

# 用一种直观的新方法分析核磁共振实验中移相法的本质

颜俊 0529029 复旦大学物理系

**摘要:** 本文主要介绍了一种较为直观的新方法来分析观测稳定核磁共振信号的常用实验方法——移相法的本质, 以此提出了简化目前用移相法测量样品横向弛豫时间的实验过程的方法, 并且提出了实验中部分实验仪器的改进建议。

**关键词:** 核磁共振 移相法 二峰合一 横向弛豫时间

## 一、引言

核磁共振的方法与技术作为分析物质的手段, 由于其可深入物质内部而不破坏样品, 并具有迅速、准确、分辨率高等优点而得以迅速发展和广泛应用, 已经从物理学渗透到化学、生物、地质、医疗以及材料等学科, 在科研和生产中发挥了巨大作用。本文介绍了一种新的直观手段用以分析移相法的意义, 并且提出了几个在用移相法测量纯水的横向弛豫时间的实验中需做的一些仪器上的改进建议。

## 二、核磁共振原理简介

原子核具有核自旋, 由核自旋引起的自旋磁矩为:

$$\mu = g \left( \frac{q}{2m_p c} \hbar \right) I = g \mu_N I \quad (1)$$

式中,  $I$  为核自旋矢量,  $m_p$  为质子质量,  $c$  为光速,  $\mu_N = q\hbar/2m_p c$  被定义为玻尔核磁矩。当外加一磁场时, 核能级发生 Zeeman 分裂, 分裂后的附加磁能级为:

$$E = -g \mu_N m_I B_z \quad (2)$$

式中,  $m_I$  为磁量子数。对于  $I=1/2$  的核,  $m_I = \pm 1/2$ 。当在垂直于原磁场方向上再加上一个频率为  $\nu$  的射频磁场时, 当  $\nu$  满足:

$$h\nu = \Delta E = g \mu_N B_z \quad (3)$$

时, 原子核吸收射频场能量而发生核磁共振效应, 式 (3) 被称为共振条件。

## 三、实验方法和实验现象的原理分析

### § 3.1 内扫法的实验过程与其相应的理论依据:

实验中, 在使样品磁能级发生 Zeeman 分裂的直流磁场  $B_z$  上还加有一个小的音频调制磁场  $B_{扫} = B_{扫0} \sin \omega_{扫} t$ , 则  $B_{z总} = B_z + B_{扫0} \sin \omega_{扫} t$ , 这样一来在  $[B_z - B_{扫0}, B_z + B_{扫0}]$  范围内的某一  $B_z$  值就可以反复出现, 从而就可以在示波器上显示出稳定的共振信号。(如果没有  $B_{扫}$ , 则在某  $B_z$  处出现的共振信号会由于弛豫效应而即刻消失。)

内扫法的磁场是用音频正弦波来扫描的, 故输入到示波器后会显示如图 1 所示的波形, 调节射频频率  $\nu$ , 当满足共振条件时, 会出现如图 2 所示的共振信号。如果用图形来解释内扫法, 本质上就是用一水平的直线 (对应射频频率  $\nu$ ) 来切  $B_{扫}$ , 而共振信号出现的地方就对应这条直线与正弦波的交点处, 如图 3。

