

实验 11 脉冲核磁共振

引言

1939 年美国物理学家拉比 (I.I.Rabi) 首次发现原子核与磁场以及外加射频场的相互作用。随后, 1946 年两位美国科学家布洛赫和珀塞尔独立发现核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, 简称 NMR) 现象。为此他们分别获得诺贝尔物理学奖。核磁共振现象是指受电磁波作用的原子核系统在外磁场中磁能级之间发生共振跃迁的现象。核自旋包括质子自旋和中子自旋, 只有非零自旋才能产生核磁共振。吸收能量后的自旋核与周围物质相互作用并以相同频率的射频辐射形式退激。共振频率和退激的时间特性 (弛豫时间) 与物质的种类、物质的结构和物质所处的环境有关, 据此可以测定物质的结构。核磁共振目前已广泛用于物理、化学、生物、医学、石油勘探等领域, 以及众多的生产技术部门, 成为分析测试中不可缺少的实验手段。

脉冲核磁共振是采用脉冲射频场作用于核系统上, 检测核系统对脉冲的响应, 并利用快速傅里叶变换 (FFT) 技术将时域信号变换成频域信号。目前绝大部分核磁共振谱仪和磁共振成像仪都以脉冲核磁共振技术为基础。

实验目的

1. 观察 FID 信号、自旋回波信号;
2. 了解脉冲角度的设置、共振中心频率的校准;
3. 测量纵向弛豫时间 T1、横向弛豫时间 T2。

实验原理

核具有自旋角动量 p , 根据量子力学 p 的取值为:

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

式中 $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数, I 为自旋量子数, 其取值为整数或半整数即 $0, 1, 2, \dots$ 或 $1/2, 3/2, \dots$ 。若原子质量数 A 为奇数, 则自旋量子数 I 为半整数, 如 $1\text{H}(1/2)$, $15\text{N}(1/2)$, $17\text{O}(5/2)$, $19\text{F}(1/2)$ 等; 如 A 为偶数, 原子序数 Z 为奇数, I 取值为整数, 如 $21\text{H}(1)$, $147\text{N}(1)$, $105\text{B}(3)$ 等; 当 A 、 Z 均为偶数时 I 则为零, 如 126C , 168O 等。

核自旋角动量 p 在空间任意方向的分量 (如 z 方向) 的取值为:

$$p_z = m \hbar \quad (2)$$

m 的取值范围为 $-I \dots I$, 即 $-I, -(I-1), \dots, (I-1), I$ 。

原子核的自旋运动必然产生一微观磁场, 因此称原子核具有自旋磁矩 μ , 它与自旋角动量 p 的关系为:

$$\mu = \gamma p \quad (3)$$

γ 称为旋磁比, γ 与原子核本身性能有关, 它的数值可正可负。

与自旋角动量一样, 自旋磁矩在外加磁场方向的分量值也是量子化的

$$\mu_z = \gamma \hbar m \quad (4)$$

与 p 一样的取值范围一样, m 的取值范围也是 $-I \dots I$ 。对质子 $1H$, $I=1/2$, m 的取值为 $-1/2$ 和 $1/2$ 。

