

连续与脉冲核磁共振

核磁共振技术（Nuclear Magnetic Resonance, 简称 NMR）是由布洛赫（Felix Bloch）和珀塞尔(Edward Purcell)于 1945 年分别独立的发明的, 此方法能够大大地提高核磁矩测量的精度。此后许多物理家进入此研究领域, 使其迅速发展并形成一门新兴的实验技术。核磁共振自发明以来已取得了惊人地发展, 如今 NMR 不仅是一种直接而准确的测量原子核磁矩的方法, 而且已成为研究物质微观结构的工具, 如研究有机大分子结构, 精确测量磁场及固体物质的结构相变, 等等。另外, 由于这种方法在对样品进行测量时, 不会破坏样品, 也不会破坏物质的化学平衡态, 所以尤其适用于生命机体的研究。核磁共振成像技术已成为检查人体病变方面的有力武器, 在生物学、医学、遗传学等领域都有重要应用。

核磁共振谱仪按射频场施加的方式不同分为连续波谱仪和脉冲波谱仪。前者射频场连续不断地加到样品上, 得到的是频率谱（波谱）；后者射频场以窄脉冲方式加给样品, 得到的是时间谱或自由感应衰减信号随时间变化, 经傅立叶变换后可转变为频率谱。在本实验中, 我们既采用连续波谱仪, 也采用脉冲波谱仪。

本实验以水中的氢核为主要研究对象, 目的在于掌握核磁共振技术的基本原理和观测方法。

§1 实验原理

一、核磁共振的量子力学描述

在原子物理中, 我们已知原子核中的质子和中子都具有轨道和自旋角动量, 因此, 原子核的磁矩应该是质子磁矩和中子磁矩的总合。质子带有一个正电荷, 其自旋必然导致磁矩的产生, 中子虽然不带电, 但其内部存在电荷分布, 也会产生自旋磁矩, 中子的磁矩与其自旋角动量的方向相反。通常, 若核内质子数 Z 与中子数 N 都为偶数, 其质量数 $A=Z+N$ 也为偶数, 如 $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{32}_{16}\text{S}$, ... 等原子核, 这类核的自旋量子数 $I=0$, 角动量和核磁矩都为零, 在这些原子核中观察不到核磁共振现象; 若核内的质子数 Z 与中子数 N 都为奇数, 则质量数 $A=Z+N$ 为偶数, 这样的原子核的自旋量子数 I 为整数, 如 ^2_1H , ^8_7N ... 等, 如果核的质量数也为奇数, 则 I 为半整数, 如 ^7_3Li 核的 $I = \frac{3}{2}$; ^1_1H , $^{13}_6\text{C}$, $^{15}_7\text{N}$, $^{19}_9\text{F}$, $^{31}_{15}\text{P}$ 等核的 $I = \frac{1}{2}$, 这几种核是核磁共振实验中最常见的研究对象。

自旋量子数为 I 的原子核, 其自旋角动量 $\vec{P}_I$ 和核磁矩 $\vec{\mu}_I$ 的大小分别为:

$$P_I = \sqrt{I(I+1)}\hbar, \quad (1)$$

$$\mu_I = g_N \frac{e}{2m_p} P_I, \quad (2)$$

其中量子数 I 只能取整数或半整数, 即 $I=0, 1/2, 1, 3/2, \dots$; m_p 为核子质量, g_N 是核子的朗德因子, 质子和中子的朗德因子是不同, 其值很难计算, 一般是通过实验方法测得, g_N 对不同的原子核也有不同的值, 它不仅反映了核的不同质量数和电荷数, 还反映出核内

部自旋和磁矩的实验关系。

上面的两式可合并为：

$$\mu_I = g_N \frac{e\hbar}{2m_p} \sqrt{I(I+1)} \quad (3)$$

常定义核磁子 μ_N 为：

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.0492 \times 10^{-24} \text{ erg/Gauss} ,$$

另一方面，核磁矩与其自旋角动量的比值称为旋磁比：

$$\gamma = \frac{\vec{\mu}_I}{\vec{P}_I} = g_N \frac{\mu_N}{\hbar} \quad (4)$$

就是说，如果以 μ_N 为核磁矩的单位， $\hbar$ 为角动量的单位，则旋磁比 γ 在数值上等于 g_N 。

自旋量子数不为零的原子核置于静磁场中时，其空间取向会量子化。一个自旋量子数为 I 的核，它的角动量及核磁矩在外磁场方向的投影 P_z 和 μ_z 的取值分别为：

$$\begin{aligned} P_z &= m_I \hbar, \\ \mu_z &= \gamma m_I \hbar, \quad m_I = I, I-1, \dots, -I \end{aligned} \quad (5)$$

式中 m_I 称为核的磁量子数。图 1 给出了 $I = \frac{1}{2}, 1$ 两种情况下，核磁矩的空间取向量子化情形。

当原子核处于外磁场 $\vec{B}$ 中时，由于核磁矩与外磁场的相互作用使得原子核获得附加能量，即：

$$E = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B} = -\mu_z B = -m_I \gamma \hbar B \quad (6)$$

由此可见，具有不同磁量子数的原子核获得的能量是不同的，这就会使原来简并的磁能级发生分裂，即著名的塞曼分裂。由(6)式可知磁能级在外磁场中的分裂是等间距的，其相邻两个磁能级间的能量差是：

$$\Delta E = \gamma \hbar B = \hbar \omega$$

(7)

磁能级之间跃迁的量子力学选择定则为：

$$\Delta m_I = \pm 1 \quad (8)$$

所以若在垂直于 $\vec{B}$ 的平面内加上一个射频磁场，当其频率 $f = \frac{\gamma B}{2\pi}$ 时，处在较低能态的核

会吸收电磁辐射的能量而跃迁到较高能态，这就是量子力学意义上的核磁共振。

根据爱因斯坦电磁辐射理论，受激吸收系数与受激辐射系数相等，且爱因斯坦受激辐射系数 B_m 与自发辐射系数 A_m 之间满足：

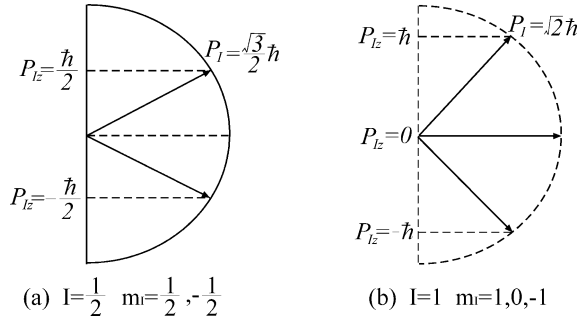


图 1 核自旋角 P 动量空间取向量子化示意图。

$$\frac{B_m}{A_m} = \frac{2}{\hbar} \left(\frac{\pi c}{\omega} \right)^3. \quad (9)$$

