

# 核磁共振的原理和应用

邓明成  
(湖南大学)

靳强  
(河南内乡师范)

核磁共振是一种利用原子核在磁场中的能量变化来获得关于核的信息的技术,已广泛应用于物理、化学、生物、医学、地质等各个领域和工业、农业、商业、有机化工等各个部门,是当代很有发展前途的一项高精尖技术。

## 一、核磁共振的基本原理

### 1. 原子核的自旋磁矩及其能量

原子核具有自旋和磁矩,原子核的自旋磁矩 $\mu$ 是其内所有核子自旋磁矩的矢量和。核子数为奇数的核,多数具有自旋磁矩。在自旋磁矩不为零的原子核中,用于核磁共振中最多的 $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$ 。描述核磁性强弱的量是磁旋比 $\gamma$ ,由于磁旋比与核的质量或反比,所以 $^{13}\text{C}$ 的磁性比 $^1\text{H}$ 弱。

下面以 $^1\text{H}$ 为例,讨论核磁矩在稳恒磁场 $B_0$ 中所具有的能量。根据磁能公式可以得到质子在 $B_0$ 中所具有的能量 $E_p = -\mu_z B_0$ ,式中 $\mu_z$ 是 $\mu_p$ 在 $B_0$ 方向上的投影。由于 $\mu_p$ 在外磁场 $B_0$ 中的取向只有两个: $\theta = 0$ 或 $\theta = \pi$ ,所以 $\mu_z = \pm \mu_p$ 。由此可得 $E_p = \mp \frac{1}{2} \gamma_p \hbar B_0$ 。这就是说, $^1\text{H}$ 的磁能在静磁场 $B_0$ 的作用下分裂为两个能级,如图1所示。其中自旋磁量子数 $m_s = -\frac{1}{2}$ 的 $\beta$ 能级是较高能级, $m_s = +\frac{1}{2}$ 的 $\alpha$ 能级是较低能级。

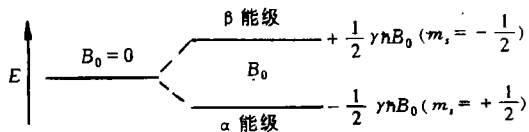


图1  $^1\text{H}$ 在静磁场 $B_0$ 中的能级分裂

与这两个能级对应的磁矩矢量如图2所示。 $\mu_\alpha$ 与 $B_0$ 方向一致,处于平衡位置,能量较低; $\mu_\beta$ 与 $B_0$ 方向相反,稍经扰动就可自动回到平衡位置,因而能量较高。

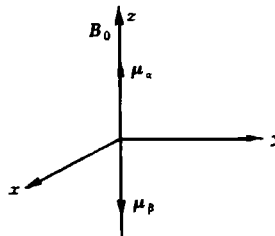


图2  $^1\text{H}$ 的磁矩在静磁场 $B_0$ 中的取向

$\beta$ 与 $\alpha$ 两能级间的能量差 $\Delta E = \gamma_p \hbar B_0$ ,处于 $\alpha$ 能级的 $^1\text{H}$ 若能获得 $\gamma_p \hbar B_0$ 的能量就可跃迁到 $\beta$ 能级。要使 $^1\text{H}$ 获得能量,可通过电磁波照射的方式,电磁波的频率应满足辐射条件 $\nu_0 = \gamma_p B_0 / 2\pi$ 。 $^1\text{H}$ 吸收电磁波从 $\alpha$ 能级跃迁到 $\beta$ 能级的现象,称为 $^1\text{H}$ 的核磁共振, $\nu_0$ 称为共振频率。目前使用的静磁场 $B_0$ 的值在1~10T之间,共振频率属射频波段(即无线电短波段)范围。在技术上发射射频波的射频磁场是容易实现的,它为核磁共振的研究和应用提供了便利条件。

