

# 铷原子的光泵磁共振实验

## 一、引言

在磁场中，Zeeman 分裂导致的磁能级间距通常比较小，因此，产生磁共振现象所需的能量通常位于射频或微波波段。此波段的电磁波能量要比光频段的能量小得多，普通的光谱仪器根本无法分辨，所以对于那些磁共振信号很微弱的样品（比如气体样品）很难探测。

光泵，也称光抽运，是借助于光辐射获得原子基态超精细结构能级或 Zeeman 子能级间粒子数的非热平衡分布的实验方法。光泵磁共振技术实际上是将上述光抽运技术和射频或微波磁共振技术相结合的一种实验技术，它是 1955 年法国科学家卡斯特勒发明的。在光泵磁共振技术中，一方面光抽运改变了磁能级上的粒子数分布，使更多的粒子参与磁共振，另一方面采取光探测的方法而不直接测量射频量子，从而克服了磁共振信号弱的缺点，把探测灵敏度提高了七、八个数量级。如今，光泵磁共振已广泛应用于基础物理研究，比如原子的磁矩、能级结构和 g 因子测量。此外，在原子频标、激光及弱磁场测量等方面，这一方法也是极为有力的实验手段。

本实验研究铷 Rb 原子的光泵磁共振现象，并测量 Rb 的朗德 g 因子。天然 Rb 有两种同位素，丰度为 72.15% 的  $^{85}\text{Rb}$  和丰度为 27.85% 的  $^{87}\text{Rb}$ 。

## 二、实验原理

### 1. Rb 原子基态及最低激发态能级

Rb 是碱金属原子，其最外层有一个价电子，位于 5s 能级上，因此，其电子轨道量子数  $L=0$ ，自旋量子数  $S=1/2$ ，考虑到轨道角动量与自旋角动量之间的 L-S 耦合后，则其总角动量应为  $J=L+S, \dots, |L-S|$ ，所以 Rb 的基态  $J=1/2$ ，记作  $5^2S_{1/2}$ 。在 Rb 原子中，离 5s 能级最近的激发态是 5p，其  $L=1$ ， $S=1/2$ ，总角动量 J 有两个： $J=1/2$  的  $5^2P_{1/2}$  态和  $J=3/2$  的  $5^2P_{3/2}$  态，所以此激发态是双重态。电子由 5p 跃迁到 5s 所产生的光辐射是 Rb 原子主线系的第一条线，为双线，其强度在 Rb 灯光谱中特别高，其中  $5^2P_{1/2}$  到  $5^2S_{1/2}$  跃迁产生的谱线称为  $D_1$  线，波长是 794.8nm，而  $5^2P_{3/2}$  到  $5^2S_{1/2}$  跃迁产生的谱线称为  $D_2$  线，波长为 780.0nm。

在核自旋  $I=0$  时，原子的价电子经 L-S 耦合后总角动量  $\mathbf{P}_J$  与原子总磁矩  $\boldsymbol{\mu}_J$  的大小关系为：

$$\begin{aligned}\mu_J &= -g_J \frac{e}{2m_e} P_J, \\ g_J &= 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}.\end{aligned}\quad (1)$$

但当  $I \neq 0$  时，原子总角动量还要考虑核的贡献。设核自旋角动量为  $\mathbf{P}_I$ ，核磁矩为  $\boldsymbol{\mu}_I$ ， $\mathbf{P}_I$  与  $\mathbf{P}_J$  耦合成  $\mathbf{P}_F$ ，于是有  $\mathbf{P}_F = \mathbf{P}_I + \mathbf{P}_J$ ，耦合后总量子数  $F = I+J, \dots, |I-J|$ 。由于  $^{87}\text{Rb}$  的  $I = 3/2$ ，而  $^{85}\text{Rb}$  的  $I = 5/2$ ，因此， $^{87}\text{Rb}$  的基态  $F = \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} = 2, 1$ ； $^{85}\text{Rb}$  的基态  $F = \frac{5}{2} \pm \frac{1}{2} = 3, 2$ 。

由量子数 F 标定的能级称为原子的超精细结构能级。原子总角动量  $\vec{P}_F$  与总磁矩  $\vec{\mu}_F$  之间的大小关系为：

$$\begin{aligned}\mu_F &= -g_F \frac{e}{2m_e} P_F, \\ g_F &= g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}.\end{aligned}\quad (2)$$

在磁场中原子的超精细结构能级产生 Zeeman 分裂，当磁场较弱时为反常 Zeeman 分裂，磁量子数  $m_F = F, F-1, \dots, -F$ ，所以会产生  $2F+1$  个能级间距基本相等的 Zeeman 子能级。如图 1 所示。