在磁共振中，由于磁能级之间的能量差别很小，即 ω 很小，因此 A_m 与 B_m 相比完全可以忽略，即自发辐射完全可以忽略，这是磁能级与光频能级间跃迁的不同之处，这也涉及后面要讲的弛豫问题。

二、核磁共振的宏观理论

在外磁场中核磁矩的取向量子化基础上，布洛赫利用法拉第电磁感应理论，建立了著名的布洛赫方程，用经典力学的观点系统地描述了核磁共振现象，此理论比量子力学的核磁共振理论复杂得多，但它给出的物理图象非常清晰，在解释横向弛豫和设计核磁共振仪时很有用。在以下的内容中，将着重介绍核磁共振的宏观理论，

1. 单个核的拉摩尔进动

有角动量 $\vec{P}$ 及磁矩 $\vec{\mu}$ 的粒子在外磁场 $\vec{B}$ 中会受到力矩 $\vec{L} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ 的作用，其运动方程为：

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{L} = \vec{\mu} \times \vec{B}. \quad (10)$$

将(4)式带入上式，则有：

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}, \quad (11)$$

显然，磁矩的运动与所处外磁场的性质有关，下面将分别讨论在静磁场和变化磁场条件下，微观磁矩的具体运动情况。

(1) $\vec{\mu}$ 在静磁场中的运动。

设外加磁场 $\vec{B}_0 = B_0 \hat{k}$ ，分解矢量方程(11)式可得：

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\mu_x}{dt} &= \gamma \mu_y B_0 \\ \frac{d\mu_y}{dt} &= -\gamma \mu_x B_0 \\ \frac{d\mu_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

将上式中的前两个方程对 t 再次求导，然后互相代入，则：

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \mu_x}{dt^2} + \gamma^2 B_0^2 \mu_x &= 0 \\ \frac{d^2 \mu_y}{dt^2} + \gamma^2 B_0^2 \mu_y &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

若令 $\omega_0 = |\gamma B_0|$ ，可得到上式的解为：

$$\left. \begin{aligned} \mu_x &= \mu \sin \theta \sin(\omega_0 t + \delta) \\ \mu_y &= \mu \sin \theta \cos(\omega_0 t + \delta) \\ \mu_z &= \mu \cos \theta \end{aligned} \right\}, \quad (14)$$

其中 θ 为 $\vec{\mu}$ 与 $\vec{B}_0$ 间的夹角，它是由初始条件决定的常数。由此可见，在外加静磁场 $\vec{B}_0$ 作用下，微观磁矩 $\vec{\mu}$ 绕静磁场进动，进动角频率即拉摩尔频率 $\omega_0 = |\gamma B_0|$ ， ω_0 与 $\vec{\mu}$ 和 $\vec{B}_0$ 的夹角 θ 无关。当初始条件确定后， θ 即为常数，因此， $\vec{\mu}$ 在x-y平面上的投影 $\mu_{\perp}$ 和在z轴方向的投影 μ_z 都是常数。如图2所示。

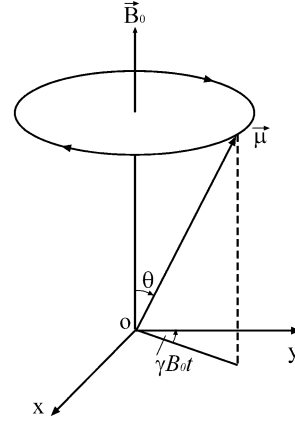


图2 磁矩在恒定外磁场中的进动

(2) $\vec{\mu}$ 在随时间变化的磁场中的运动

若除了在z方向加上静磁场 $\vec{B}_0$ 外，又在x-y平面内加上一个以 $\vec{\omega}_0$ 旋转的变化磁场 $\vec{B}_1$ ，则 $\vec{\mu}$ 的运动要复杂得多。在静止坐标系，即实验室坐标系中不容易马上看出其运动规律。为此，我们先研究 $\vec{\mu}$ 在转动坐标系中的运动。

由理论力学可知，在静止坐标系中，矢量 $\vec{\mu}$ 的时间变化率 $\frac{d\vec{\mu}}{dt}$ 与其在以 ω_0 转动的坐标系中的时间变化率 $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t}$ 之间的关系为：

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = \frac{d\vec{\mu}}{dt} - \vec{\omega}_0 \times \vec{\mu}. \quad (15)$$

若只存在 $\vec{B}_0$ 场，将(11)式代入上式，则有

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0 - \vec{\omega}_0 \times \vec{\mu} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_e, \quad (16)$$

其中 $\vec{B}_e = \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}_0}{\gamma}$ 是在转动坐标系中观测到的有效磁场。若取转动坐标的角频率

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0 \quad (17)$$

$$\text{则} \quad \vec{B}_e = 0, \quad \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = 0 \quad (18)$$

即当转动坐标的角频率与 $\vec{\mu}$ 绕 $\vec{B}_0$ 的拉摩尔频率一致时，在转动坐标中，有效磁场为0， $\vec{\mu}$ 不受力矩作用，因而是静止的。

若此时加上 $\vec{B}_1$ ，在转动坐标系中有效磁场为：

$$\vec{B}_e = \vec{B}_1 + \left[\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}_0}{\gamma} \right] = \vec{B}_1 \quad (19)$$

即在转动坐标系中有效磁场是一个静止的磁场。因此， $\vec{\mu}$ 在转动坐标系中将绕 $\vec{B}_1$ 进动。其解与(14)式类似，不过其进动角频率为 $\omega_1 = |\gamma B_1|$ ， $\vec{\mu}$ 沿 $\vec{B}_1$ 方向的分量为常量， θ 应换为 $\vec{\mu}$ 与 $\vec{B}_1$ 间的夹角。通常设开始时 $\vec{\mu}$ 与 $\vec{B}_1$ 相垂直，于是 $\vec{\mu}$ 在 $\vec{B}_1$ 方向的分量恒为零。也就是说， $\vec{B}_1$ 一旦垂直于 $\vec{\mu}$ 与 $\vec{B}_0$ 构成的平面，以后就永远保持垂直，如图3所示。