### 2. 射频脉冲与原子核的弛豫

下面用矢量图示法讨论射频磁场的作用。如图3所示,磁矩 $\mu$ 在静磁场 $B_0$ 的作用下,只能

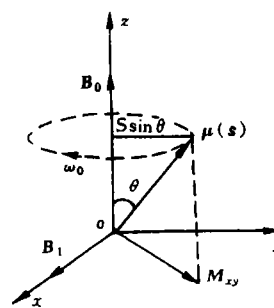


图3 射频磁场 $B_1$ 的作用

静止在它的平衡位置 $B_0$ (z轴)方向。要使 $\mu$ 离开平衡位置(实现能级跃迁),必须在与 $B_0$ 垂直的方向(如x轴)上加一个射频磁场 $B_1$ 。 $B_1$ 对 $\mu$ 施加的力矩为 $\mu \times B_1$ ,它使 $\mu$ 偏离z轴, $\mu$ 偏离z轴之后要受到力矩 $\mu \times B_0$ 的作用而绕z轴进动。

根据动量矩定理,进动的方向就是力矩 $\mu \times B_0$ 的方向,进动的圆频率 $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ ,即磁矩 $\mu$ 的进动频率就是核磁共振的共振频率。

$B_1$ 在 $B_0$ 的作用下也将绕 $z$ 轴旋转,旋转的方向和频率与 $\mu$ 的进动方向和频率是相同的,即 $\mu$ 绕 $z$ 轴的进动与 $B_1$ 绕 $z$ 轴的旋转是同步的。若采用旋转坐标系,则 $\mu$ 与 $B_1$ 是相对静止的,如图4所示。这对研究核磁共振是很方便的。

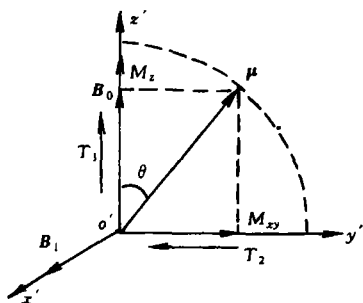


图4 旋转坐标系

$\mu$ 与 $B_0$ 的夹角 $\theta$ 叫倾角,它是由 $B_1$ 引起的。在 $B_1$ 的作用下, $\mu$ 将以 $\omega_1 = \theta / t_p$ 在竖直平面内绕坐标原点 $o'$ 匀速转动。其中 $t_p$ 是射频磁场作用于核磁矩 $\mu$ 的时间,叫脉冲宽度。 $\theta = \pi / 2$ 的脉冲叫 $\pi / 2$ 脉冲,相当于 $\mu$ 从 $B_0$ 方向倒向 $y'$ 方向, $\theta = \pi$ 的脉冲叫 $\pi$ 脉冲,相当于 $\mu$ 与 $B_0$ 反向。

核磁共振谱线的强度决定于核的粒子数的能级分布。这种分布满足玻尔兹曼分布律,即

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1} = \frac{\Delta E}{KT} = \frac{\gamma \hbar B_0}{KT}$$

$N_1$ 和 $N_2$ 分别是低能级和高能级上的粒子数。此式说明,降低工作温度,提高静磁场的强度,可以提高核磁共振的灵敏度。

在核磁共振实验中,吸收和辐射是同时进行的。当 $N_1 > N_2$ 时,吸收占优势;当 $N_1 = N_2$ 时,吸收和辐射的几率相等,核磁共振停止;如果射频场太强,从低能级跃迁到高能级的粒子数增加太快,高能级粒子来不及回到低能级,同样导致核磁共振吸收的停止,这种现象称为“饱和”;如果射频波照射的时间过长,导致 $N_2 > N_1$ (这种现象叫做粒子数反转),使辐射占优势,也观察不到核磁共振现象。由此可见,为了维持

核磁共振的进行,射频磁场 $B_1$ 的作用,不应当采用持续方式,而应当采用脉冲方式。

磁矩 $\mu$ 在射频磁场 $B_1$ 的作用下偏离平衡态后,撤去 $B_1$ ,经过一段时间将恢复到平衡状态,这样的过程叫做原子核的弛豫过程。弛豫效率常用弛豫过程的半衰期来衡量,半衰期愈短,弛豫效率愈高。弛豫过程分为两种。第一种是 $M_z$ 分量恢复到平衡态的过程,叫做纵向弛豫,它是核磁矩把能量传递给周围环境的过程,又叫自旋—晶格弛豫。纵向弛豫时间用其半衰期 $T_1$ 表示。第二种是 $M_{xy}$ 分量恢复到平衡态的过程,叫做横向弛豫,是高能态核磁矩把能量传递给邻近低能态同类核磁矩的过程,又叫自旋—自旋弛豫。这一过程不改变磁核的总能量。横向弛豫时间用其半衰期 $T_2$ 表示。 $T_1$ 的数值与核的种类、化学环境、样品的状态和温度有关。