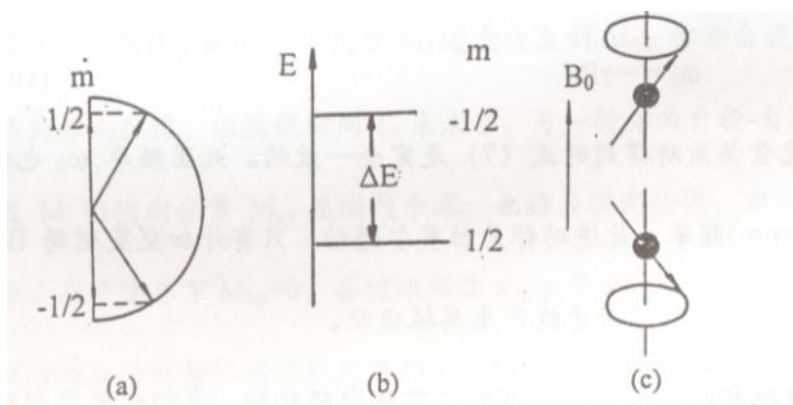


图 1 (a) 空间量子化 (b) 能级分裂 (c) 核旋进

核磁矩在外磁场 B_0 中将获得附加能量

$$E_m = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar m B_0 \quad (5)$$

以质子为例, 其 m 的值为 $1/2$ 与 $-1/2$, 从而在外磁场作用下核能级分裂成两个能级, 其能级差 ΔE 为

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (6)$$

如果此时在与 B_0 垂直方向再加上一个频率为 ν 的交变磁场 B_1 , 此交变磁场的能量量子为 $h\nu$, 则当 $h\nu = \Delta E$ 时就会引起核能态在两个分裂能级间的跃迁, 即产生共振现象。此时共振频率 ν_0 为

$$\nu_0 = \gamma \frac{B_0}{2\pi} \quad (7)$$

即共振频率 ν_0 与外磁场强度 B_0 成正比。 $\gamma/2\pi$ 是个重要的实用参数, 某些应用类的参考书中将 $\gamma/2\pi$ 也称为旋磁比。 $1H$ 的 $\gamma/2\pi = 42.58 \text{MHz/T}$ (兆赫/特斯拉), $2H$ 为 6.53MHz/T , 将此数乘以外磁场 B_0 的值就得到核磁共振的频率 ν_0 , 此频率处于无线电波段的射频范围故常称为射频场。

从运动学的角度看核磁矩 μ 并不与外磁场 B_0 的方向一致, 因而受到外磁场 B_0 引起的力矩 $\mu \times B_0$ 的作用, 而有

$$\frac{dP}{dt} = \mu \times B_0 \quad (8)$$

即

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma(\mu \times B_0) \quad (9)$$

由式 (9) 可知核除自旋外还要以角频率 $\omega_0=2\pi\nu_0$ 绕磁场 B_0 进动, 如图 1 (c) 所示, 进动的角频率为

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \tag{10}$$

此式与用能量关系所得到的式 (7) 是完全一致的。此圆频率 ω_0 也称为拉莫尔(Larmor)频率, 此进动称为拉莫尔进动。只有外加交变磁场 B_1 的频率与拉莫尔频率一致时才能产生共振吸收。

单个核磁矩的强度很弱, 不可能在实验中观察到, 我们能测量到的只能是由大量原子核组成的宏观物体的磁矩。在宏观物体每个核磁矩的空间取向是随机的, 不表现出宏观磁性。只有将物体放在外磁场内才出现空间量子化, 表现出宏观磁性。我们用磁化强度矢量 M 表示单位体积的宏观磁矩, 其取向与外磁场 B_0 一致。每个核磁矩均绕着 B_0 方向旋进, 它们彼此间的相位是随机的如图 2- (a) 所示。总的宏观磁矩 M_0 与 B_0 的方向即 z 方向一致, 在 x 、 y 方向的分量为零。若因某种因素 (如加射频场 B_1) 使 M 偏离 z 轴如图 2- (b) 所示, M 除了有 z 分量外还有位于 x - y 平面内的分量 M_{xy} , 总磁矩 M 将绕 z 轴以拉莫尔频率 ω_0 旋转, 并逐渐恢复到平衡态, 这个过程称为