由于绝对运动等于相对运动叠加牵连运动，从图2和图3可知， $\vec{\mu}$ 的端点是在以 μ 为

半径的球面上由上至下，又由下至上地作往复螺旋运动。设 $B_1 \ll B_0$ 则 $\omega_1 \ll \omega_0$ ，即 $\vec{\mu}$ 绕 $\vec{B}_0$ 的转动比绕 $\vec{B}_1$ 的转动快得多。因此， $\vec{\mu}$ 的运动可形象地看作，一个由 $\vec{\mu}$ 以 ω_0 旋转而成的锥面由 $+\hat{k}$ 方向逐渐打开，经过 x-y 平面时变成圆形平面，再向下逐渐收拢于 $-\hat{k}$ 方向；然后，又逐渐向上打开成锥面，最后，收拢于 $+\hat{k}$ 方向形成一个振荡周期，振荡角频率为 ω_1 。图 4 画出了 t_1 、 t_2 两个时刻 $\vec{\mu}$ 在两个极限位置的运动情况。

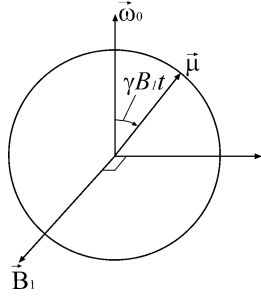


图 3 在转动坐标系中看到的 $\vec{\mu}$ 的进动。

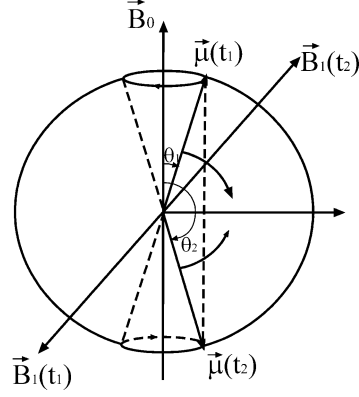


图 4 在实验室坐标系看到的 $\vec{\mu}$ 的运动。

2. 磁化强度矢量 $\vec{M}$

实际的样品不是单个磁矩，而是由大量这种磁矩构成的复杂系统，系统也不是孤立的，而是与周围物质有一定的相互作用。另外，如前所述，磁矩及其在磁场中的取值是量子化的。单位体积中微观磁矩矢量之和称为磁化强度，用 $\vec{M}$ 表示

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (20)$$

Σ 遍及单位体积。磁化强度是一个宏观量，故更适合于作经典处理。在外场 $\vec{B}_0$ 中，它受到的力矩为 $\vec{M} \times \vec{B}_0$ ，因此

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0, \quad (21)$$

即 $\vec{M}$ 以频率 $\omega_0 = |\gamma B_0|$ 绕外场 $\vec{B}_0$ 进动。

$\vec{M}$ 的运动规律同样可由(14)式描述，但决定 θ 的初始条件应由量子力学确定。用 $I = \frac{1}{2}$ 的核作为例子，设沿 z 方向有恒定外场 $\vec{B}_0$ 。由于空间量子化，磁矩 $\vec{\mu}$ 在空间只有两种不同取向，对应于磁量子数 $m_I = \pm \frac{1}{2}$ 两个状态。 $\vec{\mu}$ 只能分布在如图 5 所示的两个锥面上。沿上锥面分布的磁矩在外磁场中获得的附加能量为：

$$E_{m_I = \frac{1}{2}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -m_I \gamma \hbar B_0 = -\frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 \quad (22)$$

沿下锥面分布的磁矩获得的附加能量为：

$$E_{m_I = -\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 \quad (23)$$

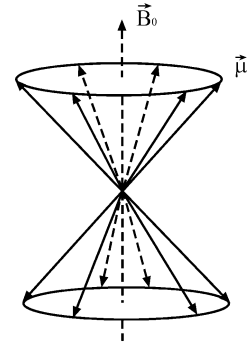


图 5 $I = \frac{1}{2}$ 的核系统热平衡时核磁矩取向的分布情况。

可见，上锥面相应于能量较低的状态而下锥面相应于能量较高的状态，所以，当磁矩系统处于热平衡时，位于上锥面的粒子总数 N_{10} 将约多于位于下锥面的粒子总数 N_{20} ，根据玻尔兹曼分布可得

$$\frac{N_{20}}{N_{10}} \approx \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\gamma \hbar B_0}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar \omega_0}{kT}\right) \quad (24)$$

由于 $\hbar \omega_0 \ll kT$ 于是有

$$\frac{N_{20}}{N_{10}} \approx 1 - \frac{\hbar \omega_0}{kT}. \quad (25)$$

对于 γ 值最大的氢核，当 $B_0 = 1\text{T}$ 时， $\frac{N_{20}}{N_{10}} = 0.999993$ 与 1 非常接近。

此外，大量的核磁矩在锥面上是均匀分布的，而不是集中在某一侧面，所以，在热平衡时，单位体积中的磁化强度矢量 $\vec{M}$ 只有沿外磁场 $\vec{B}_0$ 方向的分量 M_z ，简写作 M_0 。而垂直于外磁场 $\vec{B}_0$ 方向的分量 $M_x=M_y=0$ 。因此，当加上转动场 $\vec{B}_1$ 时， $\vec{M} = M_0 \hat{k}$ 与 $\vec{B}_1$ 垂直的条件将自动满足。

对于 $I = \frac{1}{2}$ 的系统，很容易算出 M_0 的数值，令 $\vec{\mu}$ 在 z 轴上的投影为 μ ，由 (25) 式则有

$$M_0 = (N_{10} - N_{20})\mu = \frac{N_{10}\gamma \hbar B_0 \mu}{kT} \approx \frac{N\gamma \hbar B_0 \mu}{2kT}, \quad (26)$$