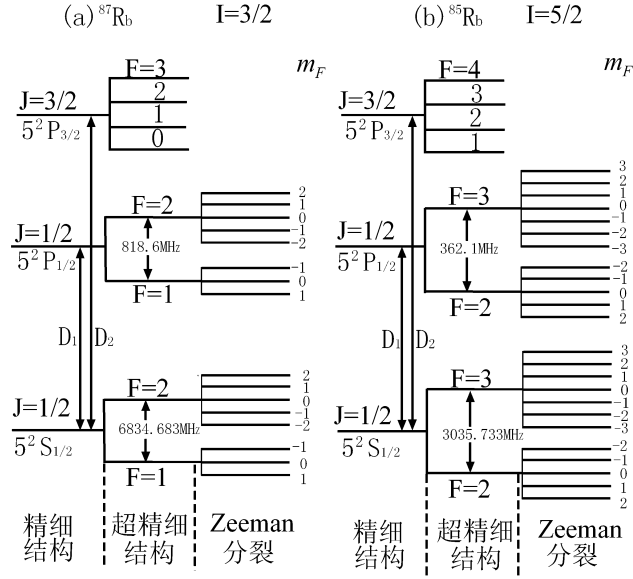


图 1 铷原子能级图（未按比例画）

弱磁场条件下，通过解 Rb 原子的定态薛定谔方程可得其能量本征值为：

$$E = E_0 + \frac{ah}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)] + g_F m_F \mu_B B_0, \quad (3)$$

其中  $\mu_B$  为玻尔磁子， $a$  为磁偶极相互作用常数。对于  $^{87}\text{Rb}$  的  $5^2\text{S}_{1/2}$  态， $a_{87} = 3417.34\text{MHz}$ ，对于  $^{85}\text{Rb}$  的  $5^2\text{S}_{1/2}$  态， $a_{85} = 1011.9\text{MHz}$ 。显然，由 3 式可以得到基态  $5^2\text{S}_{1/2}$  的两个超精细能级之间的能量差为

$$\Delta E_F = \frac{ah}{2} [F'(F'+1) - F(F+1)], \quad (4)$$

由上式可知  $^{87}\text{Rb}$  的  $\Delta E_F = 2a_{87}h$ ， $^{85}\text{Rb}$  的  $\Delta E_F = 3a_{85}h$ 。而相邻 Zeeman 子能级之间的能量则为：

$$\Delta E_{m_F} = g_F \mu_B B_0, \quad (5)$$

## 2. 圆偏振光对 Rb 原子的激发与光抽运效应

当电子在原子能级之间发生跃迁时，需满足一定的条件，即原子和光子的总能量和总角动量要守恒。能量守恒要求光子的能量  $h\nu$  与跃迁能级间的能量变化相等，而角动量守恒就要复杂得多，因为角动量是矢量，在考虑角动量守恒时通常还需要考虑光的偏振状态。

在量子力学的处理中，圆偏振光是具有自旋角动量的。通常，左旋圆偏振光（用  $\sigma^+$  表示）的角动量为  $\hbar$ ，其方向指向光的传播方向；而右旋圆偏振光（用  $\sigma^-$  表示）的自旋角动量为  $-\hbar$ ，其方向与光的传播方向相反。所以，当电子在吸收左旋圆偏振光后，量子力学给出的跃迁选择定则为：

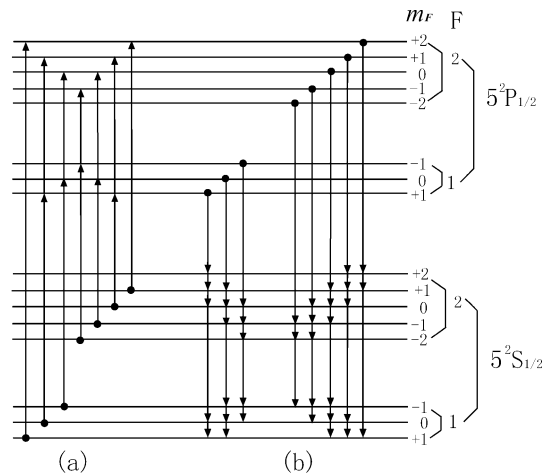


图 2 (a)  $^{87}\text{Rb}$  基态粒子吸收  $D_1\sigma^+$  光子跃迁到激发态的过程；(b)  $^{87}\text{Rb}$  激发态粒子通过自发辐射返回基态各子能级。

$$\begin{aligned}\Delta L &= \pm 1, \\ \Delta F &= 0, \pm 1, \\ \Delta m_F &= +1.\end{aligned}$$

$^{87}\text{Rb}$  的基态  $5^2\text{S}_{1/2}$  和第一激发态  $5^2\text{P}_{1/2}$  态的磁量子数的最大值都是 +2, 若用 Rb 光谱的  $\text{D}_1$  线的  $\sigma^+$  光激发 Rb 原子, 由于只允许  $\Delta m_F = +1$  的跃迁发生, 所以处于  $5^2\text{S}_{1/2}$  的  $m_F = +2$  子能级上的粒子不能被激发至  $5^2\text{P}_{1/2}$  态(如图 2a 所示); 当原子从  $5^2\text{P}_{1/2}$  经历自发辐射和无辐射跃迁回到  $5^2\text{S}_{1/2}$  时, 粒子返回基态各个子能级的几率大致相等, 如图 2b 所示。这样, 经过若干循环之后, 基态  $m_F = +2$  子能级上的粒子数就会大大增加, 即大量粒子被“抽运”到  $m_F = +2$  的子能级上, 这就是光抽运效应。各子能级上粒子数的这种不均匀分布叫做“偏极化”。光抽运的目的就是要实现粒子分布的偏极化。

右旋圆偏振光具有同样作用, 只是它将大量的粒子抽运到基态子能级  $m_F = -2$  上。

用不同偏振特性的  $\text{D}_1$  光照射时, 表 1 给出了  $^{87}\text{Rb}$  及  $^{85}\text{Rb}$  基态各 Zeeman 子能级的相对跃迁几率。