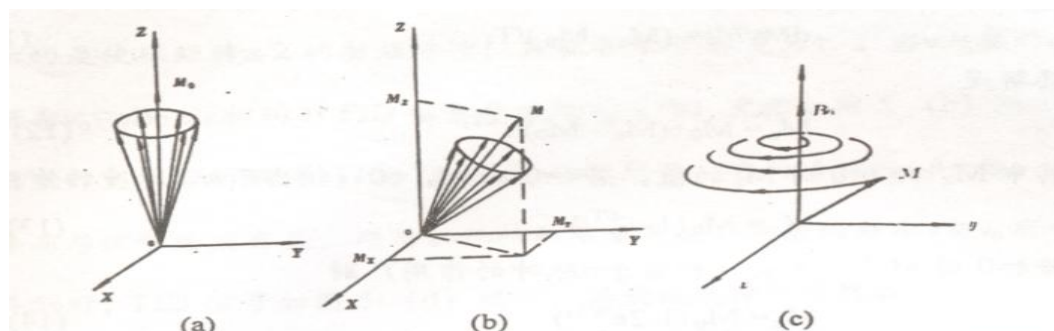


图 2 宏观磁化 (a) 平衡态 (b) 非平衡态 (c) 空间坐标系中的弛豫过程

弛豫过程, 如图 2- (c) 所示。从微观角度看, 弛豫过程的机理分为两类, 一种是由于自旋磁矩与周围介质 (晶格) 的相互作用使 M_z 逐渐恢复到 M_0 的过程, 称为自旋-晶格弛豫, 也称为纵向弛豫, 以弛豫时间 T_1 未表征。另一种称为自旋-自旋弛豫, 它导致 M 的横向分量 M_{xy} 逐渐趋于零, 也称为横向弛豫, 以弛豫时间 T_2 表征。在平衡态下 $M_{xy}=0$, 各核磁矩在 x 、 y 平面上的取向是无规的, 即各核磁矩旋进的相位是随机无序的。当 $M_{xy} \neq 0$, 就意味各核磁矩的相位有了一定的一致性, 如图 3- (a) 所示。这种非平衡态通过核磁矩间的相互作用使相位逐渐趋于无序, 即 $M_{xy} \rightarrow 0$ 。由于 $M_z=M_0$ 时, M_{xy} 必然为零, 相反的情况是不可能出现的, 因而 T_2 一定小于 T_1 , 即先是 $M_{xy} \rightarrow 0$ 才会有 $M_z \rightarrow M_0$, 弛豫过程如图 3 所示。

纵向弛豫过程的数学表达式为

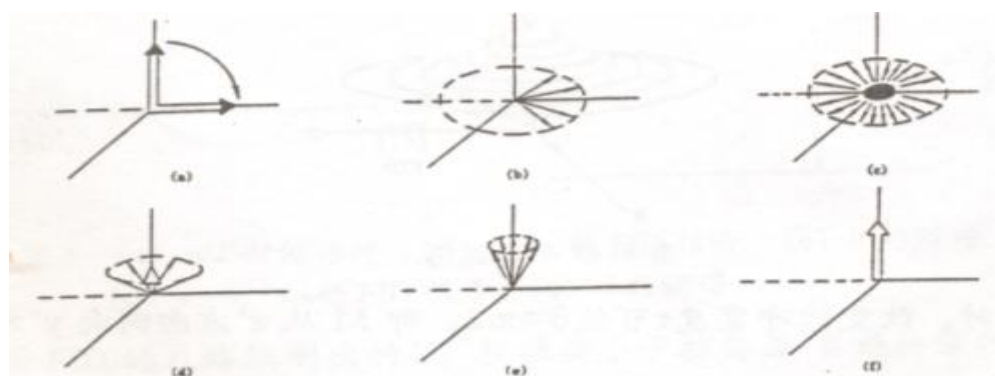


图 3 弛豫过程

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{-(M_z - M_0)}{T_1} \quad (11)$$

其解是

$$M_z = M_0 + (M_{z0} - M_0) e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (12)$$

其中 M_{z0} 为 $t=0$ 时 M_z 的值。若 $t=0$ 时 $M_{z0}=0$ (相当于 $\pi/2$ 脉冲的作用), 则有

$$M_z = M_0 (1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (13)$$

若 $t=0$ 时 $M_{z0} = -M_0$, (相当于 π 脉冲的作用) 则

$$M_z = M_0 (1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (14)$$

横向弛豫过程的数学表达式为

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (15)$$

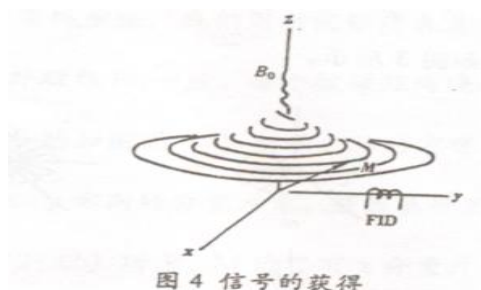
$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (16)$$

