

高等医药院校教材

MRI 原理、技术与质量保证

康立丽 林意群 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要内容有磁共振物理原理基础、脉冲序列、成像参数、磁共振图像伪影、磁共振新技术、磁共振质量保证、磁共振成像系统等,并在许多章节后编写了相应的复习思考题。本书的主要适用对象是医学影像诊断专业和医学影像工程专业的本科学士(作为教材使用),对于从事磁共振影像诊断、操作和设备维修等相关人员也可作为参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

MRI 原理、技术与质量保证 / 康立丽,林意群主编. —北京:科学出版社, 2004.5

(高等医药院校教材)

ISBN 7-03-013073-1

I. M… II. ①康…②林… III. 磁共振成像—医学院校—教材
IV. R445.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 022001 号

责任编辑:李 君 陆新民 / 责任校对:包志虹

责任印制:刘士平 / 封面设计:卢秋红

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004 年 5 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2004 年 5 月第一次印刷 印张:14 1/2

印数:1—4 000 字数:340 000

定价:24.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

高等医药院校教材

总主编 周巨贵

副总主编 刘晓勤 文民刚

MRI 原理、技术与质量保证

主 编 康立丽 林意群

副主编 李德军 卢广文 杨绍洲

编 委 康立丽 林意群 李德军

卢广文 杨绍洲 上官晋太

冯锡钢 李哲旭

主编单位 中国人民解放军第一军医大学

协编单位 中国人民解放军总医院

牡丹江医学院

泰安医学院

长治医学院

前 言

磁共振成像是以核磁共振这一物理现象为基础,通过探测物质在磁场中磁化强度的变化来反映物质内部信息,探测的信息非常丰富,包含物理、化学、形态、功能等多种信息。核磁共振在医学影像中的应用相对于其他影像设备而言,虽然起步较晚,但是它以功能强大、图像清晰而越来越受到临床诊断人员的青睐。

编者主要从事磁共振成像原理与设备的教学、科研和设备维护等方面的工作,编者查阅大量文献、书籍,翻译外文资料,经过几年时间写成本书。编写本书的主要目的是为高等院校生物医学工程专业、影像诊断专业等学生提供磁共振成像原理与设备方面的教材。

为了使学生能够较好地掌握磁共振成像原理、技术与设备的操作,本书尽量以浅显的方式进行叙述,使深奥的理论变得容易理解;书中许多内容是近几年在教学实践中补充的新内容,这些内容实用性较强。虽然本书编写人员在编写过程中付出了艰苦的努力,但是也难免有不尽人意之处,敬请读者批评指正。

本书分 12 章,第一章介绍核磁共振基本原理,第二章介绍核磁共振信号,第三章介绍磁共振成像对比度特性,第四章介绍磁共振成像基础,第五章介绍磁共振成像方法及脉冲序列,第六章介绍磁共振成像扫描参数优化,第七章介绍磁共振图像伪影,第八章介绍流动对磁共振成像的影响,第九章介绍功能成像,第十章介绍磁共振成像特殊技术,第十一章介绍磁共振成像设备质量保证,第十二章介绍磁共振成像系统。

在教学中,一般采用 40 学时完成本课程的教学,课时安排如下:

前言、MR 发展史	3 学时
核磁共振的基本原理	6 学时
MR 信号	3 学时
MR 图像对比度特性	3 学时
MR 成像基础	3 学时
MR 成像方法及脉冲序列	5 学时
磁共振成像扫描参数优化	3 学时
磁共振图像伪影	4 学时
流动对磁共振成像的影响	4 学时(诊断)
功能成像与特殊成像技术	2 学时
磁共振成像设备质量保证	2 学时
磁共振成像系统	(工程专业 6 学时,诊断专业 2 学时)

本书的编写得到了众多院校、医院的帮助与支持,他们分别是中国人民解放军总医院、中国人民解放军第一军医大学南方医院、泰安医学院、长治医学院等。感谢陈龙华教授,为本书提出了很多宝贵意见,并提供了一些资料给作者用以对本书的内容进行补充。

编者

2004 年 1 月

概 述

磁共振成像(Magnetic resonance imaging, MRI)的物理基础是核磁共振(Nuclear magnetic resonance, NMR)现象。利用 NMR 现象可以研究物质的微观结构。以不同的射频脉冲序列对生物组织进行激励,利用线性梯度场对组织进行空间定位,并利用接收线圈检测组织的弛豫时间和质子密度信息,就可形成 MRI 技术。由于西方人对核(Nuclear)这一名词具有恐惧感,为避免人们把 MR 技术误解为核技术,就把 NMR 转变为 MR。从 NMR 现象的发现到 MR 成像装置的诞生,经历了几代物理学家、医学家几十年的努力。

一、NMR 现象的发现

19 世纪末 20 世纪初,进入了原子物理时代,许多物理学家投入到核物理的研究队伍中,如卢瑟福(Ernest Rutherford)与玻尔(Niels Bohr)等。

1911 年,卢瑟福在 α 粒子散射实验基础上提出了原子的核结构模型。同年汤普森(J.J. Thompson)证实了核外电子的存在,使卢瑟福的原子结构模型得到公认。1913 年,丹麦物理学家玻尔在卢瑟福结构的基础上,把量子概念应用于原子系统,推进了人们对氢原子核外电子分布规律的认识。同年,斯特恩(Otto Stern)建立起测量磁偶极子运动的装置,泡利(Wolfgang Pauli)提出核磁共振一词,拉比(Isidor Isaac Rabi)设计完成世界上第一个核磁共振实验。因此这一年在 NMR 发展史上揭开了重要一页。

泡利由于对原子物理学的开拓性贡献获得了 1922 年诺贝尔物理学奖。1924 年随着原子谱线中超精细结构的发现,泡利又指出:正如电子具有自旋和磁矩一样,许多核中也存在着角动量和核磁矩,使得原子核像带电的小球一样自旋,分析原子谱线的超精细结构,便可决定核的角动量和磁矩。

早在 1920 年,斯特恩和盖拉赫(Gerlach)发现原子束通过不均匀场时,它将相对于磁场的取向而偏转。1930 年,两人对其采用的 Stern-Gerlach 实验方法进行了改进并观测到十分微弱的核磁矩。1937 年,拉瑟里尤(B. G. Lasarew)和舒伯尼科(L. W. Schubnikow)对固态氢开展了研究,用传统的方法测出氢的核磁矩值,误差约为 10%。

1939 年,拉比及其同事对核磁矩的测量方法进行了大幅度的改进,使氢分子先后通过不均匀磁场和均匀磁场,同时用一射频信号照射均匀磁场中的分子。结果发现,分子束在某一确定频率处就会吸收射频场的能量而发生细小但可测量的偏转。这实际上是对核磁共振现象的首次观察。但当时的实验是在高真空条件下通过分子束进行的。

1946 年,两位美国理论物理学家——斯坦福大学的布洛赫(Felix Bloch)和哈佛大学的波塞尔(Edward Purcell)率领的小组彼此独立地开展自己的研究工作。他们几乎同时发现在外磁场作用下,试管中某些纯物质样品(如氢原子核)会发出一定频率的电磁波。他们还证明:用适当的

射频波在主磁场的垂直方向上对运动的原子核进行激励可使其进动角增大,停止激励后原子核又会恢复至激励前的状态,并发射出与激励电磁波同频率的射频信号。这一现象称为核磁共振。布洛赫及其合作者在斯坦福做了液体水的核磁共振实验,波塞尔及其同事在哈佛测出了石蜡的核磁共振。由于这些实验毋需在高真空下使用分子束,此后才将核磁共振用于固体和液体样品的测试,从而诞生了核磁共振这一新兴的学科。1952年,布洛赫和波塞尔共同获得了诺贝尔物理学奖。

二、从核磁共振到磁共振波谱学

将检测到的 NMR 信号记录在与其频率对应的波谱纸上,得到核磁共振波谱(Nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMRS)。NMR 发现不久,布洛赫和波塞尔一起研制出世界上第一台核磁共振谱仪。

由于发现核磁共振的精确频率与核所处的化学环境有关,NMR 引起了化学家的兴趣。1951年,阿诺德(Arnold)测出处于同一分子内不同化学环境下的质子共振谱线,发表了能分辨化学位移的图谱。化学位移的发现开拓出利用 NMR 测定化学结构的重要科学领域,即产生了核磁共振波谱学这一边缘学科。此后,NMR 主要被化学家和物理学家用来研究物质的分子结构,研究主要集中于化合物的化学位移,即致力于研究原子核处于不同化合物或化学环境时,其共振频率微小而特异的变化。

目前 NMR 已成为鉴定化合物结构、研究化学动力学、追踪化学反应过程的重要方法。它不仅在有机化学、生物化学、药物化学方面广为应用,而且在石油工业、橡胶工业、食品业、医药工业、矿业等方面都发挥着重要的作用。1980年随着磁共振成像的出现与发展使 NMR 技术扩展到了生物和医学领域。

三、磁共振成像(MRI)的发展

MRI 是核磁共振现象的重要应用领域。从 NMR 到 MRI 的发展主要经历了三个时期。

1. 萌芽期(1946~1972)

NMR 主要被用来作为分析工具使用。随着 NMR 理论的完善,研究范围逐渐扩展到了生物领域。1967年,约翰斯(Jasper Johns)等人首先利用活体动物进行实验,成功地检测出动物体内分布的氢、磷和氮的 NMR 信号,开创了生物体组织化学分析的新纪元。

1970年,美国纽约州立大学的达马迪安(Raymond Damadian)对已植入恶性肿瘤细胞的老鼠进行了 NMR 实验,发现正常组织与恶性肿瘤组织的 NMR 信号明显不同,而且受激组织的偏转磁矩恢复至稳定状态的过程中,它会发出两类不同信号(T_1 、 T_2 弛豫信号)。1971年,达马迪安的研究成果分别以“利用 NMR 信号可检测疾病”和“恶性组织中氢的 T_1 时间延长”为题在《Science》杂志上发表。该成果的意义在于一改过去仅从形态学角度研究疾病的状态,开始利用分子物理学和组织化学的信息。

达马迪安认为,由于水的特殊结构,使其具有很强的磁偶极子表现和 NMR 信号,因而利用 NMR 对生物体进行成像是可能的。1972年,美国纽约州立大学的劳特伯(Paul Lauterbur)进一步指出,用 MR 信号完全可以重建图像。

2. 成熟期(1973~1978)

这一阶段是 NMR 技术与成像理论相结合、取得巨大研究成果的时期。达马迪安和他的同事明可夫(Larry Minkoff)博士、歌德史密斯(Michael Goldsmith)博士一起历经 7 年时间于 1977 年建成人类历史上第一台全身磁共振成像装置,并于 1977 年 7 月 3 日,他们取得第一幅横断面质子密度图像(采集一幅图像耗时长达 4 小时 45 分钟)。它以无可辩驳的事实宣告,一个全新的成像领域就要诞生了。