其中 $N \approx 2N_{10}$ 为粒子总数。对于 $I = \frac{1}{2}$ ，由 5 式有

$$\mu = \frac{1}{2} \gamma \hbar, \quad (27)$$

$$M_0 = \frac{N\mu^2}{kT} B_0. \quad (28)$$

对于 $I > \frac{1}{2}$ 的系统，可以证明有下面的关系式

$$M_0 = \frac{I+1}{3I} \frac{N\mu^2}{kT} B_0 = \chi_0 B_0, \quad (29)$$

式中 $\chi_0 = \frac{I+1}{3I} \frac{N\mu^2}{kT}$ 是顺磁磁化率。因为核磁矩 μ 比电子磁矩小三个数量级。故核顺磁磁化率比电子顺磁磁化率小六个数量级。

3. 弛豫过程

弛豫过程是指系统由非热平衡态向热平衡态过渡的过程。弛豫过程的存在，才使得核系统具有连续地吸收辐射场的能量，产生持续的核磁共振信号。

(1) 横向弛豫

在实际样品中，每一个核磁矩附近的局部场略有不同，因此，每一个核磁矩的进动频率也不完全一样。这样的系统在射频场作用下，产生非平衡态的进动相位相关，使得磁化

强度的横向分量 $M_{\perp}$ 不为零，在失去作用后向平衡态的相位无关演化，即向 $M_{\perp}$ (M_x , M_y) 为零演化，这一过程称为横向弛豫，其特征时间用 T_2 表示，称为横向弛豫时间。横向弛豫过程可写作：

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}, \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}. \quad (30)$$

横向弛豫过程源于核磁矩之间的自旋与自旋相互作用，即仅在自旋体系内部（核自旋与临近核自旋）之间交换能量，而不与外界交换能量，故自旋体系的总能量保持不变。因此，横向弛豫又称自旋-自旋弛豫过程。

（2）热弛豫

设在静磁场 $\vec{B}_0$ 中，处于上能级的粒子数为 N_2 ，下能级粒子数为 N_1 ，在射频场 $h\nu$ 作用下，不断有粒子从下能级跃到上能级。但同时由于热平衡作用，不断有粒子从上能级无辐射跃迁到下能级，这种弛豫称为热弛豫。参见图 6。由于热弛豫导致了上下磁能级上的粒子数差变大，从而使磁化矢量的纵向分量增大，所以又称纵向弛豫，其特征时间用 T_1 表示，称纵向弛豫时间。 $\vec{M}$ 的 z 分量 M_z 趋于热平衡时的 M_0 时满足以下规律：

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0), \quad (31)$$

其中 T_1 反映了沿 $\vec{B}_0$ 方向整个样品的磁矩恢复到平衡值时的快慢程度。

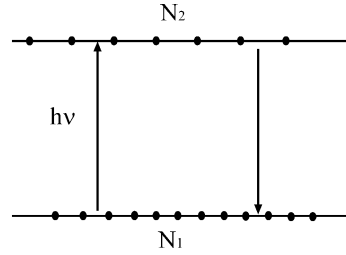


图 6 在射频场和热平衡作用下粒子的跃迁

4. 布洛赫方程

布洛赫 (Bloch) 假设磁场和核自旋体系自发弛豫两者独立地对宏观磁化强度矢量 $\vec{M}$ 发生作用，导出了著名的布洛赫方程。

如前所述，由于外场的作用，有

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}. \quad (32)$$

由于弛豫的作用，有

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\frac{M_x \hat{i} + M_y \hat{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \hat{k}, \quad (33)$$

其中 $\hat{i}$ 、 $\hat{j}$ 、 $\hat{k}$ 是 x 、 y 、 z 方向上的单位矢量。依布洛赫假设，各自的规律性不受另一因素的影响，那么把两个式子简单的相加起来，就得到描述核磁共振现象的基本运动方程式—布洛赫方程

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} - \frac{M_x \hat{i} + M_y \hat{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \hat{k}. \quad (34)$$

在实验中，外加磁场为 z 方向的恒定场 $\vec{B}_0$ 和振动方向在 x 、 y 平面内的线偏振场。这个线

偏振场可看作是等振幅的左旋圆偏振场和右旋圆偏振场的叠加。其中，只有旋转方向与 $\vec{M}$ 进动方向相同的圆偏振场才对 $\vec{M}$ 起作用。所以对于 γ 为正的系系统，起作用的是顺时针方向的圆偏振场，对于 γ 为负的系统则反之。这两个圆偏振场可表示为

$$\vec{B}_1 = B_1(\hat{i} \cos \omega t \pm \hat{j} \sin \omega t), \quad (35)$$

其中“ $-$ ”对应 $\gamma > 0$ ，“ $+$ ”对应 $\gamma < 0$ 。下面对 $\gamma > 0$ 的系统进行讨论。

由于

$$\vec{B} = \hat{i}B_1 \cos \omega t - \hat{j}B_1 \sin \omega t + \hat{k}B_0, \quad (36)$$

又因为 $\vec{M} \times \vec{B}$ 的三个分量分别是：

$$\hat{i}(M_y B_z - M_z B_y) \quad \hat{j}(M_z B_x - M_x B_z) \quad \hat{k}(M_x B_y - M_y B_x)$$

这样布洛赫方程(33)式变为

$$\left. \begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(-M_x B_1 \sin \omega t - M_y B_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

在各种条件下解上述方程式，可以解释各种核磁共振现象。

5. 布洛赫方程的稳态解

首先作坐标变换，取转动坐标 x' 、 y' 、 z' ， z' 与原来的 z 坐标重合， x' 与旋转磁场 $\vec{B}_1$ 固连，并与其方向一致。新坐标是与旋转磁场以同一频率 ω 转动的坐标系，如图 7 所示。图中 $\vec{M}_\perp$ 是 $\vec{M}$ 在垂直于恒定磁场 $\vec{B}_0$ 方向即 x' - y' 平面内的分量。设 u 和 $-v$ 分别为 $\vec{M}_\perp$ 在 x' 轴和 y' 轴方向上的分量，由图 7 可得

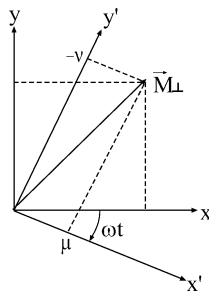
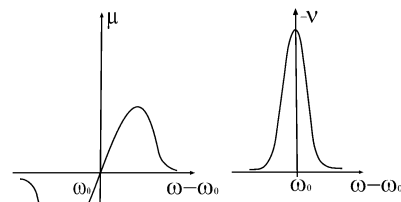