M_x 和 M_y 的解是相同的

$$M_{x,y} = M_{x0} e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (17)$$

式中 M_{x0} 为 $t=0$ 时 M_x 的值。

为了测量 T_1 、 T_2 , 在与外磁场 B_0 (z 轴) 垂直的平面内加一脉冲旋转磁场 B_1 (其 $\omega_1 = \omega_0 = \gamma B_0$, $B_1 \perp B_0$), 从与 B_1 转速相同的坐标系 x', y', z' (其中 z' 与 z 方向一致) 中看, M 在 B_1 的作用下以角速度 γB_1 向 y' 的方向旋转。如此脉冲的作用时间为 τ , 则 M 的倾角 θ 为



$$\theta = \gamma B_1 \tau \quad (18)$$

当 B_1 一定时, 改变脉冲宽度 τ 可使 $\theta = \pi/2$, 即 M 从 z 方向倒向 y 方向, 如果在 y 方向放一电感线圈就可检测到横向弛豫引起的指数衰减信号

$$S(t) = A e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (19)$$

此信号称为自由感应衰减 (Free Inductive Decay, FID) 信号。图 5- (a) 显示的是使磁矩转 $\pi/2$ 的射频脉冲, 其频率为 ν , 脉宽为 τ 。当 ν 与核的共振频率 $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ 相同时 FID 信号严格按式(19)变化如图 5- (b) 所示, 其傅里叶变换后的频谱 (1/t) 如图 5- (c) 所示, 它的峰位在 $f=0$ 处, 此时射频频率 ν 与 ν_0 一致, 它的峰高与信号强度有关, 即与共振核的数量有关。当射频频率 ν 与 ν_0 有一差异 $\Delta\nu$ 时, FID 信号如图 5- (d) 所示, 其衰减规律可表达成

$$S(t) = A \cos(2\pi\Delta\nu t) e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (20)$$

其频谱如图 5- (e) 所示, 与图 5- (c) 相比两者的差异仅在于峰位移动了 $\Delta\nu$ 。因而可根据频谱图来改变射频脉冲的频率使其达到严格的共振 $\nu = \nu_0$, 同时也可以改变射频脉冲的宽度 τ 或脉冲幅度 B_1 来准确判断是否达到了 $\pi/2$ (如何判断?) 的要求。信号经过傅里叶变换所得到的频谱在做结构分析时是非常有用的, 化学家将 $\Delta\nu$ 称为化学位移, 这是由于化学结构不同使核所处的环境有所变化使其共振频率有微小的位移。

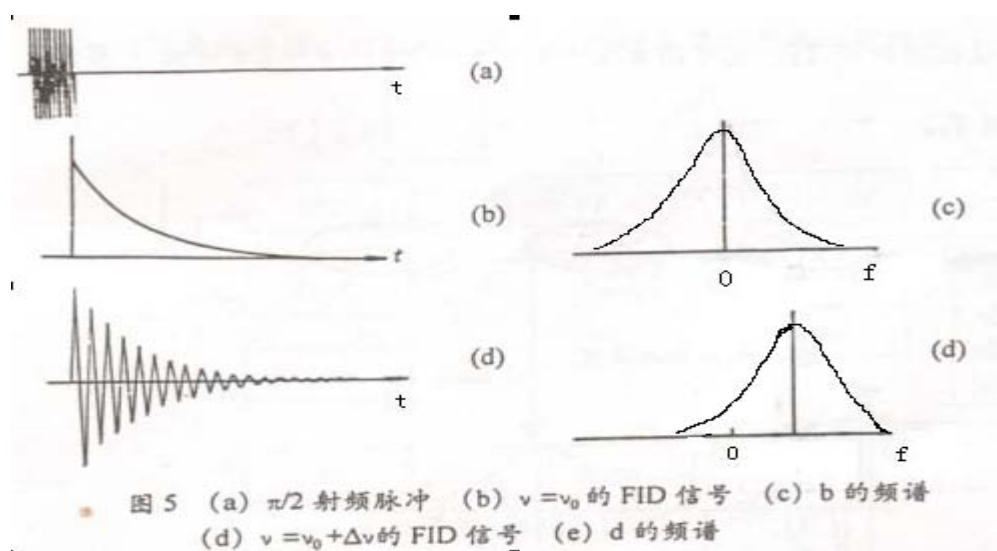


图 5 (a) $\pi/2$ 射频脉冲 (b) $\nu = \nu_0$ 的 FID 信号 (c) b 的频谱 (d) $\nu = \nu_0 + \Delta\nu$ 的 FID 信号 (e) d 的频谱