劳特伯认为,应用 NMR 原理肯定存在可对物质进行选择激发的方法。劳特伯推测,如果在置有样品的强磁场上叠加一可控的弱梯度场,同一频率成像层可被隔离出来。1973 年劳特伯采用三个线性梯度场选择性地激发样品,使之得到所需的成像层面。劳特伯采用的成像方法是他创立的组合层析成像法(Zeugmatography)。它实际上是一种投影重建的成像方法。劳特伯的实验对象是两根直径为 1mm 的充水毛细管。成像时,两根毛细管被置于一个装有重水的直径为 4.2mm 的玻璃试管中。劳特伯的研究成果于 1973 年在《Nature》杂志上发表,这一成果的取得,不仅为磁共振成像奠定了基础,而且大大鼓舞了这一领域的学者。在最初的实验中,由于没有梯度磁场,也就不能采用分层技术。劳特伯只好使用旋转样品的办法,且不得不将样品的形状设计为圆柱形。采用线性变化的梯度磁场后,实验时就毋需旋转样品,从而避免了成像过程中的机械转动。对于医学应用来说,无疑是既实用又方便的创举。

在成像方法方面,除了劳特伯的组合层析法和达马迪安的 FONAR 法以外,还产生了大量的新方法,大大丰富了 NMR 成像理论。例如英国诺丁汉大学的欣肖(W. S. Hinshaw)于 1974 年提出的敏感点成像方法(Sensitive Point)以及瑞士苏黎世的库玛(A. Kumar)、韦特(D. Wetti)和恩斯特(R. R. Ernst)三人 1975 年报道的快速傅立叶成像法。1977 年鲍托姆雷(P. A. Bootomley)还在敏感点成像技术的基础上提出了多敏感点成像法。回波平面成像(EPI)法早在 1977 年就已提出,但由于受硬件条件的限制现在才得以实现。

在研究磁共振成像方法与装置这一阶段还进行了一系列人体成像的基础医学研究,例如对各波段射频波与人体吸收理论的研究、磁场场强的选择研究等等。在提出成像理论的过程中,通过对活体组织进行局部成像的初期实验,获得了一批实验用断层图像。例如,继 1973 年劳特伯发表的两个充水试管的核磁共振图像后,1974 年又得到了活鼠的 NMR 图像。第一幅人体断层图像是 1976 年由曼斯菲尔德报道的。1977 年,随着达马迪安人体胸部断层图像和欣肖、鲍特姆雷人手指、手腕关节剖面图像的取得,磁共振技术进入了体层摄影阶段。1978 年,马拉德(Mallard)、赫蔡森(Huchison)和劳特伯等人用 0.04~0.085T 的磁共振成像设备取得了极具价值的头部断层以及腹部图像。据报道,英国诺丁汉大学和阿伯丁大学的物理学家们也于 1978 年取得他们的第一幅人体头部断层图像。这时,NMR 图像的质量已经可以同早期的 CT 相媲美。从此,MRI 这种新颖的成像技术就开展了广阔的应用前景。

3. 发展期(1978~)

这一时期的研究主要实现了如下 5 个方面的转变:从人体成像实验系统的研究转入工艺装置研究;从局部成像的研究发展为全身成像的研究;由实验研究过渡为临床应用研究;从侧重于成像理论的研究转变为加快成像速度、提高信噪比、改善图像质量的方法学研究;从大学、研究所

的科研活动扩展到多厂商参与研究和开发的商业行为。

1980年前后,美国、英国、德国、荷兰和日本等国纷纷投入力量从事MRI系统的研制。此外,许多有实力的公司开展了MRI设备商品化的工作。商家的介入,有力地推动了MRI的医学应用,同时降低了设备成本。中国第一台磁共振装置是广州第一军医大学南方医院于1984年购买的德国Bruker的MR装置,场强为0.28T。目前中国国内生产厂家有安科公司、Siemens迈迪特公司、东软、万东医疗等,可生产低场永磁和高场超导设备。到2002年,全球安装MRI设备达2.2万台,进行了6000万例检查。我国近几年,MR设备的安装量增加较多,主要是高场超导磁体和低场永磁体。

近几年,MRI技术飞速发展,高性能梯度场、开放型磁体、软线圈、相控阵线圈以及计算机网络的应用,显示出MRI系统的硬件发展趋势。MRA、心脏MRI、电影MRI、快速与超快速成像、准实时动态MRI、功能成像和MRI介入等技术也相继出现。这些在硬件和软件上的快速发展为MR提供了更广阔的应用前景。利用MR设备进行科研、临床工作,并取得了许多成果,许多成果在以前是难以想像的,如脑功能成像等。

在核磁共振方面做出贡献的专家众多,其中获得诺贝尔物理学、化学奖专家就达十几个,2003年诺贝尔生理学或医学奖颁给了美国的劳特伯(Paul Lauterbur)和英国的曼斯菲尔德(Peter Mansfield),两人因在核磁共振成像技术领域的巨大贡献而获此殊荣。学院诺贝尔奖评委团在解释两人获奖理由时指出:“他们使用核磁共振做出了潜伏疾病的发现,这代表了医学诊断和研究领域的一个突破。”随着磁共振成像新技术的逐步发展,磁共振影像设备会在医学诊断领域内做出巨大贡献。

MR设备与目前其他的影像设备相比,其明显的优点是无辐射、多参数成像、组织对比度特性丰富、对较早期病变较敏感。但是它也有不足之处,如不同成像系统之间弛豫时间无法比较,而X-CT是可以透过CT值进行比较的。还有MR图像的伪影种类多、成因复杂以及MR成像系统成像参数多、操作与临床应用复杂、对设备使用人员要求较高等等。

目 录

前言

概述

第一章 核磁共振的基本原理	(1)
第一节 核自旋角动量和自旋磁矩	(1)
第二节 核磁矩在静磁场中的进动	(4)
第三节 在射频场作用下的核磁共振现象	(7)
第四节 核磁共振简单量子理论	(11)
第五节 原子核系的静磁化强度	(13)
第六节 磁化强度的弛豫过程	(13)
第七节 磁化强度的运动方程——Bloch 方程	(15)
第八节 核磁共振谱线特性	(19)
第二章 核磁共振信号	(22)
第一节 自由感应衰减信号	(22)
第二节 自旋回波	(23)
第三节 受激回波	(26)
第四节 梯度回波	(27)
第三章 磁共振图像对比度特性	(30)
第四章 磁共振成像基础	(34)
第一节 射频脉冲	(34)
第二节 空间编码	(36)
第三节 k 空间	(48)
第五章 磁共振成像方法及脉冲序列	(57)
第一节 点、线、面及三维成像方法	(57)
第二节 MR 基础脉冲序列	(60)
第三节 快速自旋回波	(65)
第四节 梯度回波序列	(71)
第五节 回波平面成像	(75)
第六节 快速成像技术	(84)
第六章 磁共振成像参数优化	(89)
第一节 信噪比(SNR)	(89)
第二节 空间分辨力、序列扫描时间与覆盖范围	(91)

第七章 MRI 伪影成因及其解决方法	(94)
第一节 图像处理伪影	(94)
第二节 与病人有关的伪影	(101)
第三节 与 RF 脉冲有关的伪影	(104)
第四节 与梯度场相关的伪影	(108)
第五节 主磁场伪影、磁化率伪影与数据误差	(110)
第六节 其他伪影	(112)
第八章 流动对磁共振成像的影响	(114)
第一节 概述	(114)
第二节 受饱和原子核、受激原子核流动对 MR 成像的影响	(115)
第三节 梯度场对流动组织和静止组织的影响	(117)
第四节 磁共振血管造影技术	(120)
第九章 磁共振功能成像技术	(125)
第一节 MR 灌注成像和弥散成像	(125)
第二节 磁共振脑功能成像	(130)
第十章 磁共振特殊技术	(133)
第一节 饱和成像技术	(133)
第二节 触发门控技术	(136)
第三节 磁共振波谱基本原理	(136)
第四节 MR 模拟定位技术及应用	(137)
第十一章 MRI 质量保证	(142)
第一节 MRI 质量保证内容	(142)
第二节 MRI 常规性能参数与检测方法	(143)
第三节 磁共振成像设备性能检测体模	(149)
第四节 磁共振生物效应和安全要求	(152)
第十二章 MRI 系统构造	(156)
第一节 系统介绍	(156)
第二节 磁体	(158)
第三节 低温系统和制冷剂	(163)
第四节 磁场屏蔽与匀场	(166)
第五节 磁场特性	(169)
第六节 梯度系统	(171)
第七节 射频脉冲系统	(180)
第八节 扫描前系统调节	(201)
第九节 计算机系统	(208)
附录 MRI 常用词汇	(213)
参考文献	(217)

第一章 核磁共振的基本原理

第一节 核自旋角动量和自旋磁矩

原子核具有非零磁矩是产生核磁共振现象的内因,外界磁场则是产生核磁共振现象的外因。本节介绍原子核的磁性质,用量子力学理论定量地描述核自旋角动量和自旋磁矩。

一、核自旋角动量

经典物理学认为,原子核可看作一个球型物体围绕其直径作不停的旋转运动,因此具有一定的自旋角动量(Spin Angular Momentum)(以下简称自旋)。但是这种理论有一定的局限性,对自旋作正确的定量描述必须用量子理论。

量子力学认为,核自旋角动量 J 不是连续的,而是量子化的,可用自旋量子数 I (Spin Quantum Number)来表示。自旋角动量在某一方向(如 z 方向)的投影 J_z ,只能取 $-I\hbar, -(I-1)\hbar, \dots, (I-1)\hbar, I\hbar$ 数值中的某个值,即:

$$J_z = m_I \hbar, \quad (m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I) \quad (1-1)$$

式中 $\hbar = h/2\pi$, h 是 Planck(普朗克)常数,国际单位制中 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; m_I 称为自旋磁量子数(Spin Magnetic Quantum Number)。由公式(1-1)可知当 I 给定后, m_I 一共有 $2I+1$ 个不同的值,即 J_z 的可能取值有 $2I+1$ 个。

质子、中子和电子的自旋量子数 I 是多少呢?自然界中的微观粒子有两类,一类是玻色子(Boson),如光子;一类是费米子(Fermion),如质子、中子和电子。玻色子的自旋量子数是 0 或正整数,费米子的自旋量子数是半正整数。质子、中子和电子的自旋量子数均是 $1/2$ 。

一般原子核的自旋量子数 I 由组成原子核的质子数和中子数决定,原子核的自旋量子数 I 确定规律见表 1-1。

表 1-1 原子核自旋量子数确定规律

质子数(Z)	中子数($A-Z$)	自旋量子数(I)	举 例
偶数	偶数	0	$^{12}\text{C}_6, ^{16}\text{O}_8, ^{32}\text{S}_{16}$
奇数	奇数	正整数	$^2\text{H}_1, ^{14}\text{N}_7$ 的 $I=1$
奇数	偶数	半正整数	$^1\text{H}_1, ^{13}\text{C}_6, ^{15}\text{N}_7, ^{31}\text{P}_{15}$ 的 $I=1/2$
偶数	奇数		$^{11}\text{B}_5$ 和 $^{63}\text{Cu}_{29}$ 的 $I=3/2$ $^{235}\text{U}_{92}$ 和 $^{241}\text{Pu}_{94}$ 的 $I=5/2$

当原子核的自旋量子数 I 已知后,其自旋角动量的大小可用下面的公式计算:

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (1-2)$$

根据量子力学原理,自旋角动量 \vec{J} 在坐标系的 x, y, z 三个方向的投影分量 J_x, J_y, J_z 不可能同时有确定值,只有一个分量有确定值,例如 J_z ,而且其值是量子化的,即只能取 $2I+1$ 个值中的某一个值。以上情况可以形象地用图 1-1 表示。