图 7 旋转坐标与实验室坐标系。



(a) 色散信号

(b) 吸收信号

图 8 稳态条件核磁共振的色散信号和吸收信号。

$$\begin{aligned} M_x &= u \cos \omega t - v \sin \omega t \\ M_y &= -v \cos \omega t + u \sin \omega t \end{aligned} \quad (38)$$

代入 (35) 式则有

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= -(\omega_0 - \omega)v - \frac{u}{T_2} \\ \frac{dv}{dt} &= (\omega_0 - \omega)u - \frac{v}{T_2} - \gamma B_1 M_z \\ \frac{dM_z}{dt} &= \frac{M_0 - M_z}{T_1} + \gamma B_1 v \end{aligned} \right\}, \quad (39)$$

式中 $\omega_0 = \gamma B_0$ 。令

$$\frac{du}{dt} = \frac{dv}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0 \quad (40)$$

可得方程的稳态解

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{\gamma T_2^2 (\omega_0 - \omega) M_0}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} B_1 = \chi'_R B_1 \\ v &= \frac{\gamma T_2 M_0}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} B_1 = \chi'_I B_1 \\ M_z &= \frac{[1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)] M_0}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \end{aligned} \right\}, \quad (41)$$

其中 $\omega_1 = \gamma B_1$ 。因为 $\vec{B}_1$ 是以 ω 转动着的磁场, u 和 v 分别与 $\vec{B}_1$ 永远平行和垂直, 所以 χ'_R 和 χ'_I 分别为动态复磁化率的实部与虚部。而 u 和 v 分别称为色散信号和吸收信号, 它们与 $\omega_0 - \omega$ 的关系如图 8 所示。

由图 8 (b) 可知, 当旋转磁场 $\vec{B}_1$ 的频率 ω 等于 $\vec{M}$ 在磁场 $\vec{B}_0$ 中的进动频率 ω_0 时, 吸收最强, 即出现共振吸收。在核磁共振波谱仪中, 用不同的电路可得到 u 信号或 v 信号。我们实验中测量的就是 v 信号。

§2 连续核磁共振波谱仪

一、连续核磁共振波谱仪的结构

在本实验中使用的连续核磁共振波谱仪结构简图如图 9 所示, 主要由永磁铁、探头、射频边限振荡器 (自差振荡器) 及示波器组成。磁铁提供样品核能级塞曼分裂所需要的恒定磁场 $\vec{B}_0$ 。探头由射频振荡线圈 (L)、调场线圈 (L_m 和 L'_m) 及样品组成。工作时, 射频边限振荡器 (自差振荡器) 对射频振荡线圈 L 输出的射频场 $\vec{B}_1$ 必须与 $\vec{B}_0$ 垂直, 在实验中进行仔细调节。射频信号经检波, 低频放大后, 用示波器显示振荡幅度的变化情况。射频边限振荡器工作在振荡与不振荡的边缘状态, 故称边限振荡器。当射频振荡的频率不满足共振条件, 即在吸收峰以外时, 振荡器输出等幅振荡, 检波后得到一个固定直流电平。改变振荡器频率满足共振条件时, 由于样品吸收高频场的能量, 会使射频线圈 L 的品质因数下降, 振荡幅度将减小, 检波输出电平随之改变, 于是在示波器上就观察到共振信号。

扫场线圈 L_m 和 L'_m 与 50Hz 振荡器的输出端相接。50Hz 扫场与永磁铁的磁场合成 $\vec{B}$ ，其作用是对静磁场进行调制，使其反复通过 $\vec{B}_0$ 。因此，造成核能级分裂的总磁感应强度 B 是永磁铁产生的磁感应强度 B_0 和扫场磁圈的磁感应强度 $B' \cos \omega t$ 之和，即

$$B = B_0 + B' \cos \omega t \quad (42)$$

调节射频场的频率 $\omega = 2\pi f$ ，使 $\frac{2\pi f}{\gamma}$ 处于 $[B_0 - B', B_0 + B']$ 区间时，便能观察到共振吸收信号。一般说来，稳态的共振吸收信号应该是洛伦兹形的，但在本实验中，由于扫场信号的周期并非远远大于水样品的弛豫时间，所以观察不到稳态的共振信号，取而代之的是带有尾波的振荡信号（见图 10，其形成原因见以下的相关内容），当所有共振信号之间的间距相等，对应的磁场就是 B_0 ，此时对应的射频场频率就是共振频率。

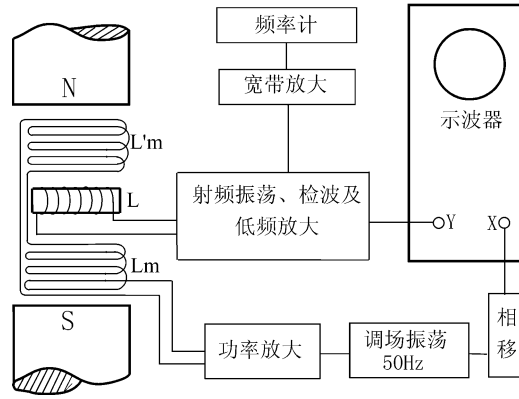


图9 核磁共振谱仪

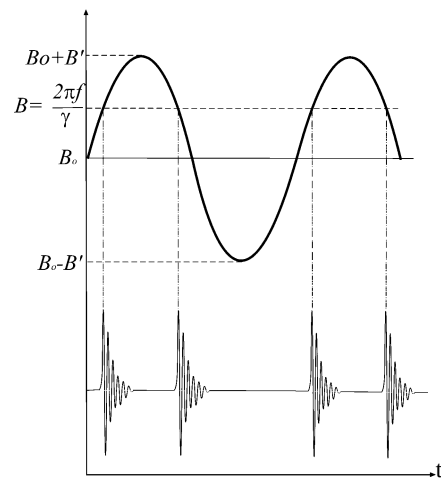


图10 核磁共振信号

二、横向弛豫时间的观察和估计

横向弛豫时间 T_2 反映了样品中核磁距所在的局部场的差异。在液体中，由于分子剧烈的布朗运动，此局部场易被抵消， T_2 较长；而在固体中，核的相对位置较固定，能量易在核自旋之间转移， T_2 很短。另外，为了增加共振信号和避免信号饱和，常在液体样品中掺入少量的顺磁盐类，使样品中存在有未成对电子的顺磁离子，如 Cu^{++} 、 Fe^{+++} 等。由于顺磁离子与核自旋之间有强的相互作用，也使样品中的局部场增大，大大降低了热弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 。

