happer W, and Saam B, Phys Rev Lett, 70:690 (1993).
6. Raftery D, Long H, Meersmann T, Grandinetti PJ, Reven L, and Pines A, Phys Rev Lett, 66:584 (1991).
7. Driehuys B, Cates GD, Happer W, Mabuchi H, Saam B, Albert MS, and Wishnia A, Phys Lett A, 184:88 (1993).
8. Long HW, Gaede HC, Shore J, Reven L, Bowers CR, Kritzenberger J, Pietrass T, Pines A, Tang P, and Reimer JA, J Am Chem Soc, 115:8491 (1993).
9. Anthony PL, et al., Phys Rev Lett, 71:959 (1993).
10. Middleton H, PhD Thesis, Princeton University, unpublished.

11. Newbury NR, et al., Phys Rev Lett, 67:3219 (1991).
12. Newbury NR, et al., Phys Rev Lett, 69:391 (1992).
13. Middleton H, et al., Magnetic Resonance in Medicine, 33:271 (1995).
14. Bouchiat MA, and Brossel J, Phys Rev, 147:41 (1966).
15. Zeng X, Miron E, van Wijngaarden WA, Schreiber D, and Happer W, Phys Lett, 96A:191 (1983).
16. Hunt ER, and Carr HY, Phys Rev, 130:2302 (1963).
17. Torrey HC, Phys Rev, 130:2306 (1963).
18. LeRoux JD, Teplyakov VV, and Paul DR, J Membr Sci, 90:55 (1994).
19. Mohr JM, Paul DR, Mlsna TE, and Lagow RJ, J Membr Sci, 55:131 (1991).
20. Cates GD, Fitzgerald RJ, Barton AS, Bogorad P, Gatzke M, Newbury NR and Saam B, Phys Rev A, 45:4631 (1992).
21. Bouchiat MA, Carver TR, and Varnum CM, Phys Rev Lett, 5:373 (1960).
22. Zeng X, Wu Z, Call T, Miron E, Schreiber D, and Happer W, Phys Rev A, 31:260 (1985).

23. Cates GD, Benton DR, Gatzke M, Happer W, Hasson KC, and Newbury NR, Phys Rev Lett, 65:2591 (1990).
24. Schearer LD, Phys Rev, 180:83 (1969).
25. Laloe F, Nacher PJ, Leduc M, and Schearer LD, AIP Conf Proc #131 (Workshop on Polarized ³He Beams and Targets) (1984).
26. Newbury NR, Barton AS, Bogorad P, Cates GD, Gatzke M, Mabuchi H, and Saam B, Phys Rev A, 48:558 (1993).
27. Abragam A, Principles of Nuclear Magnetism, pp. 65-68 and 264-98, Oxford University Press, New York, (1961).
28. Hartmann SR and Hahn EL, Phys Rev, 128:2042 (1962).
29. Miller JB, Rubber Chem and Tech, 66:455 (1993).
30. Wu Z, Happer W, Kitano M, and Daniels J, Phys Rev A, 42:2774 (1990).
31. Pollack GL, Kennan RP, Himm SF, and Carr PW, J Chem Phys, 90:6569 (1989).
32. Cain EJ, et al., J Phys Chem 94:2128 (1990).
33. Rose ME, Elementary Theory of Angular Momentum, pp. 32-75 John Wiley and Sons, Inc, New York (1957).

-
34. Cates GD, et al., Phys Rev A, 38:5092 (1988).
 35. Cates GD, Schaefer SR, and Happer W, Phys Rev A, 37:2877 (1988).
 36. Happer W, and van Wijngaarden WA, Hyp Int, 38:435 (1987).