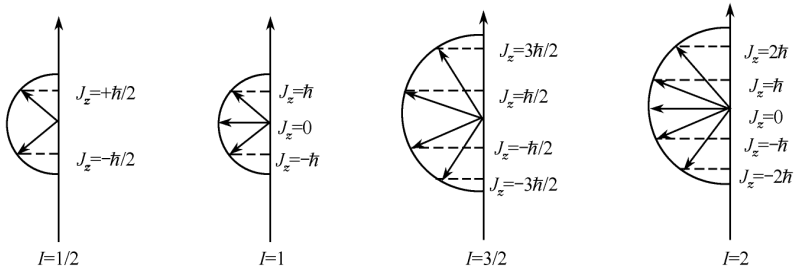


图 1-1 J_z 在不同自旋量子情况下的可能取值

从图中可以看出,当 I 为正整数时, m_l 均为整数, J_z 的可能取值为奇数, J_z 中可能取值为零;当 I 为半正整数时, m_l 均为半整数, J_z 的可能取值为偶数, J_z 无零值。

实际应用中,经常把 J_z 的最大值 J_z^{\max} 记为 J ,即:

$$J = J_z^{\max} = I\hbar \quad (1-3)$$

在经典力学中, $J = |\vec{J}|$;在量子力学中, $J < |\vec{J}|$,即 \vec{J} 的投影的最大值永远小于其绝对值 $|\vec{J}|$,这是因为不能有同时确定的 J_x, J_y, J_z 。

二、自旋磁矩

原子核带有正电荷,可以认为这些正电荷均匀地分布在核表面上或体内。当核做自旋运动时,核表面的正电荷或体电荷也做旋转运动,形成环形电流。根据经典物理学理论,这些环形电流就是核磁矩的起源。所以,带电原子核就象载电小线圈或小磁铁那样具有一定的自旋磁矩。

上述模型可以定性解释自旋磁矩的概念,但利用此模型作定量计算却不能得到正确的结果。而且上述模型不能说明中子等不带电基本粒子为什么具有自旋磁矩。现代物理学的结论表明,自旋以及与之相关的自旋磁矩是基本粒子的一种内禀属性,可用相对论量子力学和量子理论来定量描述。

实验证明,原子核的自旋及其自旋磁矩 $\vec{\mu}$ (有时简称核磁矩)之间有下列简单的正比关系:

$$\vec{\mu} = (ge/2m_Nc)\vec{J} \quad (1-4)$$

式中, e 为电子电荷的大小; m_N 为核子的质量; c 为光速; g 为该原子核 g 因子。 g 因子是一个取决于原子核种类的无量纲的数,例如,质子的 $g=5.59$,中子的 $g=-3.82$ (“-”号表示 $\vec{\mu}$ 与 \vec{J} 方向相反)。可把(1-4)写成:

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{J} \quad (1-5)$$

式中, $\gamma = ge/2m_Nc$ 称为原子核的磁旋比(Gyromagneticratio)或旋磁比。由式(1-5)和式(1-2),可得到核磁矩的绝对值为:

$$|\vec{\mu}| = \gamma|\vec{J}| = g \frac{e\hbar}{2m_Nc} \sqrt{I(I+1)} = g\mu_N \sqrt{I(I+1)} \quad (1-6)$$

式中, $\mu_N = e\hbar/2m_Nc$ 。

核磁矩在空间某个方向上的投影,例如 z 轴方向的投影为:

$$\mu_z = \gamma J_z = g \frac{e\hbar}{2m_Nc} m_I = g\mu_N m_I, (m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I) \quad (1-7)$$

核磁矩在 z 轴上投影的最大值记为 μ :

$$\mu = \mu_z^{\max} = g\mu_N I \quad (1-8)$$

一般地,把 μ_N 称为核磁子,把 $\mu = g\mu_N I$ 称为核磁矩,并以核磁子 μ_N 为单位,用无量纲的纯数 gI 来度量。大量实验研究表明,各种原子核的 g 因子的数值处于 $+5.96 \sim -4.26$ 之间,核磁矩的数值处于 $+6.17 \sim -2.13$ (以核磁子 μ_N 为单位) 的范围内。表 1-2 列出了部分原子核的自旋量子数、 g 因子、自旋磁矩和磁旋比。

表 1-2 原子核的自旋磁矩

同位素	自旋量子数 I	g	磁矩(以 μ_N 为单位)	磁旋比($10^3 \text{ rad/G}\cdot\text{s}$) ^①
$^1\text{H}_1$	1/2	5.585	2.79270	26.735
$^{13}\text{C}_6$	1/2	1.405	0.70216	6.728
$^{14}\text{N}_7$	1	0.403	0.40357	1.934
$^{31}\text{P}_{15}$	1/2	2.263	1.1305	10.840
$^{23}\text{Na}_{11}$	3/2	1.478	2.2161	7.081

三、核磁矩在静磁场中所受的力矩和势能

如图 1-2 所示,核磁矩 $\vec{\mu}$ 在均匀外磁场 \vec{H} 中受的力矩 \vec{L} 为:

$$\vec{L} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (1-9)$$

核磁矩 $\vec{\mu}$ 在均匀外磁场 \vec{H} 中的(磁)势能为:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta \quad (1-10)$$

根据经典物理学理论, θ 连续变化,所以 E 可以取 $-\mu H$ ($\vec{\mu}$ 与 \vec{H} 平行) 到 $+\mu H$ ($\vec{\mu}$ 与 \vec{H} 反平行) 之间的任意值。根据量子力学, E 不是连续变化的,而是量子化的。若把 \vec{H} 方向取作 z 方向,则(1-10)式化为:

$$E = -\mu_z H \quad (1-11)$$

考虑 μ_z 的量子化,可得到核磁矩 $\vec{\mu}$ 在外磁场 \vec{H} 中的量子化能级公式:

$$E_I = -\gamma\hbar H m_I = g\mu_N H m_I \quad (m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I) \quad (1-12)$$

这种不连续的能量值称为原子核在外磁场中的 Zeeman 能级,按能级大小画出的图就是能级图。图 1-3 是 $I=1/2, 1$ 和 $3/2$ 三种核磁矩在外磁场 \vec{H} 方向的量子化值及相应的能级图。

由图 1-3 可知,核磁矩 $\vec{\mu}$ 在静磁场 \vec{H} 中的能级总数正好等于 $2I+1$,即等于 m_I 的可能取值数。 $m_I > 0$ 的那些状态, $\vec{\mu}$ 与 \vec{H} 方向相同,能量为负值,能级较低; $m_I < 0$ 的那些状态, $\vec{\mu}$ 与 \vec{H} 方向相反,能量为正值,能级较高。此外,由(1-12)式还可以得出相邻能级间隔为:

$$\Delta E = \gamma\hbar H = g\mu_N H \quad (1-13)$$

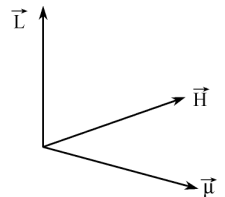


图 1-2 核磁矩在外磁场作用下受到作用力矩

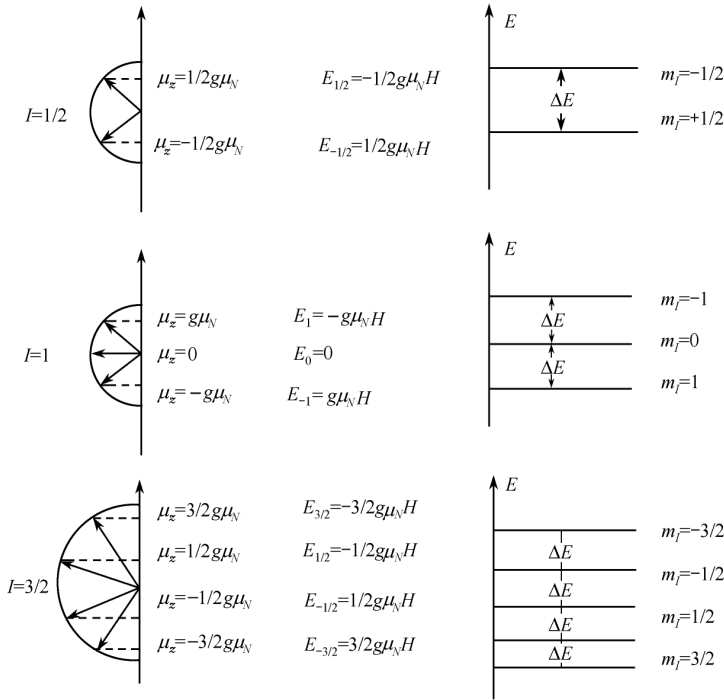


图 1-3 不同自旋量子数的原子核与能级图

由式 1-13 可知核磁矩在静磁场中的 Zeeman 能级是等间隔的, 并且 ΔE 与场强 H 的大小成正比。

复习思考题

1. 如何利用质子数和中子数判断原子核的自旋量子数 I ?
2. 自旋量子数为零的原子核为何不能用于观察核磁共振现象?
3. 对于已知的自旋量子数 I , 自旋角动量在某方向投影值有几个可能的取值?
4. 原子核自旋与自旋磁矩的关系。
5. 自旋磁矩在静磁场中所受的力矩如何确定?
6. 自旋磁矩在静磁场中所受的势能 E 如何确定? 相邻能级差与静磁场关系如何?

第二节 核磁矩在静磁场中的进动

核磁矩 $\vec{\mu}$ 作自旋运动, 在外磁场 \vec{H} 作用下受到力矩 $\vec{L} = \vec{\mu} \times \vec{H}$ 的作用时, 它会围绕 \vec{H} 进动。这正如作自旋运动的陀螺, 当它的轴线偏离垂直方向时, 在重力 \vec{G} 的作用下并不倒向地面, 而是绕轴转动。陀螺的自旋角动量 \vec{J} 受到力矩 $\vec{M} = \vec{J} \times \vec{G}$ 的作用, 它垂直纸面向里, 使陀螺作逆时针转动, 如图 1-4(a)。核磁矩 $\vec{\mu}$ 受到的力矩 $\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{H}$, 垂直纸面向外, 因此核磁矩作顺时针转动, 如图 1-4(b)。

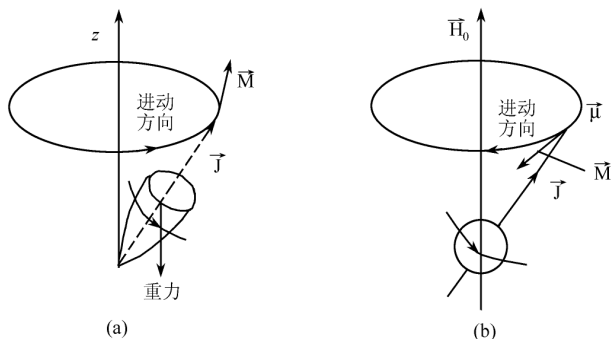


图 1-4 陀螺的进动与核磁矩的进动

首先在静止坐标系(又称实验室坐标系,简称 L 系)中用解运动微分方程组的方法证明核磁矩在静磁场中做进动,并求出进动角速度,然后在旋转坐标系(简称 R 系)中再一次求解其运动问题。后一种方法既简单又能给出更清晰的物理形象,因而在磁共振理论分析中更为常用。