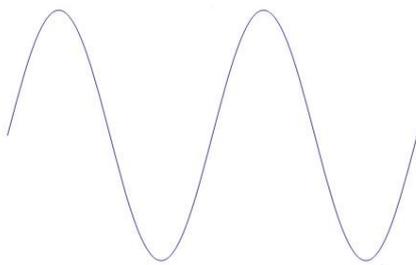


图 1: 扫场音频正弦波

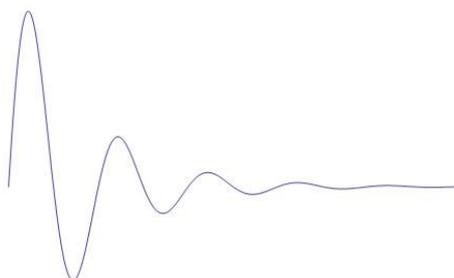


图 2: 示波器上的核磁共振信号

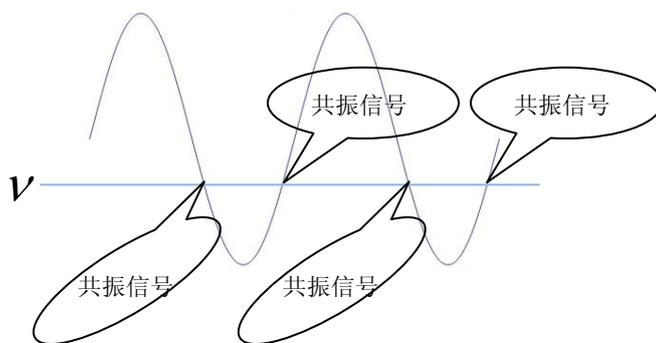


图 3: 内扫法原理示意图

调节射频频率  $\nu$  就对应于上下移动图 3 中的直线，在从下往上移动的过程，我们可以发现当直线  $\nu$  与  $B_z - B_{扫0}$  相切时，在正弦波的一个周期内只出现了一个共振信号（因为一个周期内只有一个  $B_z$  值满足共振条件）； $\nu$  继续往上移动时，共振信号会由刚才的一个分裂为两个，并拉开距离；当  $\nu$  移动到  $B_{扫} = 0$  处时，会出现三个共振信号等间距的情况（这里把两个端点都算在一个周期内，故在相位为  $0$ 、 $\pi$ 、 $2\pi$  等处出现共振信号，以下简称三峰等间距，对应的射频频率为  $\nu_1$ ），因为在正弦波上  $0$ 、 $\pi$ 、 $2\pi$  等处就是等间距的；继续往上移动，一个周期内的两共振信号又再次靠拢；当直线  $\nu$  与  $B_z + B_{扫0}$  相切时，两共振信号又合并为一个（以下简称二峰合一，对应的射频频率为  $\nu_2$ ）；当直线  $\nu$  再往上移动时，由于已经没有可以满足共振条件的  $B_{z总}$  了，故不会再有共振信号出现。

实验中，我们考察的是氢原子的核磁共振现象。在已知氢原子磁旋比的情况下，可利用共振信号出现时的射频频率  $\nu$  来计算共振处的磁场大小。同样，也可利用  $|\nu_2 - \nu_1|$  值来计算扫场幅度  $B_{扫0}$ 。

### § 3.2 对移相法的一种新的直观理解

移相法的实验方法是保持内扫法的其他实验条件不变，唯一变化的是将示波器上的 TIME 旋钮旋至“X-Y”档，这样一来，示波器的 X 轴的输入信号是调制磁场的电压信号；Y 轴输入信号是共振信号。共振信号是与调制磁场的电流信号同步的（即同相位），而调制磁场的电压信号与其电流信号间存在一相位差，所以在示波器上 X 轴信号与 Y 轴信号间就

存在着一个相位差，示波器上显示的为一李萨如图。此时，示波器上的横轴信号可以有两种理解，即扫场的相位信号或时间信号。

如果 Y 轴没有信号，那么示波器上显示的就是一根与 X 轴平行的线段，就相当于把正弦波映射到一根线段上，假设这根线段的中点对应的是正弦波的某一周期的起始点（即 0 相位处），则这根线段的扫描方式如图 4，图 4 只画出了一个周期，之后的扫描就一直局限在这根线段内。此时，

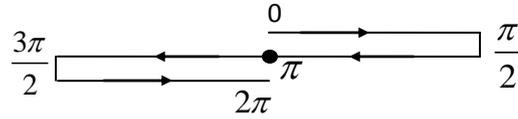


图 4: 扫场扫描方向在 X 轴线段上的走向图

如果把 X 轴看作：

(1) 相位轴

如图 4 所示，线段上每个点都有对应的相位，只是在一个周期内，线段上的点与相位间并不是一一对应的而是一个点对应有两个相位。

在以下对移相法的原理理解中我们把 X 轴看作相位轴。

(2) 时间轴

由于扫场的频率为 50Hz，即扫场周期为 20ms，假设这根线段长度为 a，则如图 4，扫场扫过一个周期对应于在这根线段上来回扫过 2a 的长度（因为一个周期内线段上每个点都会被来回扫到两次），所以这根线段的长度 a 对应的时间间隔就是(20/2)ms 即 10ms。

