

梳状饱和法测量原子核自旋-晶格弛豫时间的探讨

陈家森 陈越民 王东生

(华东师范大学物理系)

原子核的自旋-晶格弛豫时间 T_1 ^[1], 自旋-自旋弛豫时间 T_2 都能反映核与它所处的物理化学环境之间的相互作用关系. T_1, T_2 在物理、化学、生物、医学中的应用越来越广泛^[2,3], 测量技术也随之不断的发展. 对 T_1 的测量常用 $90^\circ - \tau - 90^\circ$ 序列脉冲和 $180^\circ - \tau - 90^\circ$ 脉冲来进行. 这些方法的序列脉冲简单, 但在第一个脉冲之后使磁化矢量严格旋转 90° 或 180° 是较难实现的, 往往在 z 方向仍然有残余的磁化矢量分量, 因此造成测量后数据处理上的复杂与误差较大等缺点, 我们采用饱和序列测量, 与上述方法比较, 有很多优点.

一、梳状饱和序列脉冲测量 T_1 的原理

梳状饱和法测量 T_1 就是用强射频场作用到原子核上, 先使它饱和, 然后去掉射频场让磁化矢量恢复, 经过确定的时间 t , 测量核磁化矢量的自由感应衰减信号或自旋回波信号, 以便确定 T_1 值.

如果采用图 1(a) 的射频脉冲作用到原子核上, 先会使原子核处于饱和状态[图 1(a) 中脉冲为零时无射频场作用, 脉冲为高电平时有强射频场作用]. 恒定磁场中的原子核受到这种共振频率的射频场作用, 在旋转坐标系中(旋转频率为共振频率)恒定磁场的方向为 z 方向, 射频场方向为 x' 方向, 其核磁化强度矢量的运动轨迹如图 1(b) 所示, 若 $M_{z,max}(t)$ 为磁化强度矢量在 z 轴上的投影极大值, M_0 为未加射频场时磁化强度矢量在 z 轴上投影的最大值, 则它们随时间 t 的变化有下面的关系^[1]:

$$M_{z,max}(t) = M_0 A e^{-\frac{1}{T_1}(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2})t}, \quad (1)$$

式中 A 为常数, 由此可见 $M_{z,max}(t)$ 随 t 的增加渐渐变为零.

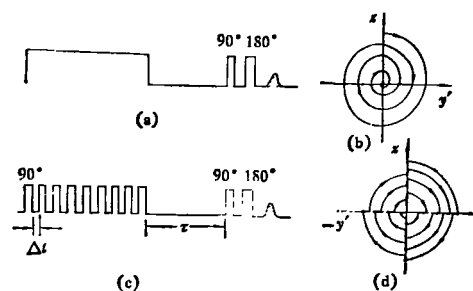


图 1 核磁化矢量在射频场作用下的饱和

用图 1(a) 方式使核处于饱和状态所需要的射频功率很大, 发射机长时间这样工作困难较大. 所以常采用图 1(c) 的脉冲序列(即梳状饱和和脉冲序列), 也能使核达到饱和, 发射机的瞬间发射功率很大, 但平均发射功率并不大, 故很容易实现. 梳状部分脉宽都相同, 但脉冲的宽窄可以调节; 脉冲间距 Δt 也都相同, 也可调节其大小. 调节脉宽, 能使磁化强度矢量旋转 90° , 如有 K 个梳齿脉冲作用(这里 $K = 0, 1, 2, \dots$), 其中第 $K = (4i-1)$ 和 $K = (4i-3)$ 个 90° 脉冲作用使磁化强度矢量运动到 $\pm y'$ 轴上, 第 $K = (4i)$ 个脉冲作用使磁化强度矢量运动到 z 轴上, 第 $K = (4i-2)$ 个脉冲作用使磁化强度矢量运动到 $-z$ 轴上(这里 $i = 1, 2, 3, \dots$). 因此, 磁化强度矢量的大小(即模的值)有下列关系:

$$\begin{aligned} \text{在 } y' \text{ 轴上, } M(K) &= M(4i-1) \\ &= M_0(4i-1)e^{-\frac{\Delta t}{T_1}}; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{在 } -y \text{ 轴上, } M(K) &= M(4i-3) \\ &= M_0(4i-3)e^{-\frac{\Delta t}{T_1}} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{在 } -z \text{ 轴上, } M(K) &= M(4i-2) \\ &= M_0(1 - e^{-\frac{\Delta t}{T_1}}) - M_0(4i-2) \\ &\quad \times e^{-\frac{i}{T_1}} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{在 } z \text{ 轴上, } M(K) &= M(4i) \\ &= M_0(1 - e^{-\frac{\Delta t}{T_1}}) + M_0(4i)e^{-\frac{i}{T_1}} \end{aligned} \quad (5)$$