由 FID 的包络线测出的 T_2^* 往往要小于核自旋-自旋弛豫时间 T_2 , 这是由于外加磁场 B_0 的不均匀所引起的, 它等效于有一个弛豫时间为 T_2' 的弛豫, 一般小于 T_2 , 它们之间的关系为

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} \quad (21)$$

为消除 T_2' 的影响, 在实验中常用自旋回波的方法。其工作过程如图 6 所示, 先加一个 $\pi/2$ 的射频脉冲场, 使 M 从 z' 方向倒向 y' 方向如图 6- (a) 所示。由于横向弛豫的作用经过一段时间 τ 后, 各核磁矩的相位离散 M_{xy}' 减小如图 6- (b) 所示, 为便于说明图上仅画两个核磁矩, 一个旋进角速度高于 ω_0 (右旋), 另一个低于 ω_0 (左旋), 此时再加一个 π 射频脉冲, 由于此磁场对 x' 方向分量 M_x 不起作用, 仅使 y' 方向分量 M_y 反转 π , 其旋转方向不变, 如图 6- (c) 所示。再经过时间 τ , M 在 $-y'$ 方向会聚形成极大, 如同出现一个回波, 其过程如图 6- (d)、(e) 所示。实际的自旋回波信号如图 7 所示, 从图中明显可知脉冲间隔的时间 τ 要大于 $3 T_2' - 5 T_2'$, 使磁场不均匀的影响在

测量中可忽略不计，自旋回波的峰值仅由 T_2 决定。改变 τ ，测出一系列 τ 和回波信号的峰值用式 (19) 就可求出自旋-自旋弛豫时间 T_2 。也可用 $\pi/2-\tau-\pi-2\tau-\pi-2\tau-\pi\dots$ 系列脉冲来测 T_2 。

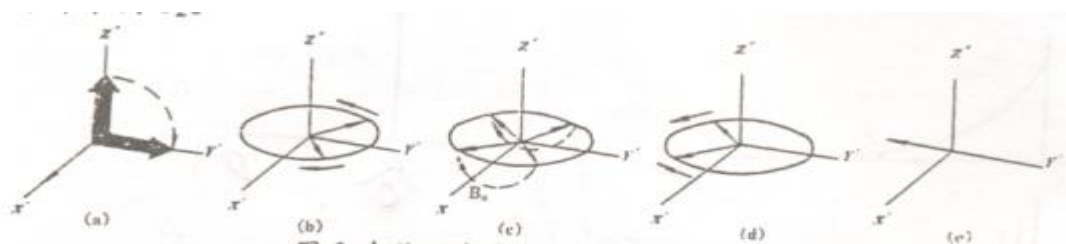


图 6 自旋回波原理

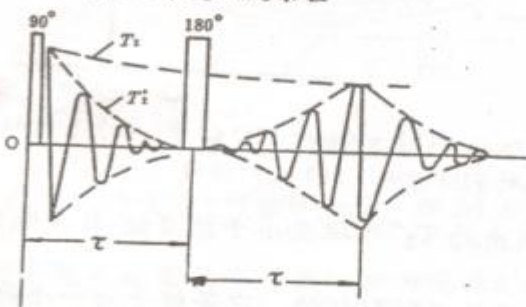


图 7 自旋回波信号示意图

T_1 的测量可采用 $\pi-\tau-\pi/2$ 脉冲序列，首先加一个 π 脉冲使 M_0 从 z 方向反转到 $-z$ 方向，这时由于自旋-晶格弛豫， M_z 将从 $-M_0$ 逐渐增加最后趋于 M_0 。 $M_z(t)$ 的变化规律见式 (14)。如在 τ 时刻加一个 $\pi/2$ 脉冲，使 M_z 转到 $-y'$ 方向，则在接收线圈中就能测到 FID 信号，其幅度正比于此时刻的 $M_z(\tau)$ 。改变 τ ，测出一系列的 $M_z(\tau)$ 即可由式 (14) 得出 T_1 ，也可用 $M_z(\tau_0)=0$ 时所对应的 τ_0 ，用 $\tau_0=T_1 \ln 2$ 来测 T_1 。