表 1 用不同偏振特性的光照射  $^{87}\text{Rb}$  和  $^{85}\text{Rb}$  时, 基态各 Zeeman 子能级的相对跃迁几率

F	$^{87}\text{Rb}$								$^{85}\text{Rb}$											
	2				1				3					2						
$m_F$	2	1	0	-1	-2	1	0	-1	3	2	1	0	-1	-2	-3	2	1	0	-1	-2
$\sigma^+$	0	1	2	3	4	3	2	1	0	1	2	3	4	5	6	5	4	3	2	1
$\pi$	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
$\sigma^-$	4	3	2	1	0	1	2	3	6	5	4	3	2	1	0	1	2	3	4	5

由上表可知  $\sigma^+$  与  $\sigma^-$  对光抽运具有相反的作用, 因此当入射光为电场强度矢量垂直于磁场的线偏振光时, 由于它是由等量的  $\sigma^+$  与  $\sigma^-$  组成, Rb 原子虽然对光有强烈的吸收, 但无光抽运效应; 当入射光为椭圆偏振光即由不等量的  $\sigma^+$  与  $\sigma^-$  的混合时, 光抽运效应较圆偏振光小; 当入射光为  $\pi$  光, 即电场强度矢量与总磁场的方向平行时, Rb 原子对光有强的吸收, 仍无光抽运效应。

### 3. 弛豫过程

热平衡时, 基态各子能级上的粒子数  $N$  服从玻尔兹曼分布:

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (6)$$

由于在弱磁场条件下, 各 Zeeman 子能级间的能量差很小, 可近似地认为各子能级上的粒子数是相等的, 而光抽运使得个别子能级上的粒子数大大的增加, 使系统处于非热平衡状态。一般情况下, 光抽运造成的 Zeeman 子能级间的粒数差比玻尔兹曼分布造成的粒子数差要大几个数量级。

系统由非热平衡分布状态趋向于热平衡分布状态的过程称为弛豫过程。弛豫的微观过程通常很复杂, 在 Rb 原子系统中主要有以下几种:

(1) Rb 原子与容器壁的碰撞。这种碰撞会导致子能级之间的跃迁, 使原子恢复到热平衡分布, 失去光抽运所造成的偏极化。

(2) Rb 原子之间的碰撞。这种碰撞导致自旋-自旋交换弛豫, 使粒子的磁矩发生改变从而失去偏极化。当外场为零时, Zeeman 子能级简并, 也是通过这种弛豫过程使原子回到热平衡分布。

(3) Rb 原子与缓冲气体之间的碰撞。通常选择分子磁性很小的气体(如  $\text{N}_2$ ) 作为缓冲气体, 这样, 缓冲气体与 Rb 原子的碰撞对 Rb 的磁能态扰动极小, 基本对原子的偏极化没有影响。在光抽运最佳温度下, Rb 蒸汽的原子密度约为  $10^{11}$  个 /  $\text{cm}^3$ , 一般容器壁的原子面密度约为  $10^{15}$  个 /  $\text{cm}^2$ , 因此 Rb 原子与器壁碰撞是失去偏极化的主要原因。当在样品泡中充入 10Torr 左右的缓冲气体后, 由于在此压强下缓冲气体的密度约为  $10^{17}$  个 /  $\text{cm}^3$ , 将大大减少 Rb 原子与器壁碰撞的机会, 从而保持了原子高度的偏极化。当然, 缓冲气体分子不可能全部抑制子能级之间的跃迁, 其主要作用是使基态由非热平衡分布恢复到热平衡分布的弛

豫时间增加（约为  $10^{-2}$  s 的数量级）。

另一方面，处于  $5^2P_{1/2}$  态的原子需与缓冲气体分子碰撞多次才有可能发生能量转移，而且主要是以无辐射跃迁的形式交换能量，所以返回到基态八个 Zeeman 子能级的几率均等，因此缓冲气体分子还有将粒子更快地抽运到  $m_F = +2$  子能级的作用。

温度升高，Rb 蒸汽原子密度升高，Rb 原子与器壁及 Rb 原子之间的碰撞都增加，使原子的偏极化减小。而当温度过低时，原子数太少，信号幅度也很小，因此在本实验中，若想获得较强的共振信号，Rb 原子蒸汽的最佳温度范围一般应控制在  $40^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$  之间。

对  $^{85}\text{Rb}$  也有类似的结论，不同之处是  $D_1$  的  $\sigma^+$  光将  $^{85}\text{Rb}$  抽运到基态  $m_F = +3$  的子能级上。

#### 4. Zeeman 子能级之间的磁共振

在垂直于恒定磁场  $\vec{B}_0$  的方向上加一圆频率为  $\omega_1$  的线偏振射频场  $\vec{B}_1$ ，此射频场可分解为一左旋圆偏振磁场与一右旋圆偏振磁场，当  $g_F > 0$  时， $\vec{\mu}_F$  右旋进动，起作用的是右旋圆偏振磁场。详细讨论可参考核磁共振实验。此偏振磁场可写为

$$\vec{B}_1 = B_1(\vec{e}_x \cos \omega_1 t + \vec{e}_y \sin \omega_1 t) \quad (7)$$