实验现象能用布洛赫方程稳态解(41 式)来描述的扫描速度满足所谓的慢通过条件。我们实验中的扫描速度快，不满足慢通过条件。这样当 ω 已远离共振频率， $\vec{M}$ 还处于非热平衡状态，继续绕磁场进动，如图 11 所示，在线圈 L 中产生感生电动势。但这时 $\vec{M}$ 进动的速度和 $\vec{B}_1$ 旋转的速度不同， $\vec{M}$ 和 $\vec{B}_1$ 间的相对运动产生拍频，共振信号 v 是一个衰减振荡，其变化可以写成

$$v(t) = v(0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cos[(\omega_0 - \omega)t + \phi]. \quad (43)$$

幅度按指数规律衰减。这样只要能测出从峰位到尾波包络降为峰高的 $1/e$ 处的宽度，就能估算出表观横向弛豫时间 T_2^* 。这里所说的表观弛豫时间是因为外磁场的不均匀性使测到的弛

豫时间 T_2^* 小于实际的弛豫时间 T_2 ，如用样品范围内最大与最小磁感应强度之差 ΔB^* 表示磁场的均匀性，则 T_2 、 T_2^* 、 ΔB^* 之间的关系可以写成

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B^*}{2}. \quad (44)$$

核磁共振实验对磁场的均匀性要求非常高，一般说，如 $\frac{\Delta B^*}{B_0}$ 大于 10^{-4} ，共振信号就会因磁

场的非均匀展宽而严重变小，甚至消失。所以在核磁共振谱仪中，使用多种技术提高磁铁的均匀性，我们在实验室中，必须仔细选择样品在磁隙中的位置。可用尾波情况来估计磁场的均匀性。设 y_0 和 y 分别为共振峰高和某已尾波的峰高， x_0 和 x 分别是共振峰位到尾波消失点和从共振峰位到峰高为 y 的尾波峰位之间的距离，则磁场的不确定性可以用下式估计

$$\frac{\Delta B^*}{B_0} = \frac{2\pi\omega_m \ln(y_0/y)}{\omega_0 \sin^{-1}(x/x_0)}. \quad (45)$$

此处 ω_m 和 ω_0 分别表示扫场信号和射频场在共振时的圆频率。

§3 脉冲核磁共振波谱仪

一、脉冲核磁共振谱仪的工作原理

在本实验的 1.4 节中，在解布洛赫方程时曾引入一个角频率为 $\omega = \omega_0$ 的旋转坐标系 (x', y', z) ，其中 z 与 $\vec{B}_0$ 方向重合，在此旋转坐标系中 $\vec{M}$ 是静止的。某时刻，在垂直于 $\vec{B}_0$ 方向上施加一射频脉冲 B_1 （比如沿 x' ），其脉冲宽度 t_p 满足 $t_p \ll T_1, t_p \ll T_2$ （ T_1, T_2 分别为样品的纵向和横向弛豫时间），在射频脉冲作用前 $\vec{M}$ 处在热平衡状态，方向与 z 轴重合；施加射频脉冲作用后， $\vec{M}$ 将以频率 γB_1 绕 x' 轴进动。

$\vec{M}$ 转过的角度 $\theta = \gamma B_1 t_p$ 称为倾倒角（如图 12 所示）。如果脉冲宽度恰好使 $\theta = \pi/2$ 或 $\theta = \pi$ ，称这种脉冲为 90° 或 180° 脉冲。 90° 脉冲作用下 $\vec{M}$ 将倒在 y' 上， 180° 脉冲作用

下 $\vec{M}$ 将倒向 $-z$ 方向。由 $\theta = \gamma B_1 t_p$ 可知，只要射频场足够强，则 t_p 值均可以做到足够小而满足 $t_p \ll T_1, T_2$ ，这意味着射频脉冲作用期间弛豫作用可以忽略不计。

设 $t=0$ 时刻加上射频场 B_1 ，到 $t=t_p$ 时 $\vec{M}$ 绕 B_1 旋转 90° 而倾倒在 y' 轴上，这时射频场 B_1 消失，核磁矩系统将由弛豫过程回复到热平衡状态。其中 $M_z \rightarrow M_0$ 的变化速度取决于 T_1 ， $M_x \rightarrow 0$ 和 $M_y \rightarrow 0$ 的衰减速度取决于 T_2 。在这个弛豫过程中，若在垂直于 z 轴的方向上放置一个接收线圈，便可感应出一个射频信号，其频率与进动频率 ω_0 相同，其幅值按照指数规律衰减，称为自由感应衰减信号，也写作 FID 信号。FID 信号与 $\vec{M}$ 在 xy 平面上横向分量的大小有关，所以 90° 脉冲的 FID 信号幅值最大， 180° 脉冲的幅值为零。

本实验采用的脉冲核磁共振仪的结构简图如图 13 所示。它主要由永磁铁、匀场线圈、射频脉冲发生器、射频探头和信号采集系统组成。各仪器的功能和操作请参阅仪器说明书。

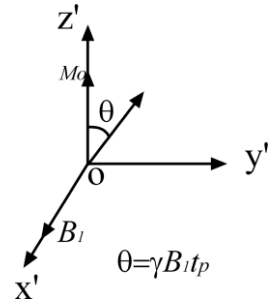


图 12 在射频脉冲的作用下，核磁矩的偏转。

二、自旋回波法测量横向弛豫时间 T_2 (90° - τ - 180° 脉冲序列方式)

自旋回波是一种用双脉冲或多个脉冲来观察核磁共振信号的方法，它特别适用于测量横向弛豫时间 T_2 。在许多情况下，外磁场的均匀性会导致共振信号变宽(46 式)，与这个宽度相对应的横向弛豫时间就是前面讨论过的表现横向弛豫时间 T_2^* ，而不是 T_2 了，