在用移相法测量样品横向弛豫时间  $t_2$  时，需把 X 轴看作时间轴，从而可以由 X 轴坐标读得共振信号的半高宽对应的  $\Delta t$ ，这点在以后的讨论中会提到。

这里特别要注意的是，虽然我们可以把这根线段看作是正弦波的映射，但线段的长度并不能反映出扫场幅度的大小。我们之所以可以把 X 轴看作时间轴或相位轴是因为时间是随时间作线性变化的，而相位也是随时间作线性变化的（ $\varphi = \omega t - \varphi_0$ ），因此线段上某两点间的距离就正比于这两点的时间间隔或相位差。但扫场的幅度与相位间并不是正比关系，因此线段上某两点间的距离不能反映这两点间的振幅差。

如果 Y 轴有共振信号，那么当 X 轴的相位分布如图 4 的情况时，X 轴与 Y 轴间无相位差。此时，当图 3 中的直线  $\nu$  移动到  $B_{\text{扫}}=0$  处时，共振信号应出现在相位为 0 和  $\pi$  处（在内扫场中对应三峰等间距），在李萨如图上由于 0 和  $\pi$  对应的是线段上的同一个点，故在示波器上两信号重合，并且位于线段中央，如图 5。

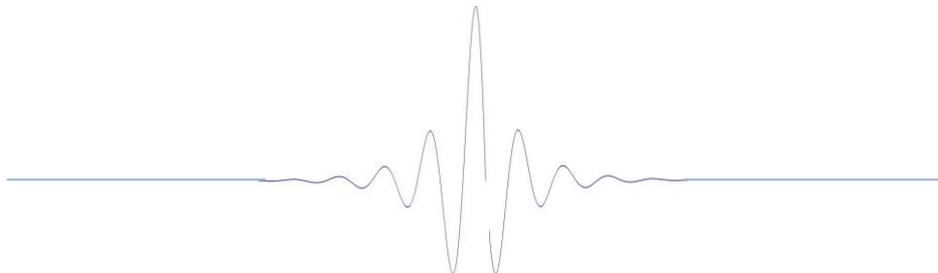


图 5: 无相位差时的李萨如图

现在我们采用一种新的较直观的分析来讨论移相的作用。我们把图 4 中的线段固定其端点，沿垂直于示波器显示屏方向将线段拉开成一个圆，相位分布和扫描方向如图 6。则图 5

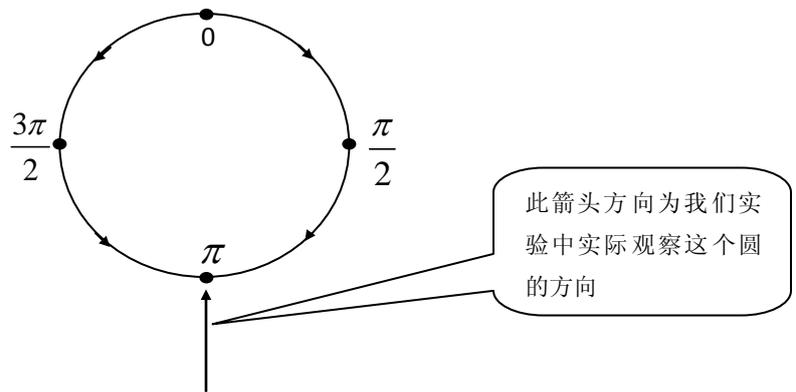


图 6: 将图 4 线段拉开成一圆后的俯视图

中的两个重合的信号在圆上就被分开了, 如图 7 所示。当  $\nu$  增大 (减小) 时, 图 3 中的  $\nu$  线向上 (向下) 移动, 相应地, 图 7 中的两个信号以相同速度向  $\pi/2$  ( $3\pi/2$ ) 点靠拢。当我