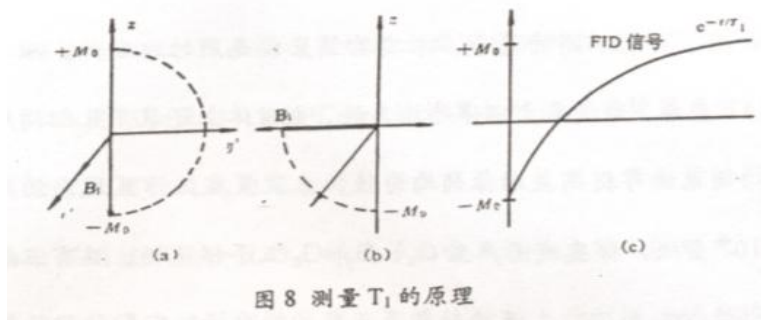
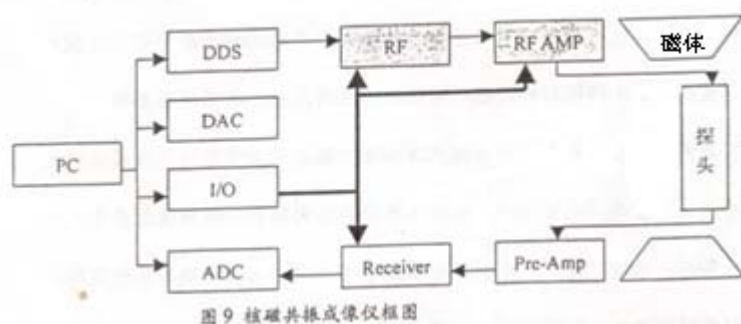


图 8 测量 T_1 的原理

实验仪器

仪器的系统框图如图 9 所示。它由主磁体系统、电路系统和以计算机为核心的控制、采集、处理及显示系统三部分组成。



主磁体系统由主磁体和射频线圈二部分组成。主磁体的作用是产生静磁场 B_0 ，其磁场强度大小直接决定核磁共振频率 ω_0 ，频率越高信号的信噪比越高；磁场的均匀性影响图像的空间分辨率和图像的畸变；其稳定性也直接影响仪器的使用。主磁体有永磁体、电磁体和超导磁体三种。电磁体能达到一般要求，但能耗大，调整麻烦、场强值、均匀性和稳定性很难进一步提高。超导磁体的磁场强度已达到 9.4T ，均匀性、稳定性极佳是理想的磁体，但价格昂贵。永磁体是用铝镍钴或稀土类永磁材料制成，成本低、维护简单，但磁场强度较低，强度不可调，适合用于要求不高的场合，本实验装置就是用的永磁体，磁场强度 B_0 在 0.5T 左右。为提高主磁体的均匀性，主磁体出厂前施行了被动匀场（Passive shimming），使磁体在工作区域内的均匀性可达小于 1×10^{-5} 量级。射频线圈也称探头，用来产生激励磁场和接收核磁共振信号，探头可以采用两个线圈分别用于发射和接收，也可以一个线圈在两种状态间切换。射频线圈最简单的结构为一螺旋管线圈，其中心轴与 B_0 垂直，位于 $x-y$ 平面。探头发射的射频场的均匀性和接收的灵敏度是评价其性能的主要指标。本实验采用的是螺旋管式结构。

电路系统由发射单元和接收单元两部分组成。RF 为数字信号发生器，其频率与脉冲的包络形状由计算机内的直接数字频率合成源（DDS）控制，再经过功率放大器 RF AMP 放大加到探头上。接收到的核磁共振信号先进入预放大器 Pre-Amp 使输入和输出信号间达到阻抗匹配。由于核磁共振信号很弱信噪比差，通常的接收器（Receiver）均采用相干探测技术，如锁相放大器，它可以在强噪声背景中测出某一待测信号的幅值与相位，因而接收器的输出端可得到相位差为 90° 的两个输出信号（称为实部和虚部），也可以通过计算机的处理直接显示它们的模值。本实验中采用的是更为先进的数字正交检测技术，其测量的思路和结果与相干探测技术是一致的。

计算机内插有将输入的模拟信号转换为数字信号的模-数变换器(ADC)、控制外部模拟信号的数-模变换器(DAC)和控制输入/输出(I/O)工作状态的 A/D 卡；以及控制射频频率与脉冲的包络形状的直接数字频率合成源 DDS 卡。它们的工作均受软件指挥。