一、L 系中解进动问题

如图 1-5 所示, xyz 为相对于实验室静止的坐标系(L 系),静磁场 \vec{H}_0 沿 z 轴方向,原子核的角动量和磁矩分别为 \vec{J} 和 $\vec{\mu}$ 。核磁矩 $\vec{\mu}$ 在外磁场 \vec{H} 中受到的力矩 $\vec{\mu} \times \vec{H}$ 的作用。根据经典力学,原子核的角动量对时间的导数等于该力矩,即:

$$d\vec{J}/dt = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (1-14)$$

用磁旋比 γ 乘上式(1-14)两边得:

$$d\vec{\mu}/dt = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{H}) = \gamma \begin{vmatrix} \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_z \\ \mu_x & \mu_y & \mu_z \\ H_x & H_y & H_z \end{vmatrix} \quad (1-15a)$$

式中, $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ 分别为 x, y, z 方向的单位矢量, μ_x, μ_y, μ_z 是 $\vec{\mu}$ 分别在 x, y, z 三个方向的分量, H_x, H_y, H_z 是 \vec{H} 分别在 x, y, z 三个方向的分量。把(1-15a)写成分量式:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_x}{dt} &= \gamma(\mu_y H_z - \mu_z H_y) \\ \frac{d\mu_y}{dt} &= \gamma(\mu_z H_x - \mu_x H_z) \\ \frac{d\mu_z}{dt} &= \gamma(\mu_x H_y - \mu_y H_x) \end{aligned} \quad (1-15b)$$

外磁场 \vec{H} 为静磁场 \vec{H}_0 是一个特殊情况,此时 $H_x = H_y = 0, H_z = H_0$, 上式简化为:

$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma\mu_y H_0; \quad \frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma\mu_x H_0; \quad \frac{d\mu_z}{dt} = 0 \quad (1-15c)$$

由式(1-15c)的最后一个分式可知 μ_z 为常数, $\vec{\mu}$ 在 z 轴上的投影为常量,说明 $\vec{\mu}$ 绕着 z

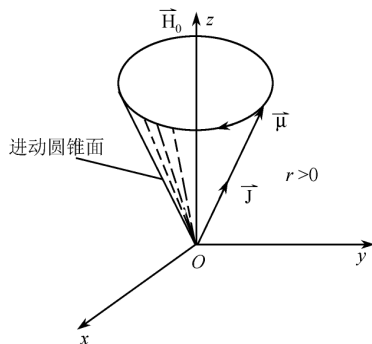


图 1-5 进动示意图

轴作转动,由于静磁场 \vec{H}_0 与 z 轴同向,所以 $\vec{\mu}$ 即绕着 \vec{H}_0 作旋转。由式(1-15c)的前两分式可求出 $\vec{\mu}$ 的进动角速度。对式(1-15c)第一分式两边求 t 的导数,代入第二分式,可得:

$$\frac{d^2 \mu_x}{dt^2} = \gamma H_0 \frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma^2 \mu_x H_0^2$$

即:
$$\frac{d^2 \mu_x}{dt^2} + \gamma^2 \mu_x H_0^2 = 0 \tag{1-16}$$

其通解为:

$$\mu_x = A \cos(\gamma H_0 t + \varphi) \tag{1-17}$$

把(1-17)式代入式(1-15c)的第一分式,得:

$$\mu_y = -A \sin(\gamma H_0 t + \varphi) \tag{1-18}$$

令 $\omega_0 = \gamma H_0$,式(1-17)和式(1-18)可简写成:

$$\mu_x = A \cos(\omega_0 t + \varphi); \mu_y = -A \sin(\omega_0 t + \varphi) \tag{1-19}$$

式(1-19)中,A 和 φ 由方程的初始条件决定。由(1-19)可知核磁矩 $\vec{\mu}$ 在 xy 平面上的投影 μ_{\perp} 绕着原点转动, μ_{\perp} 是一个常量 A。同时, μ_z 也是一个常量,所以 $\vec{\mu}$ 必是在一个圆锥面上绕 z 轴作进动,如图 1-5 所示。由(1-19)不难看出进动的角速度为:

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{H}_0 \tag{1-20}$$

当 $\gamma > 0$ 时, $\vec{\omega}_0$ 与 \vec{H}_0 方向相反,对着 \vec{H}_0 方向看 $\vec{\mu}$ 在圆锥面上作顺时针进动;当 $\gamma < 0$ 时, $\vec{\omega}_0$ 与 \vec{H}_0 方向相同,对着 \vec{H}_0 方向看 $\vec{\mu}$ 在圆锥面上作逆时针进动。

图 1-5 中画的是 $\gamma > 0$ 的情况,由式(1-20)可知,核磁矩进动角速度的大小 ω_0 与 H_0 成正比(参见图 1-6),与原子核的种类(γ 值)有关,与 $\vec{\mu}$ 和 \vec{H}_0 的夹角无关,即与 $\vec{\mu}$ 的能级无关。原子核的这种进动称为拉摩尔(Larmor)进动, $\omega_0 = \gamma H_0$ 称为拉摩尔进动频率。场强等于 1T 时,氢质子的拉摩尔进动频率约为 42.6 MHz。

二、在 R 系中求解进动问题

设 $\vec{F}(t)$ 是随时间变化的任意矢量函数, $OXYZ$ 坐标系(R 系)与 $oxyz$ 坐标系(L 系)共原点,

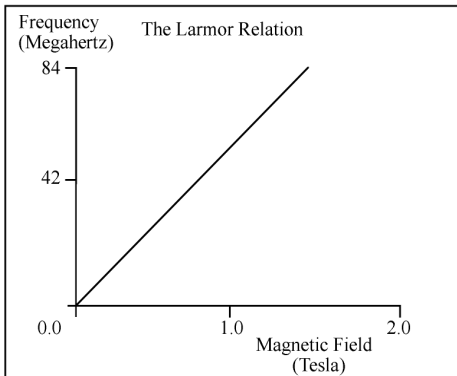


图 1-6 拉摩尔进动频率与场强的正比关系

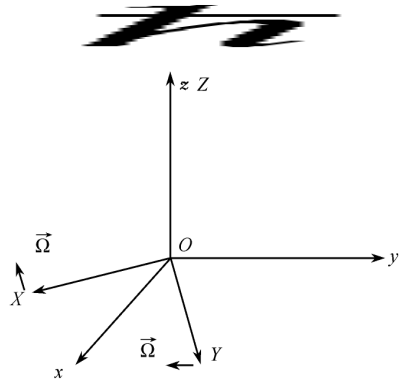


图 1-7 R 系绕 L 系以角速度 $\vec{\omega}$ 旋转

且 R 系以瞬时角速度 $\vec{\Omega}$ 绕着 L 系转动,如图 1-7 所示。 $d\vec{F}/dt$ 表示在 L 系中 \vec{F} 对时间的导数, $\delta\vec{F}/\delta t$ 表示在 R 系中 \vec{F} 对时间的导数(即随同 R 系一起转动的观察者测得的 \vec{F} 的时变率),则有如下关系式:

$$d\vec{F}/dt = \delta\vec{F}/\delta t + \vec{\Omega} \times \vec{F} \quad (1-21)$$

现在,我们用上述定理解释自旋磁矩在静磁场 \vec{H}_0 中的进动问题。利用式(1-21)把式(1-15a)改写成:

$$\delta\vec{\mu}/\delta t + \vec{\Omega} \times \vec{\mu} = \vec{\mu} \times (\gamma\vec{H})$$

$$\text{即:} \quad \delta\vec{\mu}/\delta t = \vec{\mu} \times (\gamma\vec{H} + \vec{\Omega}) \quad (1-22)$$

$$\text{用等效磁场:} \quad \vec{H}_{\text{eff}} = (\vec{H} + \vec{\Omega}/\gamma) \quad (1-23)$$

$$\text{代入(1-22)式,得:} \quad \delta\vec{\mu}/\delta t = \vec{\mu} \times \gamma\vec{H}_{\text{eff}} \quad (1-24)$$

可以认为核磁矩 $\vec{\mu}$ 在 R 系中受到等效磁场 \vec{H}_{eff} 的作用做进动。如果 $\vec{H} = \vec{H}_0$, $\vec{\Omega} = -\gamma\vec{H}_0$, 由(1-23)式可得 $\vec{H}_{\text{eff}} = 0$, $\delta\vec{\mu}/\delta t = 0$, 说明当 R 系的角速度 $\vec{\Omega}$ 为 $-\gamma\vec{H}_0$ 时,在 R 上观察到的核磁矩是静止的常矢量。因此,从 L 系上看,核磁矩随着 R 系以 $\vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{H}_0$ 的角速度做进动,这个结论与前面得到的结论是一致的。

复习思考题

1. 自旋磁矩在静磁场中的进动轨迹如何? 在实验室坐标系和旋转坐标系下如何解自旋磁矩在静磁场中的进动?
2. 拉摩尔进动频率与场强的关系如何?
3. 计算 1T 场强下, ^{31}P 的共振频率。
4. 计算 1.5T 场强下, ^1H 的共振频率。

第三节 在射频场作用下的核磁共振现象

一、施加射频场后,自旋磁矩的运动方程及解

单个核磁矩在静磁场 \vec{H}_0 中受到与 \vec{H}_0 垂直的射频场作用时会发生什么现象? 设 $H_x(t) = H_x^{(0)} \cos \omega t$ 是沿着 L 系 x 轴的交变磁场(例如,平面偏振电磁波的磁场分量),为了讨论方便,把它分解为两个方向相反的旋转磁场分量 $\vec{H}^{(a)}$ 和 $\vec{H}^{(c)}$,如图 1-8 所示。

$$\vec{H}^{(a)} = H_1 (\cos \omega t \vec{e}_x + \sin \omega t \vec{e}_y)$$

$$\vec{H}^{(c)} = H_1 (\cos \omega t \vec{e}_x - \sin \omega t \vec{e}_y)$$

式中, $H_1 = H_x^{(0)}/2$ 。 $\vec{H}^{(a)}$ 和 $\vec{H}^{(c)}$ 之中有且只有一个与核磁矩的进动方向相同。例如,当静磁场 \vec{H}_0 平行于 z 轴,且 $\gamma > 0$ 时, $\vec{H}^{(c)}$ 与核磁矩的进动方向相同, $\vec{H}^{(a)}$ 则相反。

用 $\vec{\omega}$ 沿 z 轴的分量 ω_z 统一表示顺时针和逆时针的旋转磁场分量,那么可用式(1-25)统一表示旋转磁场分量:

$$\vec{H}_1(t) = H_1 (\cos \omega_z t \vec{e}_x + \sin \omega_z t \vec{e}_y) \quad (1-25)$$

对于(1-25)式, $\omega_z > 0$ 表示逆时针的旋转磁场分量; $\omega_z < 0$ 表示顺时针的旋转磁场分量。现在,研究在 $\vec{H}_1(t)$ 及 \vec{H}_0 同时作用下核磁矩 $\vec{\mu}$ 的运动,即求解下列方程:

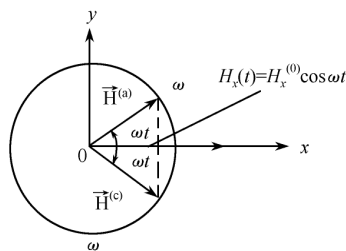


图 1-8 交变电磁场两个方向相反的旋转磁场分量 $\vec{H}^{(a)}$ 和 $\vec{H}^{(c)}$

$$d\vec{\mu}/dt = \vec{\mu} \times \gamma[\vec{H}_0 + \vec{H}_1(t)] \quad (1-26)$$

取一个与 L 系 (xyz 坐标系) 共原点, 以 ω_z 的角速度旋转的坐标系 $OXYZ$, 并且 $OZ // Oz$ 。在 R 系中看, 旋转磁场分量 $\vec{H}_1(t)$ 变成静止的磁场 $\vec{H}_1 = H_1 \vec{e}_x$, 由式(1-26)可得:

$$\delta\vec{\mu}/\delta t = \vec{\mu} \times [\gamma(\vec{H}_0 + \vec{H}_1) + \omega_z \vec{e}_z] = \vec{\mu}_x [(\omega_z + \gamma H_0) \vec{e}_z + \gamma H_1 \vec{e}_x] \quad (1-27)$$

设射频磁场的频率 $\omega > 0$, 其顺时针旋转磁场分量 $\omega_z = -\omega < 0$, 再设 $\gamma > 0$, 则(1-27)式化为:

$$\delta\vec{\mu}/\delta t = \vec{\mu} \times \gamma[(H_0 - \omega/\gamma) \vec{e}_z + H_1 \vec{e}_x] = \vec{\mu} \times \gamma \vec{H}_{\text{eff}} \quad (1-28a)$$

式(1-28a)中的 \vec{H}_{eff} 为等效磁场:

$$\vec{H}_{\text{eff}} = (H_0 - \omega/\gamma) \vec{e}_z + H_1 \vec{e}_x \quad (1-28b)$$

由式(1-28a)知, 在以角速度 $\vec{\omega} = -\omega \vec{e}_z$ 旋转的坐标系 $OXYZ$ 中, 核磁矩 $\vec{\mu}$ 将绕着 \vec{H}_{eff} 进动, 进动角速度 $\vec{\omega}_p = -\gamma \vec{H}_{\text{eff}}$, 即 $\vec{\mu}$ 在以 \vec{H}_{eff} 为轴的一个圆锥面上进动, 如图 1-9 所示。

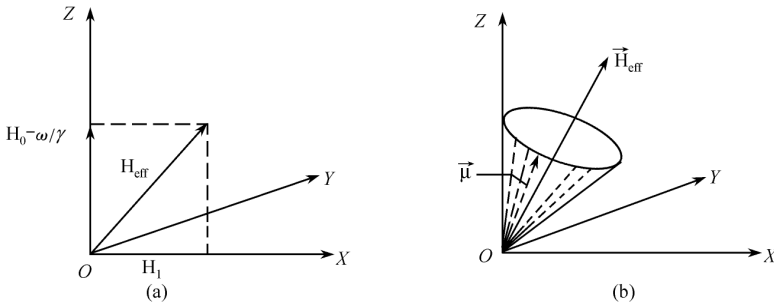


图 1-9 在 RT 场作用下, 自旋磁矩 $\vec{\mu}$ 绕等效磁场进动示意图

二、讨论

1. 顺时针旋转的磁场分量的角速度 ω (也是 R 系的旋转角速度) 正好等于核磁矩的拉摩尔进动频率 ω_0

顺时针旋转的磁场分量的角速度 ω (也是 R 系的旋转角速度) 正好等于核磁矩的拉摩尔进动频率 ω_0 时, R 系中核磁矩只绕 $\vec{H}_1 = H_1 \vec{e}_x$ 做进动, 根据公式(1-28b)有:

$$\vec{H}_{\text{eff}} = H_1 \vec{e}_x \quad (1-29)$$

其进动角速度 $\vec{\omega}_p = -\gamma \vec{H}_1 = -\gamma H_1 \vec{e}_x$ 。

一般情况下, $H_1 \ll H_0$, 所以相对于拉摩尔进动来说, 上述进动比较缓慢。在 L 系坐标中, $\vec{\mu}$ 一方面以角速度 $\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{H}_0$ 绕 z 轴做快速进动, 另一方面又以角速度 $\vec{\omega}_p = -\gamma H_1 \vec{e}_x$ 绕 x 轴做缓慢进动, 如图 1-10(a) 所示。

$\vec{\mu}$ 绕 \vec{H}_1 进动致使 $\vec{\mu}$ 与静磁场 \vec{H}_0 之间的夹角 θ 不断变化, 如图 1-10(b) 所示, 因此 $\vec{\mu}$ 的势能 E 也不断变化。当 θ 从 0 开始增大时, $\vec{\mu}$ 在阴影上方, 势能 E 亦随之增大。此时核磁矩从外加射频场吸收能量, 这便是核磁共振吸收现象。由上可知, 发生核磁共振的条件是射频磁场的频率 ω 等于核磁矩在静磁场 \vec{H}_0 中的拉摩尔进动频率, 即:

$$\omega = \omega_0 = \gamma H_0 \quad (1-30)$$

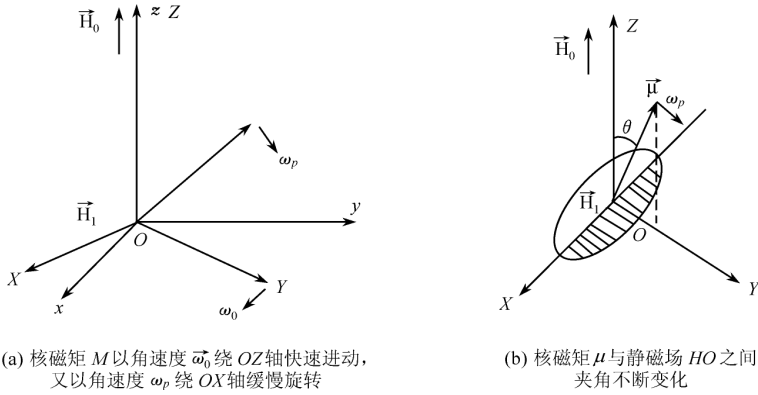


图 1-10

(a) 核磁矩 M 以角速度 $\vec{\omega}_0$ 绕 OZ 轴快速进动, 又以角速度 $\vec{\omega}_p$ 绕 OX 轴缓慢旋转; (b) 核磁矩 μ 与静磁场和 HO 之间夹角不断变化

$\vec{\mu}$ 绕着 \vec{H}_1 进动, 当 $\vec{\mu}$ 处于图 1-10(b) 圆的非阴影部分上方, $\vec{\mu}$ 与 \vec{H}_0 的夹角 θ 将减小, $\vec{\mu}$ 的势能减小, $\vec{\mu}$ 将释放出射频磁场能量。

2. 射频场作用自旋磁矩 $\vec{\mu}$ 使之绕 \vec{H}_1 转动的角度

若射频磁场的频率满足核磁共振的条件, 且当 $t=0$ 时, 假设 $\vec{\mu}$ 与 z 轴平行, 射频磁场作用时间 t_w 很短, 则 RF 脉冲作用核磁矩 $\vec{\mu}$ 使之绕 \vec{H}_1 转动的角度——翻转角 (Flip Angle, FA) 的大小为:

$$\theta = \gamma H_1 t_w \quad (1-31)$$

使 $\vec{\mu}$ 绕 \vec{H}_1 转过 90° 角的射频脉冲叫做 90° 脉冲, 而使 $\vec{\mu}$ 绕 \vec{H}_1 转过 180° 角的射频脉冲叫做 180° 脉冲, 参见图 1-11。如果 FA 为任意角度 α , 则施加的射频脉冲叫 α 脉冲。

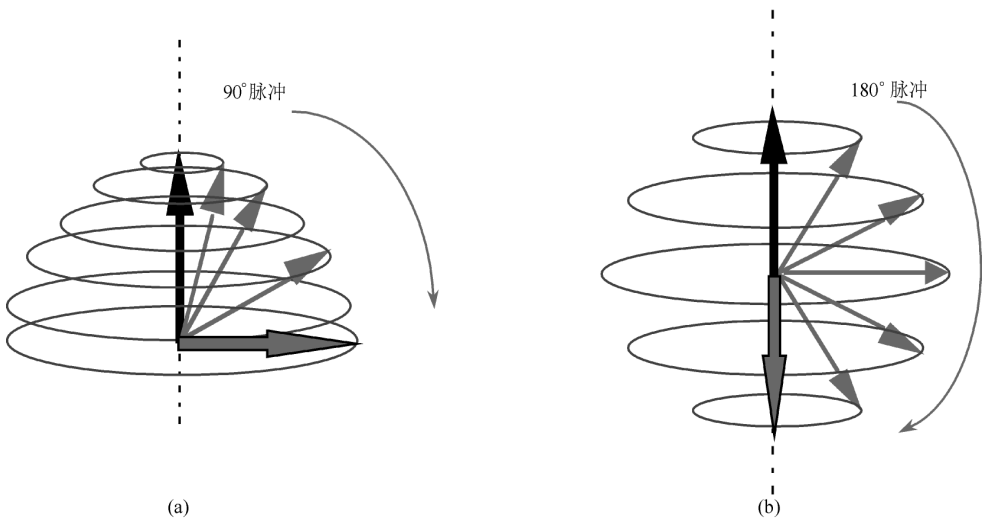


图 1-11 90° 射频脉冲和 180° 射频脉冲

可以利用简单的方法对核磁共振信号进行观察。如图 1-12 所示,将被研究样品置于螺线管中,螺线管的轴与 \vec{H}_0 垂直。样品的核磁矩绕 \vec{H}_0 做拉摩尔进动,当螺线管中通过交变电流时,将在螺线管的轴向产生交变磁场 \vec{H}_1 ,并使其频率满足核磁共振条件。适当控制 \vec{H}_1 的大小及作用时间便可得到 90° 脉冲。当 90° 脉冲作用后,核磁矩将转到与 \vec{H}_0 垂直的方向上(图 1-12(b)),且以 $\omega = \gamma H_0$ 的角速度不停地绕着 \vec{H}_0 做进动。图 1-12(c)所示为核磁矩绕 \vec{H}_0 转动到它的反方向。于是这些核磁矩的进动在螺线管中产生交变磁通,进而在螺线管两端产生感应电动势,这就是核磁共振信号。由于自旋磁矩与其周围环境之间有相互作用,线圈两端的感应电动势会逐渐衰减为零。

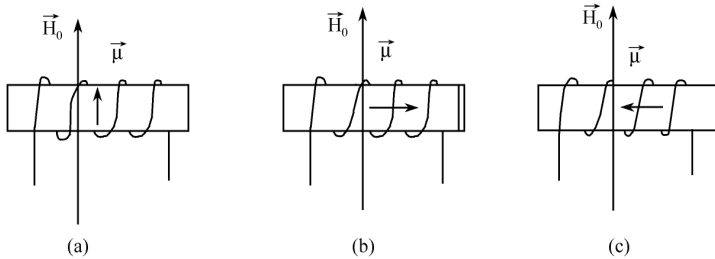


图 1-12 简单观察核磁共振现象的说法

3. 外加射频磁场的频率 ω 不等于拉摩尔频率 ω_0

当外加射频磁场的频率 ω 不等于核磁矩的拉摩尔频率时,则 $\vec{\mu}$ 在 R 系中将以一定的角速度绕着 z 轴转动, $\vec{\mu}$ 将交替出现在图 1-10(b)的阴影和非阴影的上方。如果 ω 与 ω_0 相差不大,原子核交替吸收和辐射能量,能够观察核磁共振信号,只是信号强度没有 ω 与 ω_0 相等的情况下信号强。如果 ω 与 ω_0 相差很大,则上述交替吸收和辐射能量的过程很快,实际上相当于核磁矩不吸收净能量或 θ 角不变化,没有核磁共振信号产生。