当  $\omega_1$  满足共振条件

$$\hbar\omega_1 = \Delta E_{m_F} = g_F \mu_B B_0 \quad (8)$$

时，Zeeman 子能级之间将产生磁共振，即被抽运到基态  $m_F = +2$  子能级上的大量粒子在射频场  $\vec{B}_1$  的作用，由  $m_F = +2$  跃迁到  $m_F = +1$ （当然也有  $m_F = +1 \rightarrow m_F = 0, \dots$ ）。同时由于光抽运的存在，处于基态非  $m_F = +2$  子能级上的粒子又被抽运到  $m_F = +2$  子能级上。感应跃迁与光抽运将达到一个新的动态平衡。在磁共振时，由于  $m_F \neq +2$  各子能级上的粒子数比未共振时多，因此，对  $D_1$  的  $\sigma^+$  光的吸收增大，参看图 3。图中（a）表示未发生磁共振时， $m_F = +2$  上粒子数多，（b）表示发生磁共振时  $m_F = +2$  能级上的粒子数减少，而  $m_F \neq +2$  能级上的粒子数增加，因而对  $D_1$  的光的吸收增加。

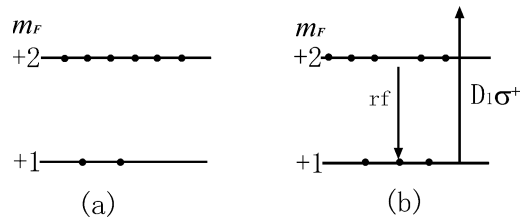


图 3 磁共振过程 Zeeman 子能级粒子数的变化。(a)未发生共振时， $m_F = +2$  能级上的粒子数多。(b)发生共振时， $m_F = +2$  能级上粒子数减少，对  $D_1 \sigma^+$  光的吸收增加。

#### 5. 光探测

射入样品泡的  $D_1$  线的  $\sigma^+$  光一方面起光抽运的作用，另一方面穿过样品后，其光强的变化又包含着物理性质变化的信息，因此可兼作探测光。前面已提到，发生磁共振时，样品对  $D_1$  线的  $\sigma^+$  光吸收强度发生改变，因此测量其透过样品后的光强变化即可得到相关的磁共振信号，从而实现了磁共振的光探测。由于巧妙地将对一个低频射频光子（1—10MHz）的探测转换成了对一个高频光频光子（ $10^8\text{MHz}$ ）的探测，使得对信号功率的探测灵敏度提高了 7—8 个量级。

### 三、实验装置

本实验采用的 Rb 原子光泵磁共振实验装置如图 4 所示。光源采用高频无极放电 Rb 灯，其优点是稳定性好，噪音小，光强大。由于  $D_2$  线的存在不利于  $D_1$  线的光抽运，故用透过率大于 60%，带宽小于 15nm 的干涉滤光片就能很好地滤去  $D_2$  线。用高碘硫酸奎宁偏振片和  $40 \mu\text{m}$  左右的云母 1/4 波片可产生左旋圆偏振光  $\sigma^+$ 。透镜  $L_1$  可将光源发出的光变为平行光，其焦距常采用  $f = 5 - 8\text{cm}$  的凸透镜。透镜  $L_2$  将透过样品泡的平行光会聚到光电接受器上。

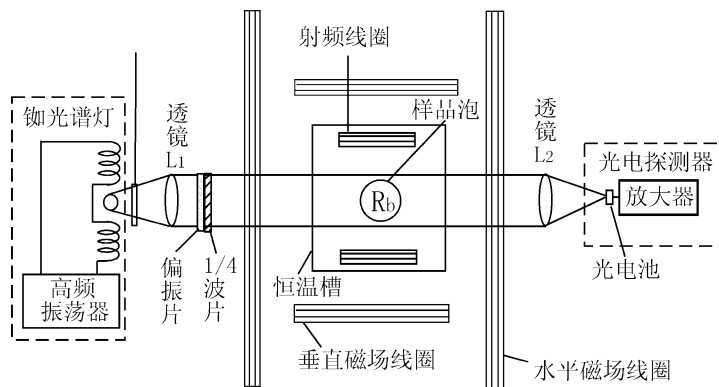


图4 光泵磁共振实验装置

产生水平磁场的亥姆霍兹线圈的轴线应与地磁场水平分量方向一致（即应指向南北方向），其大小  $B_0$  可由 0 至 2 高斯或更高连续可调。水平方向扫场的调节范围为几十毫高斯至 1 高斯左右，扫场信号的输出方式有方波和三角波两种，并与示波器的扫描同步，频率由几 Hz 至十几 Hz 为宜。产生垂直磁场的亥姆霍兹线圈用以抵消地磁场的垂直分量，以获得最佳的共振信号。射频线圈放在样品泡两侧并使  $\vec{B}_1$  垂直于  $\vec{B}_0$ ，射频信号由信号发生器产生，其频率由几百 KHz 到几 MHz，功率由几 mW 到 1W 或更大些。