软件有仪器工作参数设定、数据采集、数据处理和图像重建等功能。工作参数设定中包括射频脉冲和各脉冲间时序的设计，界面上有相关的图示及参考数据，使用者只需依据界面上的提示就能修改这些参数。数据采集前要确定采样的点数、累加次数等与采集有关的参数，采集的数据实时显示在屏幕上，一般实部（红色）和虚部（绿色）同时显示，也可选择只显示模值。根据测量数据可计算弛豫时间 T_1 和 T_2 。数据处理中最重要的功能是快速傅里叶变换 FFT，从自由感应衰减信号 FID 经 FFT 所得的频谱图上可精确地测出共振频率，并据此调整射频脉冲的频率使其满足共振条

件；也可以据此频谱图来测量化学位移。

实验内容和步骤

1. 共振频率的校准

- 1) 选择实验模式，“单脉冲 FID”；
- 2) 设置参数，采样；
- 3) 傅立叶变换；
- 4) 调节频域信号（相位校正）；
- 5) 设置中心频率。

2. 脉冲角度的设置

在完成中心频率的校准后，我们就可以对激励脉冲激发时间进行校准了，过程如下：

- 1) 保持校准后的中心频率不要变化
- 2) 改变 D1（90° 脉冲时间），进行采样
- 3) 进行傅立叶变换
- 4) 零级相位调整，使之成为向上的吸收峰，提取峰值，记录这时的 D1 和峰值
- 5) 重复二至四的动作，比较峰值大小，找出最小的峰值所对应的 D1，这时的 D1 为 180° 激励脉冲激发时间，将此时间除 2 就得到了 90° 激励脉冲激发时间

3. 测量弛豫时间 T₂

- 1) 选择实验模式“CPMG 多回波”。
- 2) 设置 D4、D5 时间即（90°、180° 脉冲间隔和 180°、180° 脉冲时间间隔）和 C1（回波个数），采样
- 3) 采样后显示信号的模谱
- 4) 完成上述步骤，就可以提取回波了：（所提取的值为每个回波的峰值和其所对应的时间，并且此数据保存在安装目录下 SAVE 文件夹里的“T2.txt”的文件，文件格式为时间、幅值）。
- 5) 数据拟合可采用 Microcal Origin 软件中相对应的函数形式。（可用厂家提供的软件进行拟合或自己做图进行拟合）

$$\text{T2 函数形式: } M = M_0 \text{EXP}(-t/T_2)$$

4. 测量弛豫时间 T₁（反转恢复法）

1) 选择实验模式“反转恢复测 T_1 ”。对样品施加 $(\pi - \tau - \frac{\pi}{2})$ 脉冲序列，则 π 脉冲作用后 z 方向磁化强度矢量随时间 t 的演化满足

$$M_z = M_0 \left[1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]$$

其中 D_5 值是需要在实验中改变的。

2) 先取一个 D_5 ($D_5 \geq 5\text{ms}$)。采样，采集 FID 信号。

3) 进行傅立叶变换，调整相位使之成为向上的吸收峰，记录下 D_5 时间值和峰值 S 大小

4) 改变等待时间 τ (即脉冲序列中的 D_5 的值)，重复上述步骤，得到并记录不同 D_5 下的 S，直到记录信号不再有明显变化。(一般 $D_5 > 100\text{ms}$)，数据将会出现从大到小再到大的变化，把最小的数值以前的所有数据都取负值，这样就组成了我们想要的数据库。

5) 将测得的一系列自由感应衰减 (FID) 信号 $S(\tau)$ 的数据，按照下式拟合得到 T_1 的值，其中 A 和 B 为拟合常数。(可用厂家提供的软件进行拟合)

$$S(\tau) = A - B \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)$$

思考题

1. 什么是射频脉冲？ 90° 射频脉冲和 180° 射频脉冲的 FID 信号幅值是怎样的？为什么？
2. 什么是 $90^\circ - \tau - 180^\circ$ 脉冲序列和 $180^\circ - \tau - 90^\circ$ 脉冲序列？这些脉冲的参数 τ , T 等要满足什么要求？
3. 磁场不均匀对 FID 信号和自旋回波有何影响？利用它们来测 T_1 和 T_2 值是否受到磁场不均匀的影响？