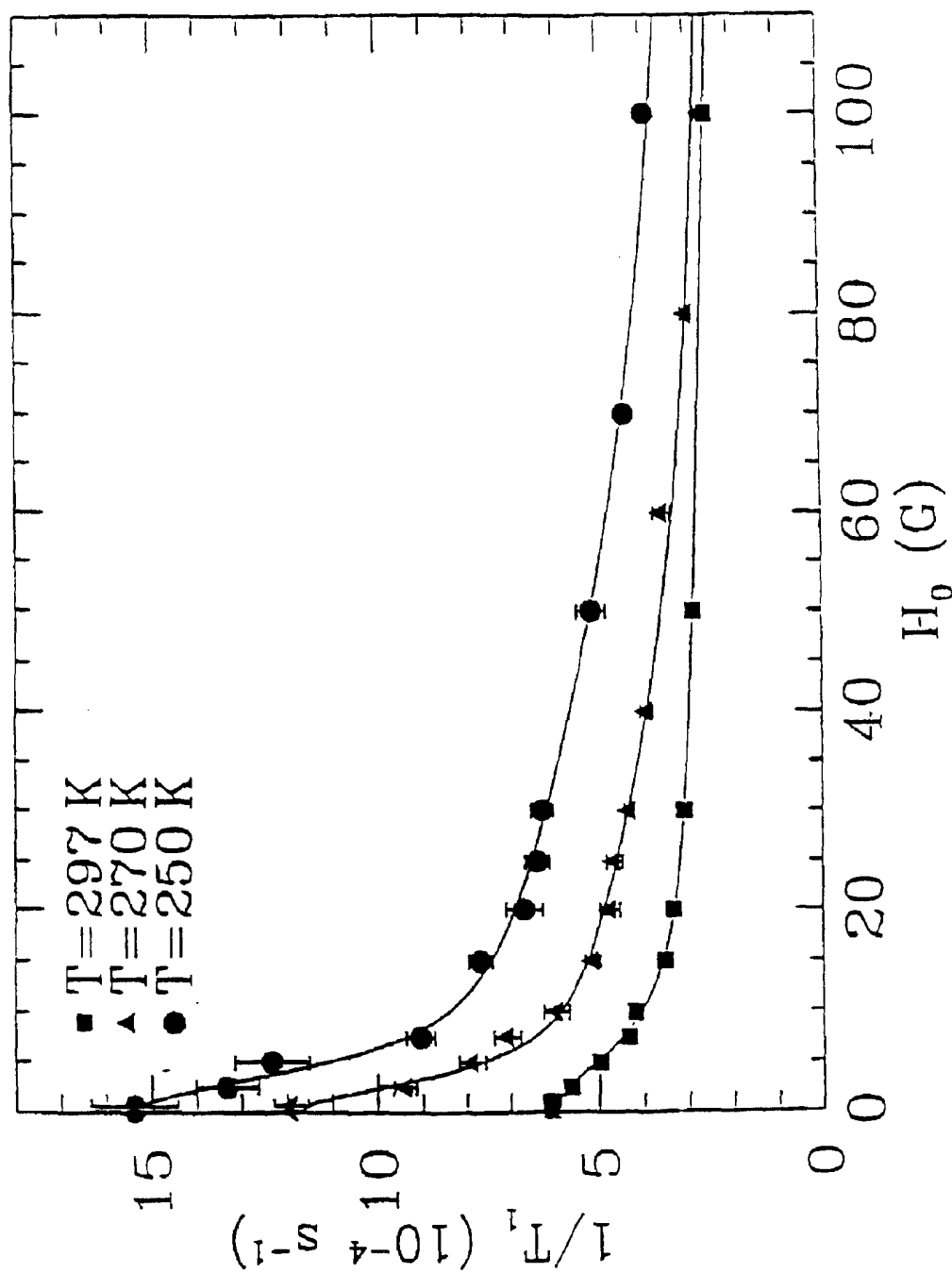


图 1