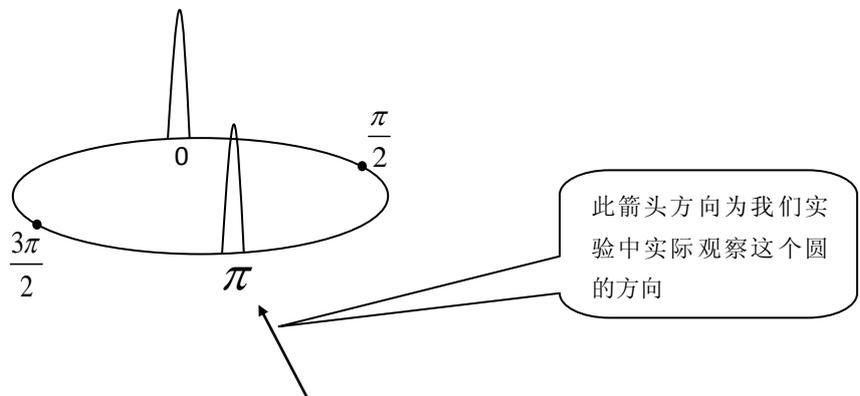


图 7: 图 5 拉开成圆后的斜视图

们从图 7 中箭头方向看去 (即从实验中实际的角度看去) 时, 看到的是图 5 中两个重合的信号一起以相同的速度往右 (左) 移动, 当图 3 中的  $\nu$  线移动到  $B_{扫}$  最高点 (最低点) 时, 图 7 中的两个信号移动到  $\pi/2$  ( $3\pi/2$ ) 点, 并且合二为一, 当  $\nu$  再增大 (减小) 时, 共振信号消失。这一过程从图 7 中箭头方向看去时, 看到的是图 5 中的两个重合的信号移动到最右 (左) 端, 随即消失。整个动态过程相当于内扫法中的从三峰等间距变化到二峰合一。

实际实验中, X 轴信号与 Y 轴信号间存在一相位差, 使得 X 轴的相位分布可能出现如图 8 所示的情况。

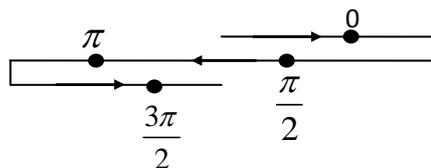


图 8: X、Y 轴存在相位差时的扫场扫描方向在 X 轴线段上的走向图

无论 X、Y 轴间的相位差为多少, 共振信号始终是出现在 0 和  $\pi$  相位处的, 在图 8 情况下我们从图 7 中箭头方向看去的实际图形如图 9 所示, 两信号不再重合。