4. 逆时针旋转磁场分量 $\omega_2 > 0$ 代替顺时针旋转磁场分量的角速度

若用逆时针旋转磁场分量 $\omega_2 > 0$ 代替顺时针旋转磁场分量的角速度, $\omega_2 = \omega > 0$, 则有:

$$\vec{H}_{\text{eff}} = (H_0 + \omega / \gamma) \vec{e}_z + H_1 \vec{e}_x \quad (1-32)$$

当 $\omega = \omega_0 = \gamma H_0$, 公式(1-32)简化为:

$$\vec{H}_{\text{eff}} = 2H_0 \vec{e}_z + H_1 \vec{e}_x \quad (1-33)$$

在 R 系中 $\vec{\mu}$ 将绕 z 轴以 2 倍 ω_0 角速度做转动,则交替地吸收和辐射能量的过程很快,实际上相当于核磁矩不吸收净能量和 θ 角不变。因此,逆时针旋转磁场分量 $\vec{H}^{(a)}$ 对核磁共振信号的产生可以忽略不计,只有顺时针旋转磁场分量 $\vec{H}^{(c)}$ 对核磁共振的产生才有作用。对于 $\gamma < 0$ 的情况,顺时针旋转磁场分量 $\vec{H}^{(c)}$ 对核磁共振信号的产生可以忽略不计,只有逆时针旋转磁场分量 $\vec{H}^{(a)}$ 对核磁共振的产生才有作用。

复习思考题

1. 在实验室坐标系施加的交变磁场,为什么分解为逆时针、顺时针旋转磁场两个分量?
2. 什么是核磁共振现象? 发生核磁共振的条件是什么?

3. 射频交变磁场 \vec{H}_1 对核磁矩的作用如何? 90° 脉冲、 180° 脉冲如何形成?
4. 外加 RF 场频率与拉摩尔频率不相等时,发生什么情况? 是否可以观察到核磁共振现象?
5. 对于 $\gamma > 0$ 的情况,是顺时针旋转磁场分量还是逆时针旋转磁场分量起作用? 对于 $\gamma < 0$ 的情况呢?

第四节 核磁共振简单量子理论

按照量子力学,磁偶极跃迁服从 $\Delta m_l = \pm 1$ 的选择定则,即只有相邻能级的跃迁才会使原子核发生磁偶极跃迁,产生核磁共振信号。当 $\Delta m_l = -1$ 时,原子核从低能级吸收能量跃迁到高能级(受激吸收);当 $\Delta m_l = +1$ 时,原子核从高能级辐射能量跃迁到低能级(受激辐射),参见图 1-13。

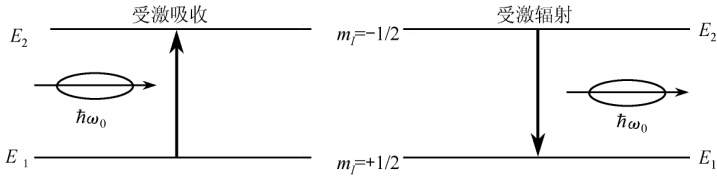


图 1-13 核磁矩的能级跃迁——受激吸收和受激辐射

受激吸收和受激辐射发生的几率 W 是相等的。 W 与外加电磁场的能量密度成正比。在时间 dt 内发生受激吸收的原子核数为 $WN_1 dt$,发生受激辐射的原子核数为 $WN_2 dt$ 。 N_1, N_2 分别是 t 时刻低、高能级原子核总数。

若核系处于热平衡态时,原子核数目在各能级上的分布服从波尔兹曼(Boltzmann)分布,即:

$$N_i = N e^{-E_i/kT} \tag{1-34}$$

式中 N_i 表示第 i 个能级上的核数, E_i 为该能级上的能量, N 为系统的总核数, k 为波尔兹曼常数 ($k=1.381 \times 10^{-23}$ J/K), T 为绝对温度。

由式(1-34)可知能级越低,其上的原子核数越多;能级越高,其上的原子核数越少,如图 1-14 所示。在热平衡态时,低能级原子核数比高能级原子核数多,因此总吸收大于总辐射,从而在满足核磁共振条件时,外加射频(Radio frequency, RF)场能量被吸收。如果核系处于非热平衡态,例如 $N_1 = N_2$ 态,则系统既不吸收也不辐射电磁能量,观察不到核磁共振现象,因此 $N_1 = N_2$ 态称为饱和态。

处于热平衡态时,对于 $I=1/2$ 的核系,高低能级 E_2, E_1 上原子核数之比为:

$$\begin{aligned} N_2^{(0)} / N_1^{(0)} &= e^{-\Delta E/kT} \approx 1 - \Delta E/kT \\ &= 1 - \hbar \omega_0 / kT = 1 - \hbar \gamma H_0 / kT \end{aligned} \tag{1-35}$$

对于常见氢核,取温度为 300K,静磁场场强为 1T 时, $N_2^{(0)} / N_1^{(0)} \approx 0.999993$ 。这说明两个能级粒子数差异非常少。然而正是这很小的差异使我们有了观察核磁共振现象的可能性。由式(1-35)可知,

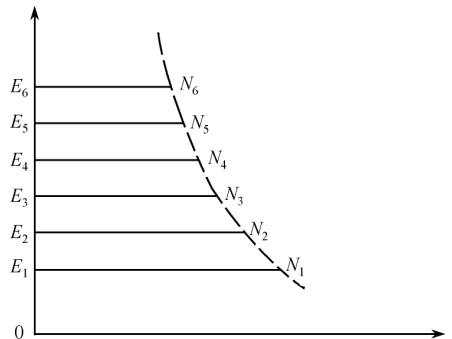


图 1-14 能级、原子核比较图

静磁场 H_0 增加, 粒子数差异增大; 降低温度, 粒子数差异增大。粒子数差异增大就可以观察较强的核磁共振信号。

在热平衡态下, 各能级粒子数符合波尔兹曼分布。但是施加 RF 场后, 各能级粒子数如何分布呢? 下面讨论施加射频场后各能级粒子数的变化情况(为便于讨论, 以 $I=1/2$ 的核系为例)。

设受激吸收和受激辐射的几率为 W , 低、高能级粒子数差为 $n = N_1 - N_2$ 。低、高能级粒子数变化分别为:

$$\begin{aligned} dN_1/dt &= -WN_1 + WN_2 \\ dN_2/dt &= -WN_2 + WN_1 \end{aligned}$$

低、高能级粒子数差异为: $dn/dt = -2Wn$ (1-36)

公式(1-36)的通解为:

$$n = n_0 e^{-2Wt}$$

n_0 为初始时刻低高能级粒子数差异。由通解可知低高能级粒子数差异迅速衰减为 0, 即迅速发生饱和。如果是这样的话, 核磁共振谱线迅速消失。而我们能够观察持续的核磁共振谱线, 这是为什么呢? 这是因为除了受激跃迁外, 还存在另一个过程热弛豫跃迁, 高、低能级原子核与周围环境(晶格)碰撞分别跃迁到低、高能级。只是对于热弛豫跃迁, 高能级跃迁到低能级的几率 (W_{21}) 大于低能级跃迁到高能级的几率 (W_{12})。热弛豫跃迁导致的低高能级粒子数差异为:

$$dn/dt = (W_{12} + W_{21})(n - n^{(0)}) = -(n - n^{(0)})/T_1 \quad (1-37)$$

受激跃迁与热弛豫跃迁导致不同能级粒子数变化达到动态平衡使得可以持续观察稳定的核磁共振吸收现象。动态平衡时, n 的总变化率为 0。

$$(dn/dt)_{总} = (dn/dt)_{共振} + (dn/dt)_{热弛豫} = 0 \quad (1-38)$$

即: $2nW + (n - n^{(0)})/T_1 = 0$

$$n = n^{(0)} / (1 + 2WT_1) = Zn^{(0)} \quad (1-39)$$

其中 $Z = 1 / (1 + 2WT_1)$ (1-40)

由公式(1-40)可知, $Z=1$ 时(即 $WT_1 \ll 1$), 高低能级粒子数差异 n 最大, 此时基本无饱和现象发生; $Z=0$ 时(即 $WT_1 \gg 1$), 高低能级粒子数相等, 差异 n 最小, 此时完全饱和, 不能观察连续的核磁共振现象。

通过以上分析可知, 为了观察较强的核磁共振吸收, 应考虑下列因素:

- (1) 高磁场, 场强大可以使相邻能级间的粒子数差异增大;
- (2) 低温, 温度低可以使相邻能级间的粒子数差异增大;
- (3) 要求 W 尽量小, 使粒子数差异最大, 由于 W 与 H_1^2 成正比, 因此 RF 场 H_1 振幅应比较小。但是为了能够对组织有效激发, 射频场场强要适当。

在利用样品进行核磁共振实验时, 可以对上述三个方面采取措施, 提高核磁共振信号, 但是对人体进行核磁共振成像时, 不能使人处于很低的温度中, 只能考虑场强和射频场。

复习思考题

1. 什么是受激吸收? 什么是受激辐射?
2. 磁偶极跃迁选择定则。

3. 热平衡态下,原子核在各能级上符合什么分布?
4. 什么是热弛豫跃迁?
5. 为什么可观察连续不断的核磁共振信号?
6. 如何观察较强的核磁共振信号?

第五节 原子核系的静磁化强度

前面我们讨论了原子核的磁性及其在磁场作用下的运动规律。实际上磁共振实验样品含有大量的原子核,我们观察到的是大量原子核产生的磁共振信号。因此我们应当研究原子核系统的宏观磁性及其在磁场作用下的运动规律,才能圆满地解释实验中所观察到的磁共振现象。本节将介绍原子核系的宏观磁性的物理量,磁化强度矢量(简称磁化强度)。F. Bloch 首先提出了这个宏观物理量并建立了核磁共振的宏观理论。原子核系中单位体积内核磁矩的矢量和称作原子核系的磁化强度矢量,记作 \vec{M} ,可用下式表示:

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (1-41)$$

上式表示单位体积内有 N 个核磁矩。原子核系在无外加磁场作用时,核磁矩的方向是随机分布的,矢量和为零,即 $\vec{M} = 0$ 。当原子核系置于静磁场 \vec{H}_0 中时,诸核磁矩将绕 \vec{H}_0 方向作进动,因此诸核磁矩在 \vec{H}_0 方向的投影和不为零。换言之,原子核系被静磁场 \vec{H}_0 磁化了,磁化强度 \vec{M} 代表了原子核系被磁化的程度。

现在来推导磁化强度的计算公式。在静磁场 \vec{H}_0 中,假设 \vec{H}_0 方向与 z 轴平行,核磁矩在 \vec{H}_0 方向的投影为 $\vec{\mu}_z$,则磁化强度为:

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_{z,i} = N\bar{\mu}_z \quad (1-42)$$

M 与静磁场的关系为:

$$M = \frac{N\bar{\mu}^2 \hbar^2 H_0}{3kT} I(I+1) = \frac{I+1}{I} \cdot \frac{N\mu^2}{3kT} H_0 \equiv M_0 \quad (1-43)$$

上式说明磁化强度与 H_0 成正比,我们常把在静磁场 \vec{H}_0 作用下的磁化强度称为静磁化强度 \vec{M}_0 。静磁化强度 M_0 与静磁场 H_0 之比称为静磁化率,用 χ_0 表示,即:

$$\chi_0 = \frac{N\bar{\mu}^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} = \frac{I+1}{I} \cdot \frac{N\mu^2}{3kT} \quad (1-44)$$

则磁化强度可写成矢量形式:

$$\vec{M}_0 = \chi_0 \vec{H}_0 \quad (1-45)$$

由公式(1-45)可知,宏观磁化强度矢量与静磁场强度成正比,即磁场场强 H_0 越大, M_0 越大。

复习思考题

1. 宏观体系下描述体系磁化程度的量 \vec{M} 与微观体系下的核磁矩 μ 的关系。
2. \vec{M} 为什么与静磁场平行? \vec{M} 与场强有什么关系?

