

# 核磁共振及其应用

黄笃之 贺 锋

(湘潭师范学院物理系 411201)

具有磁矩的粒子(如原子、电子、原子核等)在磁场中形成若干分立的能级(即塞曼能级),在适当的交变电磁场作用下,可以激发粒子在这些能级之间的共振跃迁,这就是磁共振现象。1945年哈佛大学的伯塞尔和斯坦福大学的布洛赫所领导的两个小组同时独立设计、独立实验观察到核磁共振(简称 NMR)现象,此后,已取得令人瞩目的进展, NMR 技术已成为探索物质微观结构和运动状态的重要手段。现在核磁共振技术在物理、化学、生物、医学等领域都获得了非常广泛的应用。

根据量子理论,原子核磁矩  $\mu_I$  和自旋角动量  $P_I$  有下列关系:

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

$$\mu_I = \gamma P_I = \gamma \sqrt{I(I+1)} \cdot \hbar \quad (2)$$

其中  $\gamma$  是核的旋磁比,  $I$  为核的自旋量子数,对于自旋量子数为  $I$  的核,它的自旋角动量在外磁场  $B$  方向的投影  $P_z$  中能取以下数值:

$$P_z = m\hbar \quad m = I, I-1, \dots, -I+1, -I \quad (3)$$

其中  $m$  是磁量子数;相应地,磁矩在外场方向的投影  $\mu_z$  只能取以下数值:

$$\mu_z = \gamma m\hbar \quad m = I, I-1, \dots, -I+1, -I \quad (4)$$

即核磁矩在空间的取向是量子化的。因此,磁矩与外场的相互作用能也是量子化的,并形成分立的能级——核的塞曼磁能级:

$$E = -\mu_I \cdot B = -\mu_z \cdot B = -m\gamma\hbar B \quad (5)$$

由此可知,此磁能级是等间距分裂的,由磁偶极

跃迁的选择定则:  $\Delta m = \pm 1$ , 可得两相邻磁能级间的能量差为:

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

当垂直于恒磁场  $B$  的平面上同时加上一个射频场  $B_1$ , 其相应的能量  $h\nu$ , 并与塞曼能级间隔相等时,将发生核磁共振:

$$\Delta E = \gamma\hbar B = h\nu, \quad \omega = \gamma B, \quad \omega = 2\pi\nu \quad (7)$$

其中  $\omega$  为共振时的射频磁场的角频率。对于不同的核,旋磁比  $\gamma$  已被精确测定,根据式(7),只要测出核磁共振时射频场的频率  $\nu$  就可以测出被测磁场,这就是核磁共振在磁场测量中的应用。对于一般弱磁场 ( $10^{-8}$ — $10^{-2}T$ ) 和中强磁场 ( $10^{-2}$ — $2T$ ) 采用氢核,如用纯水等;强磁场 ( $2$ — $30T$ ) 多采用氘核和锂核,如重水、硫酸锂等,它们的旋磁比为:

$$\gamma(^1H_1) = 2.6751301 \times 10^8 (T \cdot s)^{-1}$$

$$\gamma(^2H_1) = 0.410651 \times 10^8 (T \cdot s)^{-1}$$

$$\gamma(^7Li_3) = 1.039651 \times 10^8 (T \cdot s)^{-1}$$

核磁共振磁强计将磁感应强度  $B$  的测量,转变为具有现今最高精确度的物理量——频率的测量,因此它是目前测量磁场最精确的方法,并作为标准的磁场测量仪器来校准其它的磁场测量仪器。

核磁共振的大量应用是在化学方面,核磁共振对化学位移、自旋耦合、弛豫过程、自旋密度的测量,为化学分析提供了很好的手段。由于核周围电子的磁效应,一个核实际上所受到的磁场作用并不会恰好就是外加磁场  $B_0$ , 实际作用在原子核上的磁场为:

$$B_i = B_0 - \sigma_i B_0 \quad (8)$$

一定的危险。目前仍需对激光光源、光导纤维,特别是光导纤维探头进行大量的研究改进工作。

虽然激光血管成形术已在临床应用中取得可喜成果,但这项新方法还有其局限性,并存在

其中  $\sigma_i$  为核  $i$  周围电子的屏蔽常数,  $\sigma_i B_0$  为被核  $i$  周围电子屏蔽的磁场。同一种核在不同的化学环境中  $\sigma_i$  可能不同, 对一给定的射频频率, 同一种核并不总是在同样的磁场处出现共振吸收线。例如可用乙醇 ( $C_2H_5OH$ ) 来作为极好的特例进行说明。乙醇可看成由三个化学集团  $CH_3-CH_2-OH$  组成, 每个化学集团都含有氢核, 不同集团中氢核所处的化学环境不同, 因而受到屏蔽也不同。由于存在屏蔽效应, 实际发生共振的磁场与式 (7) 中给出的结果就有一些偏离, 而且处于不同集团中的同一种核偏离也可能不同。人们正是利用这一性质来确定样品分子中包含的化学集团。乙醇的核磁共振谱图如图 1 所示, 氢核的吸收谱线裂分为三

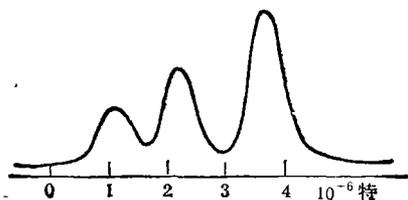


图 1 乙醇的核磁共振谱

个部分, 这三部分的强度比约为 3:2:1, 较强谱线对应于  $CH_3$  基团的三个质子的共振, 而中等强度的谱线对应于  $CH_2$  基团的两个质子, 较弱的谱线对应于  $OH$  基团的一个质子。这种裂分或位移的大小与外加直流磁场有关, 恒磁场值越大, 谱线三个部分之间的裂分也越大, 由此确证它是一种与外磁场成线性关系的抗磁效应。

这样一种位移或裂分是含有质子的特殊化学集团的特征, 为此它被称为“化学位移”。化学位移可由下式定量表示:

$$\delta = 10^6(B_{\text{外}} - B_{\text{标}})/B_{\text{标}} \quad (9)$$

式中  $B_{\text{标}}$  是选用一种化合物作为标准物质共振时的磁场值, 当研究水溶液时, 是用水中的质子, 而当研究有机化合物时, 则用苯中的质子;

$B_{\text{标}}$  是样品某一特殊共振时的磁场值, 质子处于不同的化学集团中共振时, 外磁场的值不完全相同。

如今人们已建立了各种化学集团核磁共振的标准谱线图, 可作为分析时检索和对照用。对于某一种未知化学成份的物质, 如果测得化学位移值  $\delta$ , 从而可以识别该化合物中存在的化学集团以及共振核所在的化学集团。

从核磁共振参数, 例如化学位移、自旋耦合、弛豫时间、自旋密度都可以非破坏性地获得原子或分子在物体中的密度、流体的空间分布图象。由此, 核磁共振在生物医学界获得了广泛应用, 例如应用于药物鉴定, 生物分子结构、构象以及动力学研究上。近年来, 核磁共振又取得重大发展, 即人体成象和活体核磁共振谱学。核磁共振可以清楚地显示人体全身的三维图象, 图象质量可与 X-CT 相比, 但它没有辐射损伤。核磁共振的各种参数均可作为成象的参数, 这为医疗诊断提供了多方面的信息, 这是任何其他成象技术不可能得到的。

核磁共振成象是在均匀磁场  $B_0$  之上沿着  $x$  轴方向叠加一个小的静止的均匀磁场梯度

$$G_x = \frac{\partial B_0}{\partial x} \quad (10)$$

由此构成一个静止的非均匀的总磁场

$$B(x) = B_0 + G_x x$$

此磁场加到样品上, 则样品内存在一个平面, 当  $B(x) = B_0$  时, 此平面称为“零场”面或“敏感”面。当移动一对  $x$  梯度线圈时, 可使移动的“零场”面沿着  $x$  轴方向扫过样品; 若用频率  $\omega_0 = \gamma B_0$  的一个固定的射频场  $B_1$  连续地加到样品上, 核磁共振将局限于敏感面内的核, 信号强度为  $x$  的函数, 曲线则表示共振核密度在  $x$  轴方向的投影。把在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  梯度方向相继记录的投影图结合起来, 并采用非常类似于电子显微镜的再现方法, 通过计算机处理, 得到样品的三维立体图象。