自旋—晶格弛豫过程,是磁核从高能级辐射出射频波回到低能级(平衡态)的过程。磁核辐射出去的射频波,不断被周围环境所吸收,频率基本不变,而振幅随时间按指数规律衰减,从而形成阻尼自由磁振荡。利用电磁感应可以将这种电磁阻尼振荡转化为同频率的电流(或电压)的阻尼振荡曲线。这种转化过程,叫做自由感应衰减,如图5所示。

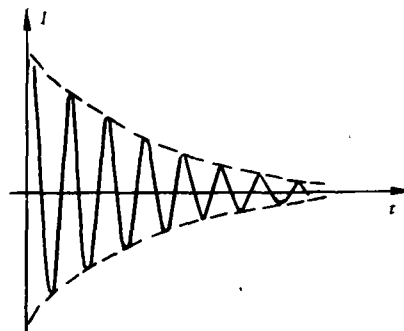


图5 自由感应衰减过程

### 3. 化学位移与磁核耦合

分子具有的磁矩,常用等效的分子电流来表示。分子电流产生磁场,对分子中的磁核也要施加作用。这种作用称为电子对磁核的屏蔽作用。对分子中某一种磁核来说,可用屏蔽常数 $\sigma$ 来描述。在静磁场 $B_0$ 中,此种磁核处的磁

感应强度  $B = (1 - \sigma) B_0$ , 其共振频率  $\nu = (1 - \sigma) \nu_0$ . 同一种磁核在不同分子中的磁屏蔽系数  $\sigma$  不相同, 它在不同化学环境中的核磁共振频率也不同. 一种磁核在不同化学环境中共振频率的移动, 叫化学位移, 用  $\delta$  表示. 化学位移  $\delta$  是核磁共振在化学上应用的主要参数.

磁核相互作用引起能级分裂的现象, 叫自旋耦合或自旋裂分. 谱线分裂的裂距  $J$  叫耦合常数, 用  ${}^n J_{A-X}$  表示,  $A, X$  为相互耦合的磁核,  $n$  为  $A, X$  间相隔化学键的数目. 如  ${}^3 J_{H-H}$  表示相隔三个化学键的两个  ${}^1\text{H}$  核之间的耦合常数.

磁核的耦合作用, 是自旋-自旋之间的相互作用, 它是通过化学键中成键的电子传递的, 图 6 为相邻磁核  $A-X$  自旋耦合机制. 磁核  $A, X$  和其间的价电子在静磁场  $B_0$  中的取向只有两种: 与  $B_0$  同向或反向.  $A, X$  间的两个价电子的自旋相反. 图 6(a) 中耦合的总磁矩最小, 耦合能量较低; 图 6(b) 中耦合的总磁矩最大, 耦合能量较高. 耦合的合磁矩与  $B_0$  同向时, 处于平衡态, 能级最低; 与  $B_0$  反向时能级最高.

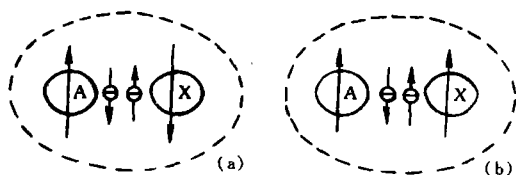


图 6 (a) 核自旋反平行(耦合能量较低)  
(b) 核自旋平行(耦合能量较高)

#### 4. 穆斯堡尔效应

静止的原子核辐射出  $\gamma$  光子,  $\gamma$  光子有向前的动量, 原子核受到反冲必有大小相等、方向相反的动量, 并且有与之对应的能量. 如果辐射是在  $E_2$  与  $E_1$  两能级之间进行, 则辐射光子的能量  $h\nu < E_2 - E_1$ . 同样, 如果原子核吸收  $\gamma$  光子,  $E_1$  跃迁到  $E_2$ , 则入射  $\nu$  光子的能量  $h\nu > E_2 - E_1$ . 这样, 两能级之间的辐射与吸收就不可能同时进行. 如果将发射和吸收  $\gamma$  射线的原子核嵌入晶格中, 由于晶格中原子间的强相互作用, 使得晶格与晶体连成一个整体, 整个晶体的质量很大, 上面讲的反冲现象就可以得到消除. 原子量很大的原子也可以消除这种反冲现象.