第六节 磁化强度的弛豫过程

在静磁场 \vec{H}_0 中,原子核系达到热平衡状态时,磁化强度 \vec{M}_0 与 \vec{H}_0 平行,如图 1-15(a) 所示。

当磁化强度受到与 \vec{H}_0 垂直的射频磁场的作用时,它会偏离热平衡状态时的方向,如图 1-15(b)所示。当该射频磁场作用停止后,磁场强度会从偏离热平衡状态的方向逐渐恢复到平衡状态的方向,这个过程称为磁化强度的弛豫过程。

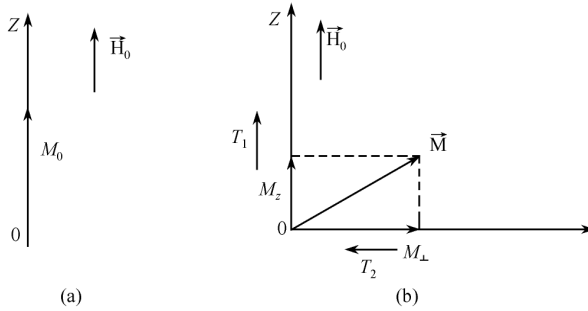


图 1-15 磁化强度的弛豫过程

F. Bloch 假设磁化强度 \vec{M}_0 的分量 M_x, M_y, M_z 从偏离平衡状态恢复到平衡状态的速率与它们对平衡值的偏离量成正比。假设静磁场 \vec{H}_0 与 z 轴平行,在热平衡状态时磁化强度 \vec{M}_0 与 \vec{H}_0 平行,其垂直分量 $M_z = M_0$,水平分量 $M_x = 0, M_y = 0$ 。根据 Bloch 的假设可得到下列公式:

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2} \end{aligned} \quad (1-46a)$$

后两个式子的 M_x 和 M_y 也可以用磁化强度的水平分量 M_{\perp} 表示,则(1-46a)改写成:

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} \\ \frac{dM_{\perp}}{dt} &= -\frac{M_{\perp}}{T_2} \end{aligned} \quad (1-46b)$$

(1-46)式中, T_1 和 T_2 分别决定磁化强度的垂直分量和水平分量的弛豫速度。所以 T_1 称为纵向弛豫时间常数, T_2 称为横向弛豫时间常数。实验证明,对于大多数不太粘滞的液体式(1-46)是成立的,对一般物质也近似成立。

将式(1-46)积分可以得到:

$$\begin{aligned} M_z(t) &= M_z(0)e^{-t/T_1} + M_0(1 - e^{-t/T_1}) \\ M_x(t) &= M_x(0)e^{-t/T_2} \quad (\text{或 } M_{\perp}(t) = M_{\perp}(0)e^{-t/T_2}) \\ M_y(t) &= M_y(0)e^{-t/T_2} \end{aligned} \quad (1-47)$$

图 1-16 表示磁化强度的垂直分量 $M_z(t)$ 和水平分量 $M_{\perp}(t)$ 恢复到平衡状态的弛豫过程。纵向弛豫过程实际上是原子核与周围的环境(晶格)相互作用,使得高、低能级上原子核数目逐渐恢复到热平衡状态的过程,因此称为自旋-晶格弛豫过程, T_1 亦称为自旋-晶格弛豫时间常数。

样品中若有顺磁性物质存在,将使 T_1 大大减小。用造影剂增强磁共振成像组织对比度就是利用了这一性质。影响 T_1 的因素很多,如偶极-偶极弛豫、顺磁性物质等。场强对 T_1 也有影响,场强越强, T_1 越大。

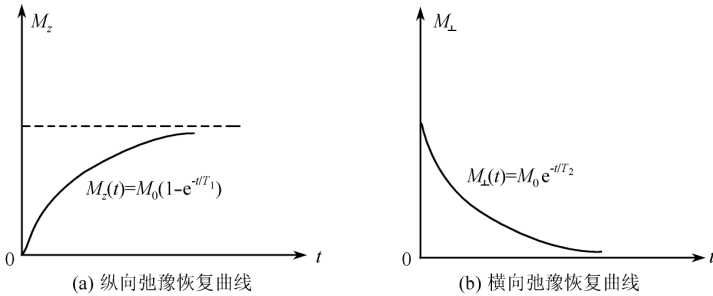


图 1-16 弛豫过程

影响横向弛豫过程的原因之一是原子核间的相互作用,即自旋-自旋相互作用;第二个原因是静磁场非均匀性,使得各原子核所处的静磁场不同,因此拉摩尔进动频率不同,不同自旋产生相位差异。相位差异随时间而增加,逐步变成随机分布,使众多核磁矩的水平分量相互抵消,磁化强度的水平分量迅速衰减为零。所以横向弛豫过程是自旋-自旋作用和静磁场的非均匀性共同引起的。用 T_2^* , T_2 和 T_2' 分别表示横向弛豫过程,自旋-自旋弛豫过程,静磁场非均匀性弛豫过程的时间常数,它们的关系是:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} \quad (1-48)$$

对于固体,自旋-自旋作用导致的弛豫时间常数 T_2 为 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 秒,固体横向弛豫时间常数 T_2^* 主要由自旋-自旋弛豫时间常数 T_2 决定。对于液体,自旋-自旋相互作用较弱,因而 T_2 较长。如果磁场均匀性较差,横向弛豫时间常数 T_2^* 主要由静磁场非均匀性弛豫时间常数 T_2' 决定。

弛豫时间常数 T_1 和 T_2 是核磁共振的重要参数,对磁共振图像的信号强度、组织对比度有直接的影响。该问题将在后面作进一步的讨论。

复习思考题

1. 磁化强度的纵向弛豫、横向弛豫过程如何?
2. 纵向弛豫时间 T_1 影响因素有哪些? 场强与 T_1 关系如何?
3. 横向弛豫时间 T_2 影响因素有哪些?

第七节 磁化强度的运动方程——Bloch 方程

一、Bloch 方程

由于 F. Bloch 在磁化强度的弛豫过程中引入了 T_1 和 T_2 两个时间常数,分别描述磁化强度的纵向和横向分量的弛豫过程,从而可以用一个较简单的方程来表示磁化强度的运动。磁化强

度矢量 \vec{M} 在外加磁场 \vec{H} (包括静磁场和射频交变磁场) 作用下运动, 同时本身又存在弛豫过程。由于这两种运动各自独立, 可用叠加方法得出磁化强度的运动方程, 即:

$$d\vec{M}/dt = \gamma[\vec{M} \times \vec{H}] - M_x/T_2 \vec{e}_x - M_y/T_2 \vec{e}_y - (M_z - M_0)/T_1 \vec{e}_z \quad (1-49)$$

上式还可以写成分量式:

$$\begin{aligned} dM_x/dt &= \gamma(M_y H_z - M_z H_y) - M_x/T_2 \\ dM_y/dt &= \gamma(M_z H_x - M_x H_z) - M_y/T_2 \\ dM_z/dt &= \gamma(M_x H_y - M_y H_x) - (M_z - M_0)/T_1 \end{aligned} \quad (1-50)$$

式(1-49)即为一般的 Bloch 方程, 实践证明, 它对于液态物质是正确的, 对其他物质近似成立。

二、Bloch 方程的稳态解

在核磁共振实验中, 外加磁场 \vec{H} 包括了静磁场 \vec{H}_0 和射频交变磁场。 \vec{H}_0 平行于 z 轴, 射频交变磁场 $2H_1 \cos \omega t$ 平行于 x 轴, 这个线偏振场可看成顺时针和逆时针旋转的两个圆偏振场之和, 即:

$$\begin{aligned} \vec{H}^{(c)} &= H_1(\cos \omega t \vec{e}_x - \sin \omega t \vec{e}_y) \\ \vec{H}^{(a)} &= H_1(\cos \omega t \vec{e}_x + \sin \omega t \vec{e}_y) \end{aligned}$$

对于 $\gamma > 0$ 的情况, 磁化强度 \vec{M} 做顺时针旋转运动, 仅 $\vec{H}^{(c)}$ 起作用, $\vec{H}^{(a)}$ 的作用可以忽略。对于 $\gamma < 0$ 的情况, 磁化强度 \vec{M} 做逆时针旋转运动, 仅 $\vec{H}^{(a)}$ 起作用, $\vec{H}^{(c)}$ 的作用可以忽略。在此讨论 $\gamma > 0$ 的情况, 外加磁场为:

$$\vec{H} = H_1 \cos \omega t \vec{e}_x - H_1 \sin \omega t \vec{e}_y + H_0 \vec{e}_z \quad (1-51)$$

将式(1-51)代入式(1-50)可得:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_0) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma(M_x H_1 \sin \omega t + M_y H_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \quad (1-52)$$

令 $\gamma H_0 = \omega_0$, $\gamma H_1 = \omega_1$, 上式可写成:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \omega_0 M_y + \omega_1 M_z \sin \omega t - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \omega_1 M_z \cos \omega t - \omega_0 M_x - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\omega_1 (M_y \cos \omega t + M_x \sin \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \quad (1-53)$$

为求方程(1-53)的解, 得到:

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{\gamma H_1 M_0 T_2^2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \left[(\omega - \omega_0) \cos \omega t + \frac{\sin \omega t}{T_2} \right] \\ M_y &= \frac{\gamma H_1 M_0 T_2^2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \left[-(\omega - \omega_0) \sin \omega t + \frac{\cos \omega t}{T_2} \right] \end{aligned}$$

$$M_z = M_0 \frac{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

其中, $M_0 = \chi_0 H_0$ 为静磁化强度, 令:

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{T_2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

M_x 和 M_y 可写成下式:

$$M_x = \chi' / 2 H_1 \cos \omega t + \chi'' / 2 H_1 \sin \omega t$$

$$M_y = \chi'' / 2 H_1 \cos \omega t - \chi' / 2 H_1 \sin \omega t$$

若将复数磁化率(又称动态磁化率)定义为:

$$\chi = \chi' + i\chi''$$

则 M_x 和 M_y 可分别表示为复数磁化率 χ 与顺时针旋转磁场 $2 H_1 \exp(-i\omega t)$ 乘积的实部和虚部, 即:

$$\begin{aligned} M_x &= \text{Re}[\chi \cdot 2 H_1 \exp(-i\omega t)] \\ M_y &= \text{Im}[\chi \cdot 2 H_1 \exp(-i\omega t)] \end{aligned} \quad (1-54)$$