样品泡是一个充有适量天然 Rb、直径约 5cm 的玻璃泡，泡内还充有约 10Torr 的氮、氩等缓冲气体。样品泡放在恒温槽中，温度可控制在  $30^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$  之间，且温度的波动小于  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。光检测器由光电接收器及放大电路组成。光电接收元件可采用光电管或光电池。光电管响应速度快，约为  $10^{-9}$  s，光电池较慢，为  $10^{-4}$  s，但光电池受光面积大、内阻低。本实验采用光电池。放大电路最好用直流耦合电路，波形畸变小。当不测量光抽运时间及弛豫时间时，用交流耦合电路也可以。

#### 四、实验内容

1. 加热样品泡和 Rb 灯。通常样品泡的温度应稳定在  $40 - 60^\circ\text{C}$  之间，而 Rb 灯的温度控制在  $90^\circ\text{C}$  左右。预热时间大约需要半小时，待“灯温”、“池温”的指示灯亮后，就可以开始做实验。
2. 调节光源、透镜、样品泡、光电池等元件的位置，使打到样品泡上的光为平行光，调节  $L_2$  使光电池受光量最大。
3. 消除地磁场垂直分量对信号的影响。将扫场线圈的输出方式设为方波，调节其振幅使磁场为 0.5—1 高斯。加上外磁场的瞬间，基态各 Zeeman 子能级上的粒子数仍接近热平衡分布，即可认为各子能级上的粒子数大致相等，因此，这一瞬间有总粒子数的 7/8 可吸收  $D_1$  的  $\sigma^+$  光，对光的吸收最强。随着粒子逐渐被抽运到  $m_F = +2$  子能级上，能够吸收光的粒子数逐渐减少，因而透过样品的光强逐渐增加。当  $m_F = +2$  子能级上的粒子数达到饱和时，透过样品的光强达到最大。方波扫过零并反向时，Zeeman 子能级随之发生简并及再分裂，能级简并时，Rb 原子因碰撞导致自旋方向混乱而失去偏极化。重新分裂后，各 Zeeman 子能级的粒子数又近似相等，对  $D_1$  光的吸收又达最大值。这就是光抽运信号。

地磁场对光抽运信号有很大影响，特别是地磁场的垂直分量。因此安装了一对垂直方向的亥姆霍兹线圈以抵消其影响。当垂直方向总磁场为零时，地磁场的垂直分量被抵消，光抽运的信号最大。

4. 观察磁共振信号。在本实验中采用扫场法测量磁共振信号，即保持射频场的频率不变，通过改变稳恒磁场的大小得到共振信号。首先给样品泡加上射频场  $B_1$ ，扫场信号选择锯齿波输出，改变水平磁场的大小，测量  $^{87}\text{Rb}$  及  $^{85}\text{Rb}$  发生共振时磁场的大小。由实验数

据计算  $^{87}\text{Rb}$  及  $^{85}\text{Rb}$  的  $g_F$  值, 并与理论值进行比较。

$$\text{参考数据: } ^{87}\text{Rb}, \frac{f_1}{B_0} = 7.0\text{GHz/T}; \quad ^{85}\text{Rb}, \frac{f_1}{B_0} = 4.667\text{GHz/T}$$

5. 测地磁场大小。由实验数据计算地磁场的水平和垂直分量。

## 五、预习思考题

1. 计算出 Rb 原子基态超精细结构的  $g_F$  值
2. 本实验中实现光抽运的实验条件是什么? 光抽运的物理过程如何? 结果如何?
3. 光抽运为什么要用单一的左旋或右旋圆偏振光? 如果是自然光或者其他偏振光会对实验结果有什么影响?
4. 如何观察光抽运?
5. 实现磁共振跃迁的实验条件是什么? 过程如何? 结果如何?
6. 如何观察磁共振跃迁?

## 参考文献

- [1] 吴思诚, 王祖铨.近代物理实验(第三版).北京: 高等教育出版社, 2005
- [2] A.科尼.原子光谱学和激光光谱学.北京: 科学出版社, 1984
- [3] 杨福家.原子物理学.北京: 高等教育出版社, 1990 年

## 附录 磁共振实验绪言

### 一、引言

共振是自然界中普遍存在的一种客观现象。共振技术被广泛应用于机械、化学、力学、电磁学、光学、原子与分子物理学、工程技术等几乎所有的科技领域, 特别是在 21 世纪蓬勃发展的信息技术、基因科学、纳米材料、航天技术等高新技术领域中, 更是大量运用到共振技术。磁共振是发生在既有角动量又有磁矩的系统在磁场作用下形成的塞曼能级间的共振感应跃迁, 它不但具有一般共振的共性, 还有其自身的特点。在目前可得到的磁感应强度的条件下, 磁共振所涉及的共振频率通常处于射频与微波频段。

### 二、磁共振理论及技术的发展历史

与原子磁距测量和磁共振相关的研究和发明先后获得了四次诺贝尔奖物理学奖, 一次化学奖和一次医学奖(具体内容见表 4-0-1), 由此可见, 磁共振技术的诞生不仅在物理学的发展史上有着十分显著的影响, 而且在科学研究的众多领域以及我们的日常生活中都有着广阔的应用前景。

1921 年, 斯特恩(Otto Stern)和盖拉赫(W.Gerlach)合作, 完成了近代物理学发展史上著名的斯特恩-盖拉赫实验, 该实验利用银原子束在非均匀磁场中的偏转, 首次找到了原子能级空间量子化的实验证据, 为“电子自旋”概念的提出奠定了实验基础。