在这种条件下, 两能级间吸收与辐射的频率才完全相等, 同种原子核之间  $\gamma$  射线的辐射与吸收才可能同时进行.

1958 年, 穆斯堡尔观察到了原子核  $\gamma$  射线的无反冲共振吸收现象, 称为穆斯堡尔效应. 原子核吸收一个  $\gamma$  光子从基态跃迁到某一激发态, 然后又辐射出一个频率相同的  $\gamma$  光子而从上述激发态回到原来的基态, 这样的往返过程称为共振吸收. 穆斯堡尔效应也是一种核磁共振现象, 它对研究原子核内部的结构具有特别重要的意义.

目前已观察到产生穆斯堡尔效应的元素有 40 多种, 同位素有 70 多种. 常用的穆斯堡尔同位素有  ${}^{57}\text{Fe}$ ,  ${}^{119}\text{Sn}$ ,  ${}^{123}\text{Sb}$ ,  ${}^{149}\text{Sm}$ ,  ${}^{151}\text{Eu}$ ,  ${}^{161}\text{Dy}$  等, 其中  ${}^{57}\text{Fe}$  对于研究磁性材料具有特殊的重要性.

#### 5. 核磁共振成象原理

核磁共振成象的核心问题是把核磁共振原理同空间编码技术结合起来, 同时把物体内部各位置的特征信息显示出来.

如何进行空间编码呢? 磁核在静磁场  $B_0$  作用下的共振频率  $\nu_0$  与空间位置无关, 不能提供物体内的空间分布信息, 起不到空间编码的作用. 如果在静磁场  $B_0$  上叠加一个梯度磁场, 就可以把物体的共振频率与物体内部的空间分布联系起来, 从而达到空间编码的目的.

现以一维梯度磁场为例, 如图 7 所示. 设梯度磁场与  $B_0$  的方向一致, 沿  $x$  方向的梯度为  $G_x$ , 则坐标为  $x$  处的磁感应强度  $B_x = B_0 + G_x \cdot x$ , 对应的核磁共振频率  $\nu = \gamma(B_0 + G_x \cdot x) / 2\pi$ . 这样, 共振频率  $\nu$  与坐标  $x$  之间就有了一一对应的关系. 如物体内部的四个位置 1, 2, 3, 4, 对应的频率是  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ , 那么这四个位置的坐标  $x_1, x_2, x_3, x_4$  是唯一确定的.

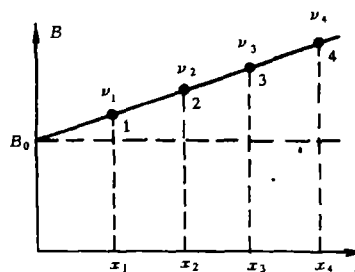


图 7 梯度磁场的作用

若梯度磁场是三维的,可根据  $\nu = \gamma G_y \cdot y / 2\pi$  和  $\nu = \gamma G_z \cdot Z / 2\pi$  再确定各位置的  $y, z$  坐标. 如果定义空间某一体积元  $\Delta V_{xyz}$  中频率  $\nu_{xyz} = \gamma (B_0 + G_x \cdot x + G_y \cdot y + G_z \cdot Z) / 2\pi$ , 就可据此式对物体内部的各个微小部分进行空间编码了.

在空间编码的基础上,通过同步射频磁场  $B_1$  的激发产生核磁共振. 在停止射频脉冲之后,任其自由衰减并通过电磁感应转化为自由感应衰减信号,测出衰减的时间即弛豫时间  $T_1$  和  $T_2$ ,最后通过傅里叶变换并以图形的形式表示出来,就得到物体的核磁共振象.

在物体内部取一个垂直于  $B_0$  的平面,作出它的核磁共振象,即得平面象. 将彼此邻近的平面象汇集起来,就可以得到三维的核磁共振象.