上列式中 $M_0(K)$, 即为 $M_0(4i)$, $M_0(4i-1)$, $M_0(4i-2)$, $M_0(4i-3)$ 为第 K 个脉冲结束后的磁化强度矢量大小, $M(K)$ 为第 $K+1$ 个脉冲出现之前的磁化矢量大小。这些方程表明每经过四个 90° 脉冲, 磁化强度矢量在 $y'z$ 平面上运动一个“循环”, 见图 1(d)。式(2), (3)表明磁化强度矢量在 y 轴上以 T_2 为时间常数作指数衰减, 式(4)表明, 磁化强度矢量在 $-z$ 轴以 T_1 为指数衰减, 而(5)式表明, 它在 z 轴方向上以 T_1 为时间常数指数增加。(4)式的衰减比(5)式的增加快, 相差为

$$M_0(4i)e^{-\frac{i}{T_1}} + M_0(4i-2)e^{-\frac{i}{T_1}} \quad (6)$$

因此图 1(d) 的磁化强度矢量运动最后至零, 称此状态为饱和态。我们在实验中就是采用这种梳状脉冲使核磁化强度矢量饱和的。

去掉梳状饱和脉冲作用, 核磁化强度矢量按下式在 z 方向上随时间而恢复, 即

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (7)$$

当 $t = \tau$ 时, 出现 90° 脉冲, 如图 1(c) 所示, 即产生一个自由感应衰减 (FID) 信号, 其峰值大小决定了 $M_z(t)$ 值。改变时间 τ 就可以测出一组 $M(\tau)$ 值, 同时测出 M_0 值。由上式可知

$$\ln \frac{M_0 - M_z(\tau)}{M_0} = \frac{\tau}{T_1} \quad (8)$$

由此可得 T_1 值。对于不同的 τ 值下的测量, 可以作出 T_1 的多次测量平均值, 或根据式(8)作图由斜率求得。

由于 FID 信号是紧跟在很强的 90° 脉冲之后的, 接收机在强脉冲作用下存在阻塞现象,

有一段“死时间,”因此很难测准其峰值的大小, 但可以用回波的方法测量其峰的大小, 即在 90° 脉冲之后再加一个 180° 脉冲, 通过观察其回波的峰值来测量; 180° 脉冲要尽可能离 90° 脉冲近些, 以便减小 T_2 作用对测量的影响, 使测量更准确。

二、实验与结果

测量 T_1 的梳状饱和法实验装置如图 2 所示, 用多功能序列脉冲发生器产生的梳状饱和序列脉冲去控制发射机, 发射机平时不产生 24MHz 的射频功率信号, 只有序列脉冲出现

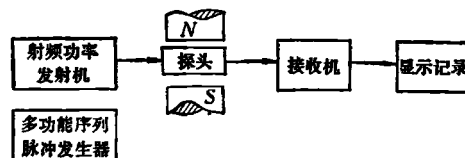


图 2 梳状饱和法测量下的实验框图

时, 才产生 24MHz 射频功率脉冲, 馈送至探头去激发样品, 使原子核磁化强度矢量旋转。探头线圈获得的核磁共振信号被送到接收机, 经放大检波后被显示和记录。我们用示波器显示共振信号并用拍照方法进行记录。实验中梳状饱和脉冲的个数、所有脉冲的间距及脉冲宽度都可准确调节, τ 值亦可准确读出。图 3 是用甘油作为样品观察的信号照片, 图 3(a) 是全部脉冲与激发信号图, 可以看到在左边的梳齿脉冲作用下基线向上移了, 这是由于接收机二极管检波后平滑滤波的时间常数较大造成的。图 3(c) 为图 3(a) 右边回波信号部分的放大, 它是用回波信号前的 90° 脉冲去触发同步示波器得到的。