1924 年, 包利(W. Pauli)在研究某些元素的光谱超精细结构时提出了自旋的概念, 并把原子光谱的超精细结构看成是核自旋与电子轨道运动相互作用的结果。1925 年, 当时还是年轻学生的 S.A.Goudsmit 和 G.Uhlenbeck 用此概念来解释元素的光谱精细结构获得成功。1926 年, 斯特恩提出用分子束实验测定核磁距, 并于 1933 年首次获得了质子的磁距, 但其结果还不够精确, 误差约为 10%。

1938年，斯特恩的学生拉比（Isidor Isaac Rabi）将射频共振方法应用于分子束技术，实现了更精确的核磁矩的测量。在此实验中，拉比在样品上加上一射频磁场，以促使超精细结构、塞曼能级之间产生跃迁，从而精确的测量核磁距，其精确度可达千分之几，比斯特恩等人的方法提高了近两个数量级。他们都是创建核磁共振技术的先驱。

1944年前苏联的 E.Zavoisky 首次提出了电子自旋共振（ESR）。1945年，布洛赫（Felix Bloch）和珀塞尔（Edward Purcell）发展了拉比的分子束共振法，各自独立的创立了核磁共振技术（简称 NMR）。1945年12月，珀塞尔和他的小组在石蜡样品中观察到了质子的核磁共振吸收信号，1946年1月，布洛赫小组也在水样品中观察到了质子的核磁感应信号，虽然他们的方法稍有不同，但几乎同时在凝聚态物质中发现了核磁共振。所谓的核磁共振，是指具有磁距的原子核在恒定磁场中由电磁波引起的塞曼能级之间的共振跃迁现象。在解释核磁共振现象时，珀塞尔采用了量子力学的能量吸收理论，而布洛赫采用了更复杂并更成熟的磁化矢量感应理论，创立了著名的布洛赫方程，并在方程中引入了纵向弛豫和横向弛豫时间。事实上，ESR 和 NMR 的原理是完全相同的，只是由于电子的磁距比核磁距大三个数量级，所以 ESR 常使用微波频段的电磁波，而 NMR 使用射频频段的电磁波，所以 NMR 实验技术后来也常被用来观测 ESR 现象。

自核磁共振和电子顺磁共振发现之后，早期主要用于对原子结构和性质的研究，如测量电子和核的磁距、电四极矩等，后来则被广泛用于分子（特别是有机分子和生物大分子等）的组成和结构分析、生物活体分析、无损检测等方面，并能够用来观测一些动态过程（如化学反应、生化过程等）的变化。

以上所涉及的磁共振实验通常是在凝聚态中的粒子处于热平衡的状态下进行的，1955年，法国的卡斯特勒（Alfre Kastler）利用圆偏振光激发原子，使原子聚集在基态的某一能级，也就是改变了基态某一能级的集居数，这就是所谓的光抽运，并在射频场作用下，实现了超精细塞曼能级之间的激发态磁共振跃迁。这种光磁共振的方法很快就发展成为研究原子物理的一种重要的实验方法，利用此原理可以制成测量微弱磁场的磁场强度计，也可制成高稳定度的原子频标。卡斯特勒用光抽运的方法最早实现了粒子数的反转，成为激光器发明的先导，被后人誉为“激光之父”。

表 1 与原子磁距和磁共振相关的诺贝尔奖列表

获奖时间	获奖名称	获奖人	获奖原因
1943年	物理学	斯特恩（美国）	在发展分子束方法上所作的贡献和质子的磁距的测量。
1944年	物理学	拉比（美国）	用共振方法记录了原子核的磁特性。
1952年	物理学	布洛赫和珀塞尔（美国）	发现了核磁共振的新方法。
1966年	物理学	卡斯特勒（法国）	发现和发展了研究原子核磁共振的光学方法。
1991年	化学奖	恩斯特（瑞士）	发展核磁共振光谱高分辨方法
2003年	医学奖	劳特布尔（美国）和曼斯菲尔德（英国）	发明核磁共振成像技术

由于磁共振技术被广泛的应用到化学、生物等领域，核磁共振仪得到了迅速的发展，70年代利用超导磁体造出了 8T 的磁场，使得核磁共振仪的分辨率大大的提高。瑞士科学家恩斯特就因在发展核磁共振光谱高分辨方法上取得的成就获得了 1991 年诺贝尔化学奖。1973 年，美国科学家保罗·劳特布尔和英国科学家彼得·曼斯菲尔德把样品放在一个稳定的磁场中，再加上梯度磁场，通过探测样品的核磁共振信号，描绘出样品的内部结构，即所谓的核磁共振成像技术。此技术一诞生，就受到医学界的追捧，因为它可以对人体进行无创伤、无辐射的检测，成为研究人体关节、脑部和其他重要器官病变的先进工具，每年世界各地的医生要