但用自旋回波法可以排除磁场非均匀性的影响，测出横向弛豫时间 T_2 。

在自旋回波法中，先在样品上加上一个 90° 射频脉冲，经过 τ 时间后再施加一个 180° 射频脉冲，这些脉冲序列的脉宽 t_p 和脉距 τ 应满足下列条件：

$$t_p \ll T_1, T_2, \tau$$

$$T_2^* < \tau < T_1, T_2$$

90° - τ - 180° 脉冲序列的作用结果如图 14 所示，在 90° 射频脉冲后即观察到 FID 信号；在 180° 射频脉冲作用后、对应于初始时刻 2τ 处可以观察到一个“回波”信号。这种回波信号是在脉冲序列作用下核自旋系统的运动引起的，所以称为自旋回波。

自旋回波的产生过程可以用图 15 来说明。在图 15(a)中，体磁化强度 M_0 在 90° 射频脉冲作用下绕 x' 轴转到 y' 轴上；图 15(b)表示脉冲消失后核磁矩自由进动受到 B_0 不均匀的影响，样品中磁矩的进动频率不同，使磁矩相位分散并呈扇形展开。为此可把 $\vec{M}$ 看成是许多分量 $\vec{M}_i$ 之和。在旋转坐标系中，进动频率等于 ω_0 的分量相对静止，大于 ω_0 的分量（图中以 M_1 代表）向前转动，小于 ω_0 的分量（图中以 M_2 为代表）向后转动；图 15(c)表示 180° 射频脉冲的作用使磁化强度各分量绕 z' 轴翻转 180° ，并继续它们原来的转动方向运动；图 15(d)表示当 $t = 2\tau$ 时刻各磁化强度分量刚好汇聚到 $-y'$ 轴上，形成自旋回波；图 15(e)表示 $t > 2\tau$ 以后，磁化强度各矢量继续转动而又呈扇形展开。

自旋回波与 FID 信号是密切相关的，如果不存在横向弛豫，则自旋回波幅值应与初始的 FID 信号一样，但在 2τ 时间内横向弛豫作用不能忽略，体磁化强度各横向分量相应减小，使得自旋回波信号幅值小于 FID 信号的初始幅值，而且脉距 τ 越大则自旋回波幅值越小，并且回波幅值 U 与脉距 τ 存在以下关系：

$$U = U_0 e^{-2\tau/T_2} \quad (46)$$

其中 U_0 是 90° 射频脉冲结束时 FID 信号的初始幅值。由 (48) 式可知，在实验中只要改变脉冲的间距 τ ，则回波的峰值就会相应的改变，测得一系列 τ 值和回波峰值，通过曲线拟合，就可以很方便地得到横向弛豫时间 T_2 。

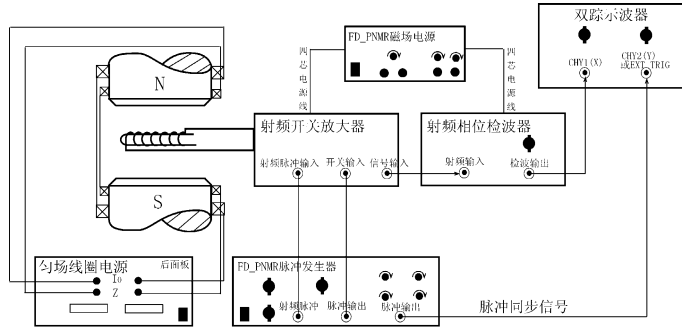


图 13 脉冲核磁共振波谱仪的结构简图。

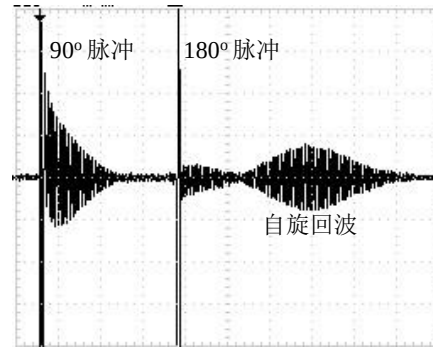


图 14 90° - τ - 180° 脉冲序列作用后形成的信号。

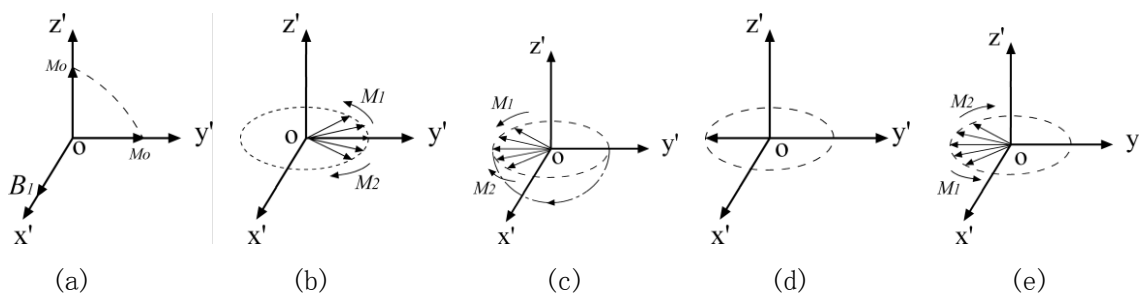


图 15 90°-τ-180° 自旋回波形成的矢量图解

三、化学位移测量

化学位移是核磁共振应用于化学上的支柱，它起源于电子产生的磁屏蔽。原子和分子中的核不是裸露的核，它们周围都围绕着电子。电子也是磁性体，外磁场会引起电子的附加运动，产生感应磁场，其方向与外磁场相反，大小则与外磁场成正比。所以原子和分子除了受到外磁场作用外，还受到电子感应磁场的屏蔽作用，所以核实际所处的磁场为：

$$B_{\text{核}} = B_0 - \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma) \quad (47)$$

上式中， σ 是屏蔽因子，它是个小量，其值通常小于 10^{-3} 。

因此核的化学环境不同，屏蔽常数 σ 也就不同，从而引起他们的共振频率产生：

$$\omega_0 = \gamma(1 - \sigma)B_0$$

在连续核磁共振谱仪中，由于射频信号由单一频率组成，所以不能用于化学位移的测量。而脉冲射频信号经过傅立叶变换，在频域中是由许多不同频率的信号组成的，这使得化学位移的测量变得切实可行。化学位移可以用频率进行测量，但是共振频率随外场 B_0 而变，这样标度显然是不方便的，实际化学位移用无量纲的 δ 表示，单位是 *ppm*。

$$\delta = \frac{\sigma_R - \sigma_S}{1 - \sigma_S} \times 10^6 \approx (\sigma_R - \sigma_S) \times 10^6 \quad (48)$$