图 4 显示了测量过程的信号图。脉冲序列各参数注于图的说明之中, 图 4(a) 的 τ 值为 20ms, 图 4(b) 的 τ 值为 40ms, 图 4(c) 的 τ 值为 80ms; 测出它们回波高度 $M(\tau)$ 值, 当 τ 很大时, 回波信号不随 τ 增加而增加了, 此时回波的高度为 M_0 。有了这些很容易由式(8)的计

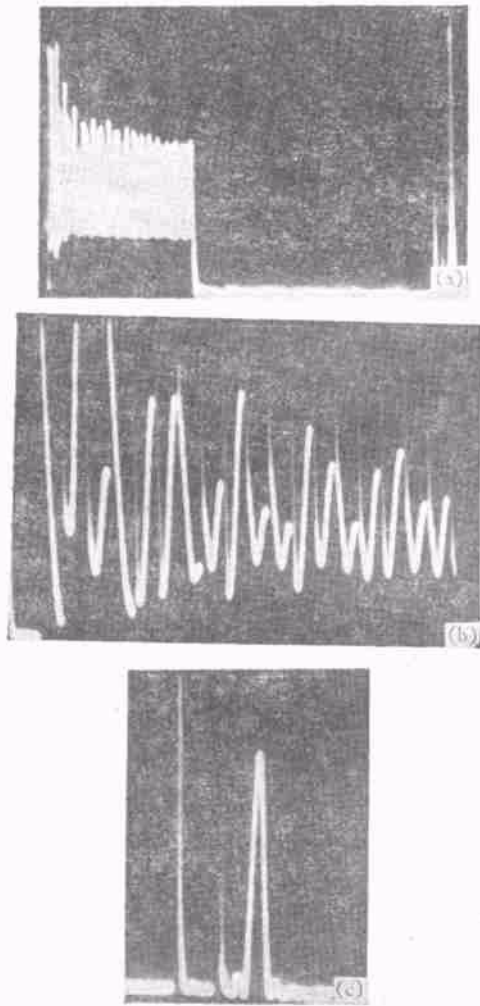


图3 梳状饱和和序列的核信号照片

表1 若干样品的 T_1 实验值 (ms)

样品	梳状饱和法	零法
若丹明6G	68×10	66×10
甲醛	14×10^2	13×10^2
正丁醇	85×10	79×10
胡萝卜叶梗	81×10	85×10
蒸馏水	21×10^2	23×10^2
甘油	89	93

算与处理得到样品的 T_1 值。

表1给出了一些样品在室温下测量的结果。可见对医用的含氧蒸馏水的 T_1 测量,获得了与有关文献相近的结果^[4],表中还列出了用

物理

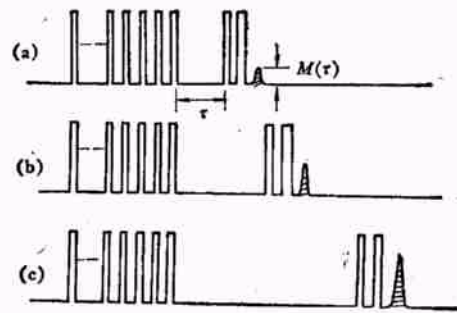


图4 梳状饱和和测量 T_1 , 前面是梳齿脉冲, 间距 Δt 为 1.12ms , 梳齿脉冲个数为 20, 后面经时间 τ 有 90° , 180° 脉冲产生的回波, 90° 脉冲宽度为 $50\mu\text{s}$, 180° 脉冲宽度为 $100\mu\text{s}$.

$180^\circ - \tau - 90^\circ - \Delta t - 180^\circ$ 脉冲序列(即“零”法, 或翻转恢复法)测量 T_1 值的结果, 二者基本符合。

三、讨 论

1. 在梳齿脉冲宽度选择上, 使磁化强度矢量旋转 90° 的脉冲比其它旋转角的脉冲宽度更好, 测量 T_1 也较准确。在两个梳齿之间 Δt 中, 由于 T_1 的作用磁化强度矢量恢复成 $M_0(\Delta t)$, 最后一个梳齿脉冲使磁化矢量绕 H_1 旋转角 θ (见图5), 则它在 z 轴上投影为 $M_0(\Delta t)\cos\theta$, 若 $\theta \approx 90^\circ$, 则 $M_0(\Delta t)\cos\theta \approx 0$, 在脉冲序列 τ 的时间内, 磁化强度矢量不是从零恢复, 而是有一定的初值, 特别是 T_1 短的情况, 该值不很小, 这就影响了 T_1 的准确测量。只有 $\theta = 90^\circ$