进行超过数千万次的核磁共振成像检测,这使得保罗·劳特布尔和彼得·曼斯菲尔德在 2003 年获得诺贝尔奖医学奖成为理所当然的事情。

### 三、磁共振理论

首先,原子的磁矩是一切物质磁性的起源。原子是由电子和原子核组成的。电子具有轨道运动和自旋运动两种运动形式,处于旋转运动状态下的电子,相当于一个电流闭合回路,这就必然导致磁矩的产生。质子和中子的自旋导致了核磁矩的产生。通常核磁矩要比电子的磁矩小大约三个数量级,因此,对于那些电子的总磁矩不为零的原子,其磁矩主要来自电子,只考虑电子自旋的磁共振就是电子自旋共振,既考虑电子自旋磁矩又考虑轨道磁矩的共振就是电子的顺磁共振;当电子总磁矩为零时,原子的磁矩就取决于核磁矩了,此时发生的共振现象就是核磁共振。不过,发生在原子的超精细能级间的共振现象,比如光泵磁共振,就必须涉及到电子与原子核之间角动量的耦合。

对于磁共振信号,通常有量子力学和宏观经典力学两种描述方法。这两种方法在帮助我们理解磁共振现象时各有长处。在量子力学中,通常用能级的概念来描述量子化的原子能量。对于角动量量子数相同而磁量子数不同的磁能级在外加磁场为零时,其能量相等但角动量的取向不同,即这些磁能级是简并的。当将角动量不为零的原子放在静电场  $\vec{B}_0$  中时,具有不同磁量子数的原子在磁场中获得的附加能量不同,并导致磁能级的等距分裂。如果在垂直于  $\vec{B}_0$  的平面内加一射频场,当其频率  $f = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$  时,处在较低磁能级的原子会吸收电磁辐射的能量而跃迁到较高磁能级,这就是量子力学意义上的磁共振。

宏观经典力学在处理磁共振现象时,首先承认原子的磁矩是量子化的,并用单位体积中微观磁矩矢量之和,即磁化强度  $\vec{M}$  来描述微观系统的磁矩,在没有外磁场时,这些小磁矩的方向是无规则的,不体现出任何宏观的磁现象,即  $\vec{M} = 0$ ; 但当外磁场  $\vec{B}_0$  不为零时,这些微观的磁矩会在一定时间内沿着磁场的方向排列,从无序变为有序(统计意义上的有序,即沿磁场方向取向的磁矩),这样就产生了一个宏观上不为零的磁化强度,  $\vec{M}$ 。在热平衡时,  $\vec{M}$  只有沿外磁场  $\vec{B}_0$  方向的分量  $M_z$ , 简写做  $M_0$ , 而垂直于外磁场  $\vec{B}_0$  方向的分量  $M_x = M_y = 0$ 。

在外场  $\vec{B}_0$  中,磁化强度  $\vec{M}$  受到的力矩为  $\vec{M} \times \vec{B}_0$ , 并以频率  $\omega_0 = |\gamma B_0|$  绕外场  $\vec{B}_0$  进动。在共振实验中,除了恒定磁场  $\vec{B}_0$  外,还要在 x、y 平面内加上线偏振射频磁场  $\vec{B}_1$ , 此时  $\vec{M}$  还要绕着  $\vec{B}_1$  转动,这种转动在磁共振中称为章动。一旦磁矩开始章动,就意味着磁矩受到激发。章动的角度取决于  $\vec{B}_1$  的大小。磁化强度受到激发后,就处于一种不平衡的状态,即  $\vec{M}$  的大小和方向会发生改变。通常把系统由非平衡态恢复到平衡态的过程称为弛豫过程。 $\vec{M}$  大小的改变,即  $M_z$  的改变会导致系统的能量发生变化,要恢复到最初的  $M_0$ , 系统中的粒子就需要与晶格产生相互作用,吸收能量或者经历无辐射跃迁释放能量,这就是所谓的自旋-晶格弛豫,也叫纵向弛豫,其弛豫时间用  $T_1$  表示。 $\vec{M}$  方向的改变,使得  $M_x$  和  $M_y$  的值发生变化,但它们的改变不会导致系统能量的改变,而是通过系统内部磁矩与磁矩之间的能量交换过程,改变磁矩之间的相位相关性,恢复旋进相位的随机分布,从而使其恢复到  $M_x = M_y = 0$  的状态,这种弛豫就是自旋-自旋弛豫,也叫即横向弛豫,其弛豫时间用  $T_2$  表示。

系统的进动和章动统一由著名的布洛赫(Bloch)方程来描述。通常布洛赫方程的解是很复杂的。当系统在外场和弛豫的作用下达到平衡后得到的解就是方程的稳态解。通常稳态解是用系统的动态磁化率来表示,其实部代表了电磁波相速度的变化,其随电磁波频率的变化称为磁化率的色散;而其虚部反映了电磁波在传播中的振幅衰减,这表示样品对交变磁场的吸收。

很明显,量子力学的核磁吸收观点简单明了,但在考虑磁共振信号的产生时并不顾及射频场的大小、射频脉冲的宽度以及磁矩与磁矩之间的相互作用等因素,这对解释磁共振信号的幅度和线宽带来了不便,因此,这种能量吸收的磁共振观点一般只作为学习磁共振的入门知识,要深入了解磁共振,特别是在设计磁共振实验仪器和解释磁共振信号的幅度和线宽时,