(50) 式中 σ_R ， σ_S 为参照物和样品的屏蔽常数。因此，用 δ 表示化学位移，只取决于样品与参照物屏蔽常数之差值。

§4 实验内容

一、连续核磁共振谱仪

(一) 仪器连接准备

- 1、将 5% CuSO₄ 水溶液样品放入探头内，插入磁铁间隙中。
- 2、将磁场扫描电源上的“扫描输出”的两个输出端与磁铁面板中的扫描电源接线柱连接，将共振仪后面板上的相移输出连接到示波器的 CH1，而放大器电源与边限振荡器四芯电源接头连接；将边限振荡器的信号输出用 Q9 线接示波器的 CH2，频率计输出用 Q9 线接频率计的 A 通道（频率计的通道选择：A 通道，即 1Hz—100MHz；FUNCTION 选择：FA；GATE TIME 选择：1s）。
- 3、打开磁场扫描电源、频率计和示波器的电源。

(二) 核磁共振信号的调节

- 1、将磁场扫描电源的幅度调节旋钮顺时针调节至示波器上显示的扫场电压振幅约为 1V。这样可以加大捕捉信号的范围；
- 2、调节边限振荡器的频率“粗调”电位器，待发现信号之后，旋动频率调节“细调”旋钮，在此附近捕捉信号，当满足共振条件 $\omega = \gamma \cdot B_0$ 时，可以观察到如图所示的共振信

号。调节旋钮时要尽量慢，因为共振范围非常小，很容易跳过。

- 3、调出大致共振信号后，同时调节样品在磁隙中的位置以得到尾波最多的共振信号，此时样品处于磁场较均匀的位置（为什么？）。调节频率“微调”至信号**等宽**，此时频率计上的频率就是样品的共振频率（为什么？）。
- 4、记录下此时样品**信号的形状，信号的最大值。根据讲义公式 43 估算样品的表观横向弛豫时间 T_2^*** 。
- 5、磁场均匀度测量：根据讲义中的 45 式，测量相关的实验参数，并计算磁场的非均匀度，扫场频率为 50Hz。
- 6、按同样的方法分别测量 1%、0.5% 和 0.05% CuSO_4 水溶液的共振信号的**形状、信号最大值和 T_2^*** 。实验中应保持样品位置不变，测量前请检查样品是否充满样品池。
- 7、（选做）选择 HF 样品，测量氟的旋磁比，氢的旋磁比为 42.577MHz/T。

二、脉冲核磁共振

（一）仪器连接准备：检查各实验仪器是否连接正确。

（二）信号粗调

将 0.05% CuSO_4 样品放入样品池，关好盖板。

打开 PNMR 脉冲核磁采集软件，点击“连续采集”按钮，电脑控制发出射频信号，频率一般在 20.000MHz，另外初始值一般为脉冲间隔 10-20ms，第一脉冲宽度 20-30ms，第二脉冲宽度 40-60ms。在软件给出的初始条件下，仔细调节**磁铁调场电源**，小范围改变磁场，当调至合适值时，可以在采集软件界面中观察到 FID 信号（调节合适也可以观察到自旋回波信号），这时调节主机面板上“**磁铁匀场电源**”使磁场均匀度最佳（思考：此时信号有什么特点？）。

（三）用自旋回波法测量横向弛豫时间 T_2

在上一步的基础上，将脉冲间隔调节至 10ms，调节第一脉冲宽度使其作用时间满足 90° 脉冲条件（判断依据：第一 FID 信号最大），并调节第二脉冲宽度至第一脉冲宽度的两倍左右（因为仪器本身特性，并不完全是两倍关系）作为 180° 脉冲，然后仔细并反复调节**匀场电源、调场电源、第一脉冲宽度和第二脉冲宽度**。使自旋回波信号最大。

应用软件测量不同脉冲间隔情况下（至少取 6 个间隔）的回波信号大小，进行指数拟合得到横向弛豫时间 T_2 。

（四）自由感应衰减（FID）信号测量表观横向弛豫时间 T_2^*

将脉冲间隔调节至最大（60ms），第二脉冲宽度调节至 0ms，只剩下第一脉冲，仔细调节**调场电源和匀场电源**（电源粗调和电源细调结合起来用），并小范围调节**第一脉冲宽度**，使尾波最大，应用软件通过指数拟合测量表观横向弛豫时间 T_2^* 。

（五）换取不同浓度 CuSO_4 水溶液样品（0.1%，0.2%，0.4%，1%，5%），分别测量样品的横向弛豫时间 T_2 和表观横向弛豫时间 T_2^* 。

（六）测量样品的相对化学位移

分别放入**甘油和二甲苯**样品，调节**匀场电源、调场电源**使自旋回波信号最大，然后分别测量两种样品的相对化学位移。

思考题

- 1、为什么脉冲核磁共振方法可以用来测量化学位移而连续法不可以？
- 2、在用示波器观察核磁共振信号时，既可使用 X-Y 扫描，也可使用 Y-t 扫描方式。在这两

种不同的扫描方式下，如何读取与 B_0 相对应的核磁共振频率？

3、在不满足慢通过条件时，核磁共振信号是带有尾波的，从尾波信号的分布与形状上，如何判断磁场的均匀性？利用尾波信号测量样品的横向弛豫时间 T_2 时，该选择哪种扫描方式？

4、在实验中，我们采用了液体样品和固体样品，为什么该固体样品的核磁共振信号没有尾波而液体样品有尾波？

5、对横向弛豫时间 T_2 比较小的样品，在用 90° - τ - 180° 脉冲序列法测量其 T_2 时应该如何提高其灵敏度？

6、怎样用脉冲序列核磁共振法测量样品的纵向弛豫时间 T_1 ？

参考文献

- 1、王金山，《核磁共振波谱仪与实验技术》，北京机械工业出版社，1982 年。
- 2、赵天增，《核磁共振氢谱》，北京大学出版社，1983 年。
- 3、冯蕴深，《磁共振实验》，高等教育出版社，1992 年。
- 4、吴思诚，王祖全主编，《近代物理实验》（第三版），高等教育出版社，2005 年。