由(1-54)式可知, 复数磁化率的实部 χ' 和虚部 χ'' 均与射频磁场的频率有关, 可用图 1-17 说明。图中, 横坐标为 $(\omega - \omega_0) T_2$, 当 ω 通过共振频率 ω_0 时, $\chi'(\omega)$ 的符号发生改变。当 $\omega \gg \omega_0$ 时, $\chi''(\omega) = 0$, 而 $\chi'(\omega) < 0$, 将导致 M 与射频场磁场相位相反。当 $\omega = \omega_0$ 时, $\chi'(\omega) = 0$, $\chi''(\omega)$ 为极大值, 将导致样品强烈地吸收射频场的能量, 产生核磁共振现象。

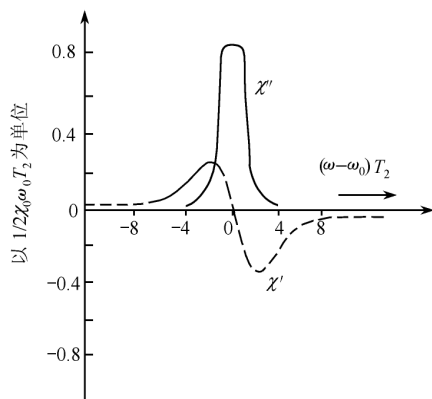


图 1-17 射频磁场频率与复数磁化

三、稳态条件下样品对射频场能量的吸收

在射频交变磁场的的一个周期 T 内, 磁化强度矢量 \vec{M} 从射频场吸收的能量可用下式表示:

$$W = \frac{1}{2} \int_0^T \vec{H} \cdot d\vec{M}$$

在一个周期 T 内的平均吸收功率为:

$$A(\omega) = W/T = \frac{1}{2} \int_0^T \vec{H} \cdot d\vec{M} = \frac{\omega}{4\pi_0} \int_0^{2\pi} \vec{H} \cdot d\vec{M} \quad (1-55)$$

把 $\vec{H} = H_1 \cos \omega t \vec{e}_x - H_1 \sin \omega t \vec{e}_y + H_0 \vec{e}_z$ 代入(1-55)式得到:

$$A(\omega) = \omega H_1^2 \chi'' = \frac{1}{2} \cdot \omega H_1^2 \chi_0 \omega_0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (1-56)$$

下面针对 $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ 进行讨论:

(1) $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$

当 $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ 时, H_1 较小, 吸收功率尚未达到饱和, 上式简化为:

$$A(\omega) = \frac{1}{2} \omega H_1^2 \chi_0 \frac{\omega_0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} \quad (1-57)$$

令

$$g(\omega) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}$$

则 $A(\omega)$ 可表示为:

$$A(\omega) = \frac{1}{2} g(\omega) \pi \chi_0 H_1^2 \omega_0 \omega \quad (1-58)$$

$g(\omega)$ 称为 Lorentz 线型因子, $g(\omega)$ 决定了 $A(\omega)$ 在 $\omega = \omega_0$ 处有极大值, $A(\omega)$ 的函数图形如图 1-18 所示。

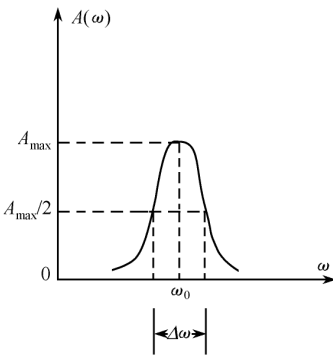
由极值条件 $dA(\omega)/d\omega = 0$, 得: $\omega^2 = \frac{1}{T_2^2} + \omega_0^2$

一般情况下, $T_2 \sim 10^{-4} \sim 10^{-5}$ 秒, $\omega_0 \sim 10^7$ / 秒, 上式可近似地写为:

$$\omega^2 = \frac{1}{T_2^2} + \omega_0^2 \approx \omega_0^2 \quad (1-59)$$

$A(\omega)$ 的极大值为:

$$A_{\max} = \frac{1}{2} H_1^2 \chi_0 \omega_0^2 T_2 \quad (1-60)$$



1-18 $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ 时 $A(\omega)$ 形状由式(1-59)不难定出最大吸收的半宽度:

$$\Delta\omega = 2/T_2 \quad (1-61)$$

由上式可知, T_2 决定了最大吸收半宽度, 通过测量 $\Delta\omega$ 还可以计算出 T_2 。

(2) $10^4 \gg \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1$

当 $10^4 \gg \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ 时, 吸收功率接近饱和, $A(\omega)$ 可写成:

$$\begin{aligned} A(\omega) &= \frac{1}{2} \omega H_1^2 \chi_0 \frac{\omega_0 T_2}{T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\chi_0 \omega_0}{\gamma_2 T_1} \frac{\omega}{1 + \frac{T_2}{\gamma^2 H_1^2 T_1} (\omega_0 - \omega)^2} \end{aligned} \quad (1-62)$$

参照 $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ 的结论可得到使(1-62)式 $A(\omega)$ 取得极大值的频率为:

$$\omega^2 = \frac{\gamma^2 H_1^2 T_1}{T_2} + \omega_0^2 \approx \omega_0^2 \quad (1-63)$$

同理可得 $A(\omega)$ 的最大吸收半宽度:

$$\Delta\omega = 2 \sqrt{\frac{\gamma^2 H_1^2 T_1}{T_2}} = 2 \gamma H_1 \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \gg \frac{2}{T_2} \quad (1-64)$$

可见最大吸收半宽度明显增大, 此时最大吸收功率为:

$$A_{\max} = \frac{1}{2} \frac{H_1^2 \chi_0 \omega_0^2 T_2}{\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (1-65)$$

对比(1-60)和(1-65)两式可知,当 $10^4 \gg \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ 时,最大吸收功率仅为 $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ 时的 $1/\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ 倍。图 1-19 为 $A(\omega)$ 随 ω 的变化曲线,此时波形已明显变宽,峰值变小。可见, $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ 是一个非常适合表示样品是否达到饱和吸收的无量纲参量,通常称 $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ 为饱和因子。

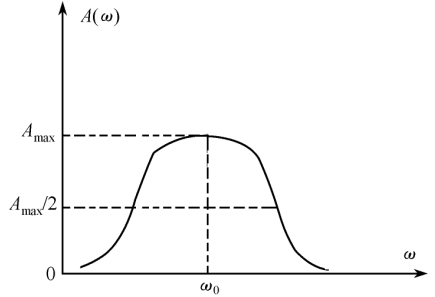


图 1-19 $10^4 \gg \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ 时 $A(\omega)$ 形状

在稳态情况下共振即 $\omega = \omega_0$ 时,磁化强度矢量 \vec{M} 随时间变化的关系为:

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{\gamma H_1 M_0 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \sin \omega_0 t \\ M_y &= \frac{\gamma H_1 M_0 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \cos \omega_0 t \\ M_z &= \frac{M_0}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \end{aligned} \quad (1-66)$$

在 $\gamma > 0$ 的情况下, M_z 取定值,表示 M 与 z 轴的夹角不变, M 在 xy 平面上的分量以 ω_0 的角速度绕 z 轴作顺时针旋转。若将样品作成圆柱形在其上绕上线圈,则在线圈两端将产生感生电动势,振幅与 M 在 xy 平面上的分量 M_{\perp} 成正比,频率为 ω_0 。由式(1-66)可知:

$$M_{\perp} = \frac{\gamma H_1 M_0 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (1-67)$$

由 $dM_{\perp}/dH_1 = 0$, 不难算出使感应信号取极大值时 H_1 值:

$$H_1 = \sqrt{\frac{1}{\gamma^2 T_1 T_2}} \quad (1-68)$$

或:

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1 \quad (1-69)$$

复习思考题

1. $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ 的选取对 $A(\omega)$ 有何影响? 与饱和态与未饱和态如何对应?
2. H_1 满足何种条件可使感应信号极大?

第八节 核磁共振谱线特性

前面几节对核磁共振的介绍是孤立原子核或孤立原子核组成的核系,没有考虑原子核之间的相互作用。但在实际中,原子核被外围电子壳层包围,而且原子核与原子核之间相互作用,这些均会影响核磁共振谱线。

一、谱线宽度

理想情况,核磁共振谱线是一条无限窄的线。实际情况中,谱线总有一定宽度。使谱线有一

定宽度的因素主要有以下几点。

1. 谱线自然宽度

由量子力学知道,能量与时间不确定关系为:

$$\Delta E \tau \sim \hbar$$

τ 为粒子在某能级上存在的平均寿命, ΔE 为该能级的宽度。只有粒子在能级 E 上无限长停留时, ΔE 才等于零, 即谱线无限窄。但是不同能级间的粒子数跃迁使得 ΔE 不等于零。如果粒子在能级 E 上停留时间越短, ΔE 越大, 谱线越宽。观察核磁共振现象时, 给核系施加 RF 场, 这使得粒子处于某能级上的寿命降低, 从而使核磁共振谱线加宽。RF 场引起的谱线加宽与被测物质本身无关, 因此称为谱线的自然宽度。

2. 偶极加宽

被测原子核受到邻近原子核产生的磁场作用(自旋-自旋相互作用)而引起的谱线加宽称为偶极加宽。偶极加宽比谱线自然宽度大几个数量级。在某一时刻作用于各个原子核的局部磁场有所不同, 每个核的共振频率有差异导致样品的共振频率的分散。在固体物质中, 原子核靠的很近, 原子核间的相互运动较小, 偶极加宽起主要作用。

3. 非均匀加宽

在样品体积范围内, 外加静磁场 H_0 并不是绝对均匀的, 所以各部分原子核的共振频率有差异, 导致谱线加宽。磁场非均匀性导致的谱线加宽称为非均匀加宽。对于液体而言, 磁场非均匀性是导致共振谱线加宽的主要作用。这是因为液体中原子核相对位置不断快速变化使偶极相互作用大大减小。

4. 任何导致原子核在给定能级上的平均寿命减小的不稳定过程都会使谱线加宽。

二、谱线形状

核磁共振谱线受多种因素影响发生加宽, 谱线形状可以用线型函数 $g(\omega)$ 描述。液体物质样品的核磁共振谱线形状一般可用 Lorentz 线型函数描述, 参见图 1-18。Lorentz 线型函数为:

$$g(\omega) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2} \tag{1-70}$$

Lorentz 线型 $g(\omega)$ 有最大值, 偏离共振点处的谱线快速衰减, 因此 Lorentz 线比较陡峭, 斜率大其谱线半高宽为 $2/T_2$ 。

固体物质的核磁共振谱线一般可用 Gauss 线型描述, 参见图 1-19。Gauss 线型函数为:

$$g(\omega) = \frac{T_2}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{T_2^2(\omega - \omega_0)^2}{2}\right] \tag{1-71}$$

Gauss 线型比较平坦, 斜率小, 最大斜率两点间的宽度为 $2/T_2$ 。

Lorentz 线型和 Gauss 线型对于无饱和现象发生时是正确的; 如果发生饱和现象, 谱线将大大加宽。