就必须了解和掌握磁共振的宏观经典力学描述——电磁感应理论。因此，将这两种处理方法有机的结合起来，可以帮助我们更好、更全面地理解磁共振实验的原理和探测方法。

#### 四、磁共振信号的产生和测量

在一般的磁共振实验中，样品通常是放在一个 LC 谐振回路的线圈中的，由于受到磁场均匀度等条件的限制，其体积不能太大，因此，将样品放在线圈中可以增加线圈与样品之间的耦合。当线圈内放入样品后，它的电路参数会发生改变。设空心线圈本身的自感为  $L_0$ ，当在线圈中加入磁化率为  $\chi_0$  的样品后，线圈的自感就变为  $L = L_0(1 + \chi_0)$ ，这时，若在线圈上加上交变电流，线圈的自感就变为  $L = L_0[1 + \chi(\omega)]$ ，其中  $\chi(\omega)$  就是样品的动态磁化率。此时线圈的阻抗可表示为：

$$Z = iL_0\omega(1 + \chi') + \chi''\omega L_0 + r_0,$$

其中  $r_0$  是线圈的电阻， $\chi'$  和  $\chi''$  代表动态磁化率的实部和虚部，由此可见， $\chi'$  使线圈的电感发生改变，也就是使回路的谐振频率发生改变；而  $\chi''$  仅使线圈的电阻发生改变，电阻的改变使得消耗在线圈上的功率发生改变，这跟前面提到的动态磁化率的虚部表示对交变场的吸收是相对应的。通常加在线圈上的交变磁场的频率是固定不变的，当样品的进动频率和线圈的谐振频率相同时，会发生共振，此时回路的阻抗最大，且呈电阻性，入射信号与发射信号同相；当两者不相等时，回路阻抗变小，且入射信号与发射信号有一相位差  $\Delta\phi$ 。因此通过测量线圈中反射功率随磁场的变化就得到  $\chi''$ ，通过测量  $\Delta\phi$ ，就可得到  $\chi'$ 。

另一方面， $\chi''$  随频率的变化是与系统的弛豫时间相关的，因此通过  $\chi''$  的测量，也可以得到系统的横向与纵向弛豫时间。由于磁场均匀度对弛豫时间的影响很大，在稳恒状态下测量弛豫时间有时会遇到困难，所以在实际测量中，常采用瞬态测量的方法来测量弛豫时间。瞬态测量常常要用到傅里叶变换，在信号处理上相对比较复杂，离不开计算机技术，但它可以测量到稳态方法得不到的一些物理参数。

微波段的磁共振测量与上述测量方法类似，但由于微波的特殊性质，常用所谓的品质因素和微波功率取代电阻和电感进行信号测量。

#### 五、磁共振仪的工作方式

在核磁共振技术诞生之初，核磁共振实验多以连续波方式为主，能研究的核很少。1965 年，快速傅立叶变换计算机程序得到广泛应用，核磁共振仪也开始采用脉冲工作方式。脉冲核磁共振仪的出现，使得磁共振技术的潜力和优势得到了充分的发展，并以惊人的推广速度和发展速度成为众多领域中广泛使用的物质结构分析方法。如今，脉冲核磁共振仪的应用范围远远高于连续磁共振仪，在核磁共振成像设备中全部采用脉冲共振工作方式。

##### 1. 磁共振的连续工作方式

此工作方式又可分为扫频和扫场两种工作形式。在扫频工作方式中，外加恒定磁场  $B_0$  维持不变，而射频的频率可以连续改变，当其频率满足  $f = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$  时，系统会吸收其能量产生共振现象。在扫场方式中，射频场的频率恒定，并在恒定外磁场  $B_0$  上叠加一个可连续变化的小磁场，通过改变外磁场的大小可观察到磁共振信号。实际的实验仪器中，扫场法较为常用。

在连续工作方式中，通常要求扫描的速度要远小于样品的弛豫时间，以满足所谓的慢通过条件，从而获得稳定、真实的信号。另外，此工作方式通常需将射频场的强度限制在较小的数值，以避免信号的饱和，这导致其探测灵敏度低。因此，磁共振仪的这种连续工作方式不利于测量那些信号较小的样品。

##### 2. 磁共振仪的脉冲工作方式

在脉冲工作方式中，一系列频率为共振频率且作用时间短的强射频脉冲作用到样品上，使磁矩产生突发的进动，通过测量脉冲作用过后磁化强度  $\vec{M}$  的自由衰减信号（FID），并结

合傅立叶变换可获得样品的瞬态共振信息。在此方法中,脉冲的作用时间决定了磁化强度 $\vec{M}$ 翻转的角度,从而决定了探测信号的大小,通常采用所谓的 $90^\circ$ 脉冲,即脉冲在作用时间内刚好使磁化强度 $\vec{M}$ 翻转 $90^\circ$ ,此时检测到的信号最大。

在脉冲工作方式中,由于脉冲的作用时间短,不满足定态条件从而避免了信号的饱和,因此可使用较强的射频信号源,增加探测信号的强度,这使磁共振仪的灵敏度得到大幅度的提高。利用 FID 信号还可以较方便的获得样品的横向弛豫时间 $T_2$ 。另外,在脉冲共振信号经计算机作傅立叶变换后得到的磁共振谱上,可以直接读取样品的化学位移,从而可以方便地分析样品的结构组成。

### 参考文献

1. 杨福家. 原子物理学. 北京: 高等教育出版社, 1990
2. 冯蕴深. 磁共振原理. 北京: 高等教育出版社, 1992
3. 毛希安. 现代核磁共振使用技术及应用. 北京: 科学技术文献出版社, 2000
4. 周永洽. 分子结构分析. 北京: 化学工业出版社, 1991