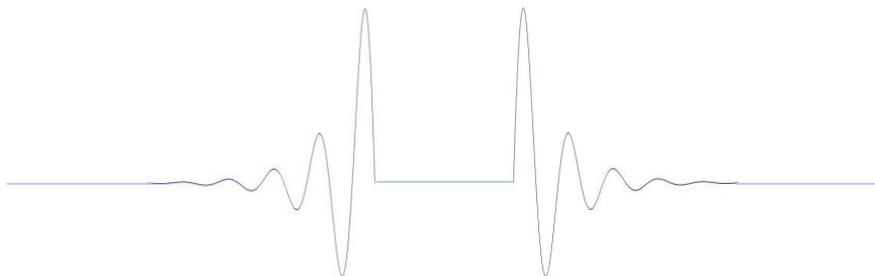


图 9: X、Y 轴存在相位差时示波器上的图形, 两共振信号不再重合

移相的实际作用是改变输入到X轴的扫场电压信号的相位使其与Y轴对应的扫场电流信号同相位,即把图8中的相位0点拉回到两线段中点以使得X轴的相位分布修正为图4情况。如果用类似分析图7的方法来看的话,我们从示波器上看到的图形就是我们从图7中圆的侧面看这个圆的结果。移相法其实就等效于固定这个圆不动而改变我们看这个圆的角度(即改变图7中的箭头方向),也可理解为是固定我们从侧面看圆的角度而以圆心为转轴旋转这个圆。为了讨论方便,我们不妨作前一种等效。在这种等效方法下,圆固定不动,而观察者绕着圆周边走边观察,其视线始终沿圆的半径。如果从我们站的起始点观察这个圆看到的是图9的情况,那么当我们绕圆走的时候,一定可以走到某个角度看到两个共振信号重合(即这两个信号正好都位于观察者的视线上),从这个角度观察就对应着示波器的X轴与Y轴无相位差,而观察到的线段的中点对应的相位就是0和 $\pi$ 。

#### 四、对目前的用移相法测量样品横向弛豫时间 $t_2$ 的实验过程的简化:

目前的用移相法测量样品横向弛豫时间  $t_2$  的实验中,实验者需要先调节移相器使两信号重合,随后分别增大和减小射频频率 $\nu$ 使两重合信号移到线段的两端,在信号刚好消失时记录下此时的 $\nu$ ,得到 $\nu_1$ 、 $\nu_2$ ,再利用公式:

$$t_2 = 2 / [2\pi \frac{|\nu_1 - \nu_2|}{2} * \omega_{扫} * \Delta t] \quad (4)$$

计算得样品的 $t_2$ 。式中, $\omega_{扫}$ 为扫场频率, $\Delta t$ 为两共振信号的平均半高宽。此式的证明从略(证明可参看《复旦大学物理教学实验中心实验记录本》(作者:颜俊)中P73“实验讨论1”)。事实上,这个实验过程的第一步(即调节移相器使两信号重合)的目的就是使图7中观察者的视线沿0点和 $\pi$ 点所在的直径。第二步(即分别增大和减小射频频率 $\nu$ 使两重合信号移到线段的两端,在信号刚好消失时记录下此时的 $\nu$ ,得到 $\nu_1$ 、 $\nu_2$ )记录的两个 $\nu$ 值对应的就是调节射频频率使信号出现在 $\pi/2$ 点和 $3\pi/2$ 点处的 $\nu$ ,所以 $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 对应的就是内扫法中的二峰合一时的 $\nu$ 。式中的 $|\nu_1 - \nu_2|/2$ 就对应了二峰合一与三峰等间距时的射频频率差,它与扫场幅度 $B_{扫0}$ 有关。

通过用图7的方法对移相法的分析发现,事实上我们可以简化用移相法测量样品横向弛豫时间 $t_2$ 的实验过程。上面已经提到,移相就是使图7中的圆固定不动,而观察者绕着圆周边走边观察,因此移相只是改变了我们的观测角度,而其并没有改变这个圆本身的属性。因此我们在实验中根本不需要移相,直接增大或减小射频频率 $\nu$ 即可。在没有移相的情况下两信号并不重合。当增大 $\nu$ 时,它们移动的速度也可能不同,从示波器上观测,它们可能会先散开,再靠拢,最后合二为一(此时合二为一处不在线段两端,而是可能在线段上的任意一点),随即消失,记录此时的 $\nu$ ,记为 $\nu_1$ 。再减小射频频率 $\nu$ ,发现共振信号再次出现并且一分为二后沿与刚才相反的方向移动,移动到线段另一点上再次合二为一,随即消失,记录此时的 $\nu$ ,记为 $\nu_2$ 。这里得到的 $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 就是按原先的实验过程得到的 $\nu_1$ 、 $\nu_2$ ,只是此时 $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 对应的 $\pi/2$ 点和 $3\pi/2$ 点并不是X轴上的线段的两个端点。

#### 五、用移相法测量纯水的横向弛豫时间 $t_2$ 需做的仪器上的改进:

##### § 5.1 磁铁的改进

实验中我们测得磁场的不确定度在 $10^{-4}$ 量级,但为了有较好的信噪比,磁场不确定度必须小于 $10^{-6}$ ,否则由磁场的不均匀性造成的半高宽的加宽会比由其自身的横向弛豫效应引起的半高宽大得多。所以应更换空间分布不均匀性更小的磁场进行本实验。