## 二、核磁共振的应用举例

核磁共振的应用主要分为两个方面:核磁共振波谱和核磁共振成像. 现举三例说明如下:

### 1. 地球史上生物灭绝的奥秘

在用核磁共振研究无机固体硅酸盐中  $^{29}\text{Si}$  的谱线时发现,第一近邻氧原子的数目对  $^{29}\text{Si}$  的谱线有极大的影响. 例如,  $\text{SiO}_2$  的高压相斯石英(八面体配位多面体)中的  $^{29}\text{Si}$  比硅酸盐矿物中四配位硅的化学位移大许多,很容易为核磁共振技术探测到. 几年前人们利用核磁共振技术发现,斯石英在白垩纪与第三纪交换的粘土淤积层中存在. 这一发现有力地证实了那时候曾发生过大规模生物灭绝的灾难性撞击——小星球坠入地面与地球发生强烈碰撞.

### 2. 对癌症的诊断

表 1 是癌症病人与健康人的水的弛豫时间表. 此表说明,癌组织中水的弛豫时间  $T_1$  和  $T_2$  比正常组织中水的大 1~2 倍;癌组织中水的弛豫时间介于正常组织水和自由水之间. 这一结果对早期癌症诊断是很有帮助的.

表 1 水的弛豫时间

	正常乳腺	癌前期	癌肿	自由水
$T_1$ (s)	0.380	0.451	0.920	3.100
$T_2$ (s)	0.039	0.053	0.091	1.430

将白血病人的核磁共振谱与正常人的进行比较,发现白血病人血清核磁共振谱中的  $\alpha$  峰明显变

窄. 如果用峰高  $h$  和  $h/2$  对应的频率宽度  $\Delta\nu'$  的比值作为衡量标准,则健康人的  $h/\Delta\nu' = 1.3$ ,白血病人的  $h/\Delta\nu' \geq 2$ . 这一结果同样可用于诊断癌症.  $\alpha$  峰变窄也是弛豫时间  $T_1$  和  $T_2$  增大所致.

人体组织中的水(结合水)比自由水的弛豫时间短,是因为它以多极性层的形式吸附在细胞膜及细胞中的蛋白质、核酸等分子上,偶极-偶极作用增强的原故. 癌组织中水的有序性介于健康人与自由水之间,弛豫时间比正常组织水长,说明癌组织中的蛋白质、核酸等分子数目有所减少或功能衰退,这在一定程度上也为治癌提供了研究的方向.

### 3. 人体核磁共振成像

由于磁场可以穿入人体,而人体的 75% 是水. 这些水以及其他富含  $^1\text{H}$  的分子的分布可因疾病而发生变化,因而可以利用  $^1\text{H}$  的核磁共振来进行医疗诊断.

核磁共振成像诊断仪的结构框架如图 8 所示. 病人躺在一个空间不均匀的磁场中,磁场在人体内各处的分布为已知(由编码的梯度磁场分布决定). 激发单元用来产生射频电磁波以激发人体内各处的  $^1\text{H}$  发生核磁共振. 接收单元用以接收信号. 由于人体内各处的磁场不同,与人相应的核磁共振频率也不相同,这样就可以得到人体内各处不同的信号. 信号经过计算机处理得到三维立体象或二维断面象,图象由显示单元显示出来. 将病变组织的图象与正常态组织的图象进行对比,就可以作出医疗诊断.

核磁共振成像诊断的优点是射频电磁波对人体无害. 核磁共振成像可以获得内脏器官的功能状态、生理状态以及病变状态的活生生的图象,因而对中枢神经系统、脑部、心脏、肝、胆、

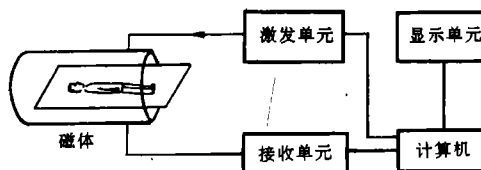


图 8 核磁共振成像诊断仪结构简图

盆腔、肌肉、骨骼各组织的病变都有很好的诊断效果,特别是,易于发现早期癌症和肿瘤.