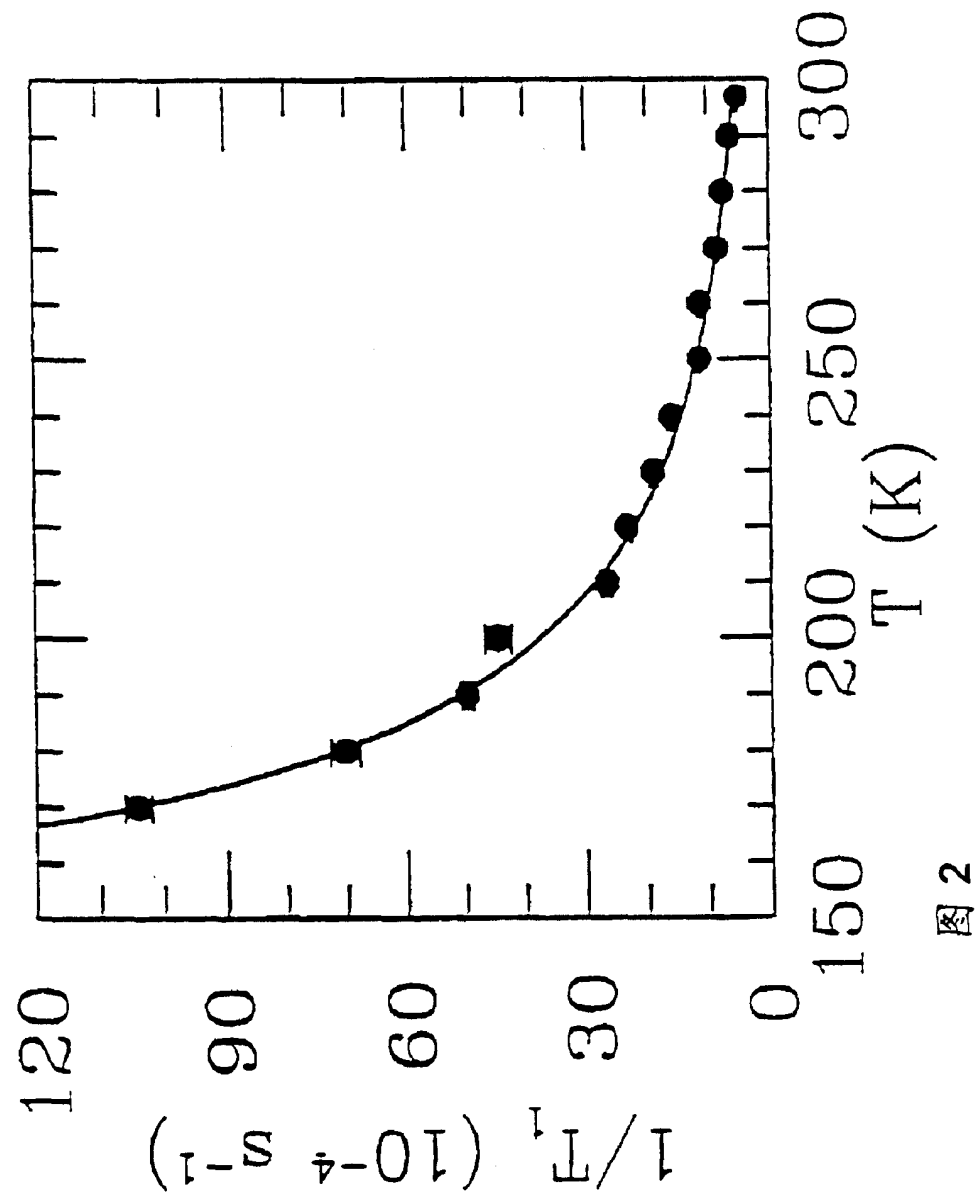


图 2

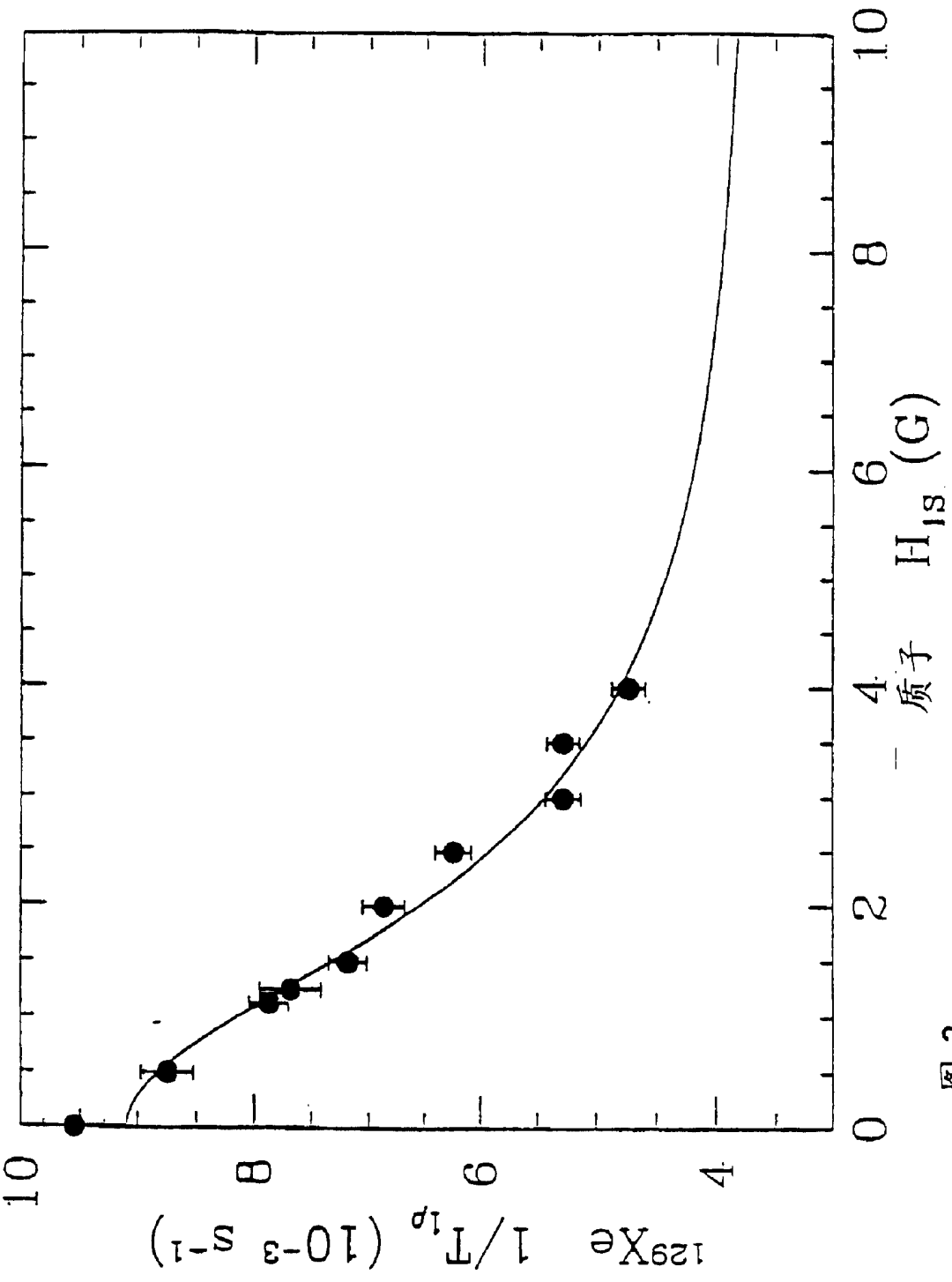