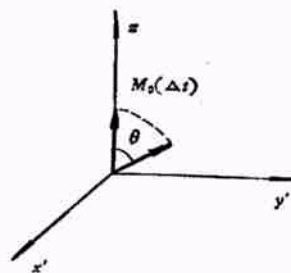


图5 梳齿脉冲使磁化强度矢量转角 $\theta \approx 90^\circ$ 情况

的情况才使 $M_0(\Delta t)\cos\theta = 0$ 。由图3(b)可见, 随着等间距的脉冲激发, 会出现有趣的 FID 与半个回波的叠加信号。

2. 关于梳齿脉冲间距 Δt 的选择, 一般地说 Δt 不能太大. 对于 T_1 小的样品, 在测量 T_1 时, 常从较小的 τ 值开始变大, 去测量回波高度, 若 Δt 大, 也会使最后一个梳齿脉冲前的 x 方向磁化强度矢量的幅值 $M_0(\Delta t)$, τ 后面的 90° 及 180° 脉冲作用也会引起一些杂乱回波影响要测量的回波强度. 当然, 前面说的 $\theta \cong 90^\circ$ 也会因脉冲间距 Δt 大而较大地影响测量的准确性.

3. 关于梳齿脉冲个数的选择. 我们的仪器可逐一选择 1 到 9999 个梳齿脉冲. 调节脉冲个数, 当磁化强度矢量不影响后面回波信号的强度时, 表明已选择合适了. 对于 T_1, T_2 短的样品, 梳齿脉冲少一些就可达到饱和, 也即饱和快一些. 反之, 对于 T_1 长的样品, 梳齿脉冲个数要多些.

4. 对于弛豫时间短的样品, 最好不要用图 3(b) 的回波测量, 而用 τ 后 90° 脉冲的自由感

应衰减信号测量, 这样测量的 T_1 较准些, T_2 影响小些. 然而, 由于接收机“死时间”的仪器条件限制, 要用回波观察时, 则尽量使图 3(b) 90° 脉冲与 180° 脉冲之间的间距短一些.

5. 用梳状饱和法测量 T_1 的过程中, 对 M_0 的测量要特别仔细. 要有足够的恢复时间, 保证 M_0 的准确测量, 不然在用(8)式计算 T_1 时会产生较大的误差, 要求整个序列的周期大于 T_1 值的 5 倍, 来减小测量误差. 可见用此法测量 T_1 要比“零法”来得费时些.

参 考 文 献

- [1] T. C. Farrar and E. D. Becker. *Pulse and Fourier Transform NMR—Introduction to Theory and Methods*, Academic Press, New York, (1971), 20.
- [2] 上海肿瘤波谱学研究小组, 自然杂志, 3-3 (1980), 238.
- [3] R. Damadian. *Science*, 171 (1971), 1151.
- [4] A. Лёше, Ядерная Индукция, Издательство Иностранной Литературы, Москва, (1963), 90.

关于召开“国际原子核集体运动态专题讨论会”的预告

国际原子核集体运动态专题讨论会将于 1983 年 9 月 8 日—9 月 18 日在苏州举行. 初步拟定的主要讨论问题如下:

1. 新近的实验对各种原子核集体模型的检验;
2. 原子核的单粒子运动、集体运动及其它运动形态;
3. 核集体运动态的微观理论;
4. 相互作用玻色子模型的改进与扩展及其与玻尔-莫特逊模型的关系;
5. 高自旋态的理论及实验;
6. 处理量子系统的代数方法.

会议期间的工作语言为英语, 不设翻译.

(北京, 中国核物理学会)

关于举办“国际核子-核子相互作用和核多体问题暑期讲习班”的预告

国际核子-核子相互作用和核多体问题暑期讲习班将于 1983 年 7 月 25 日至 8 月 1 日在长春举办.

讲习班上除特邀的讲座和当前感兴趣的专题报告外, 还将有经过选择的成果报告, 讲座是为“非专家”开设的, 计划的内容比较基本, 比较齐全. 正式用的语言是英语. 有关讲习班事宜请与“北京 275 信箱 41 分箱原子能研究所卓益忠联系.