##### § 5.2 信号采集仪器的读数精度的改进

纯水的横向弛豫时间  $t_2$  的量级为  $10^2 \sim 10^3$  s, 实验中测得  $|v_1 - v_2|$  的量级为  $10^4$  Hz,  $\omega_{\text{扫}}$  为  $2\pi * 50$  Hz, 由式 (4) 估算得  $\Delta t$  量级约为  $10^{-9}$  s (即  $10^{-6}$  ms)。前面已经提到, 扫场电压对应的 X 轴的线段的总长对应的时间是 10ms, 实验中, 我们调节扫场振幅以使线段撑满整个示波器的横轴, 实验中用的示波器的横轴共 10 个 div, 因此每个 div 对应 1ms 的时间间隔, 而示波器的最小刻度为 0.2 个 div, 故示波器上的最小刻度对应的时间间隔为 0.2ms, 由于示波器上显示的波形的线的宽度就有将近 0.1 个 div, 所以最多只能估读到 0.1ms, 远远达不到理论上  $\Delta t$  的量级。根据这种换算方法, 可以用下式估算示波器最小刻度对应的时间间隔:

$$t_{\text{最小刻度}} \sim \frac{1}{v_{\text{扫}}} * \frac{1}{2} * \frac{1}{\text{div}_{\text{max}}} * \frac{1}{5} \quad (5)$$

式中,  $\text{div}_{\text{max}}$  为图形的横轴线段覆盖的横轴 div 的个数。故最小刻度对应的时间间隔要达到  $10^{-6}$  s 量级在理论上可以有三种解决办法:

1) 增大  $\text{div}_{\text{max}}$  (即增大扫场振幅) 使示波器上显示的线段拉长至约  $2 * 10^6$  个 div

在这种情况下, 通过 (5) 式换算, 示波器的最小刻度可精确到  $10^{-6}$  s 量级。但这仅限于理论上的估计, 实验中根本不可能做到这一点。

2) 增大扫场电压的频率至  $5 * 10^6$  Hz

在这种情况下, 通过 (5) 式换算, 当我们把示波器上显示的线段拉长以撑满整个示波器的横轴时, 示波器的最小刻度也可精确到  $10^{-6}$  s 量级。但与 (1) 类似, 目前我们的实验条件还没有办法得到这么高频的交流电, 而且即使扫场频率能达到这个量级, 由于扫场周期过小 (小于样品横向弛豫时间), 以致前一次共振还未弛豫完就开始了下一次共振, 故根本无法看到核磁共振信号。

3) 提高信号采集仪器的读数精度

目前, 市面上一般的示波器的最小刻度根本无法达到本实验要求, 而且都是人为读数的。如果将信号采集仪器改成计算机, 那么使时间轴精确到  $10^{-6}$  s 就十分可能了。当计算机收集到信号后, 可编制程序使其自动读出信号的半高宽, 这样又可以消除由于人为估读而产生的不确定度。

## 六、总结

本文利用一种新的直观方法分析了移相法的意义, 这种方法告诉我们可以用一个圆来等效扫场的扫描过程, 而移相实际就等于改变观察者从侧面观察此圆的角度。因此, 我们可以简化用移相法测量样品横向弛豫时间的实验过程, 省去移相这一步骤。最后, 本文还提到了用移相法测量水的横向弛豫时间的部分仪器的改进, 我们最主要的是要改进磁场的空间分布不均匀性和信号采集仪器的读数精度, 以此来精确测量共振信号的半高宽, 从而由式 (4) 得到水的横向弛豫时间。

## 参考文献

- 1 《复旦大学物理教学实验中心实验记录本》P59~P79, 颜俊
- 2 《原子物理学》, 杨福家著, 高等教育出版社
- 3 《近代物理实验》, 复旦大学物理系
- 4 《基础物理实验》, 沈元华、陆申龙著, 高等教育出版社