图 3

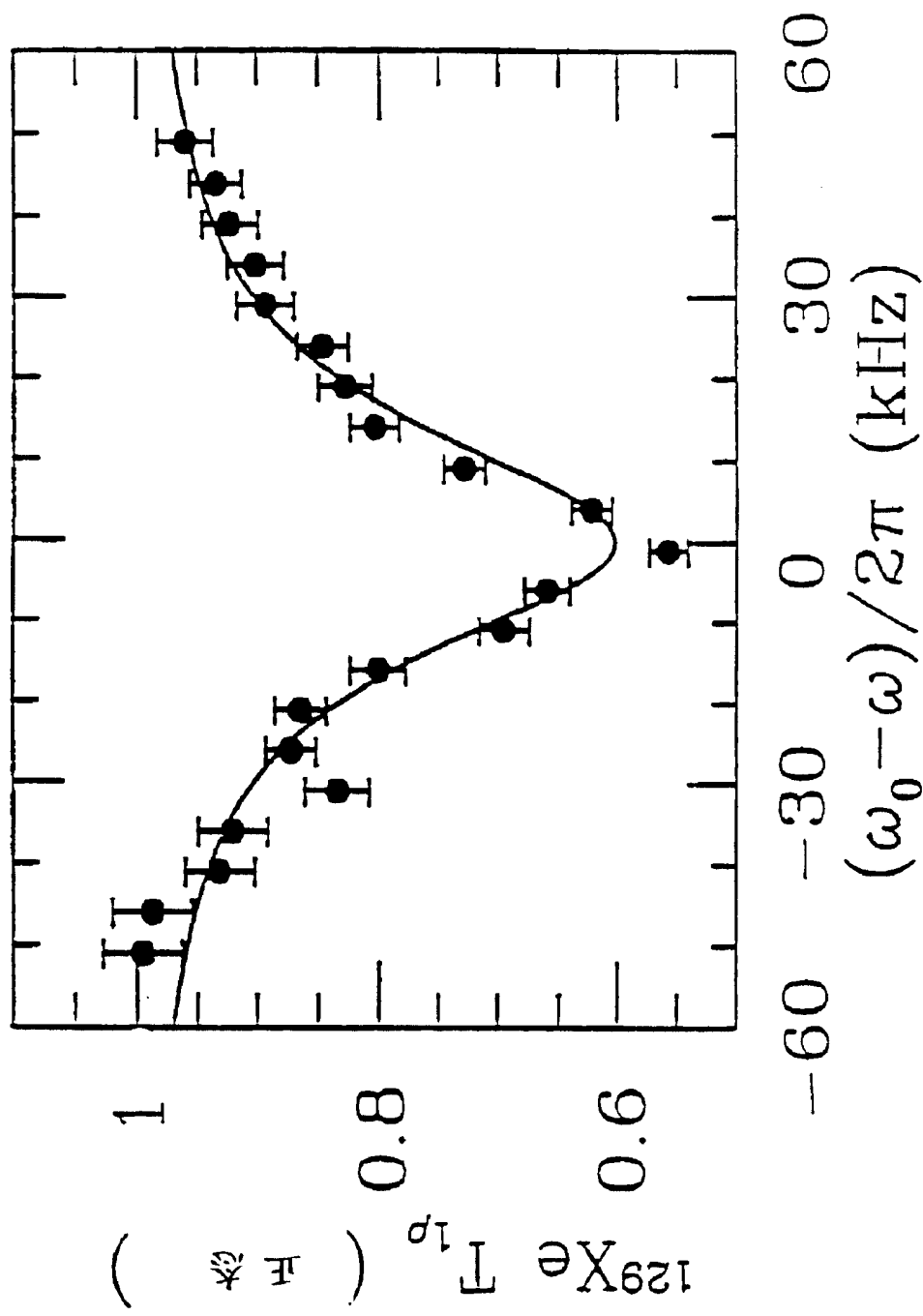


图 4