

磁共振原理

冯 蕴 深

内 容 简 介

本书主要阐明有关磁共振的基本概念与分析方法。书中讨论了核自旋共振的经典磁矩模型与布洛赫方程，核磁共振谱线，弛豫概念，电子自旋共振与双共振，以及磁共振的实验方法等。书后并附有少量习题与答案。

本书可作为大学物理与波谱专业教学用书，也可供从事磁共振在化学、生物、医学等方面应用的有关人员参考。

本书责任编辑 曹建庭

(京) 112号

磁 共 振 原 理

冯 蘊 深

*

高等教育出版社出版

高等教育出版社照排中心照排

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张7.75 字数200 000

1992年7月第1版 1992年7月第1次印刷

印数0001—2 697

ISBN7-04-002258-3/O·777

定价5.00元

10264 155

☆

第六章 刚性晶格的磁偶极增宽	(100)
§6-1 刚性晶格的特点	(100)
§6-2 磁偶极耦合的哈密顿算符 \mathcal{H}_d 与 \mathcal{H}_d^0	(101)
§6-3 矩的方法	(110)
§6-4 固体高分辨谱	(119)
第七章 弛豫	(120)
§7-1 用自旋温度描述纵向弛豫过程	(121)
§7-2 分子的布朗运动对磁共振谱线的影响	(128)
§7-3 固体样品与液体样品弛豫的特点	(135)
第八章 核与电子的耦合对核磁共振谱的影响	(141)
§8-1 核与电子的磁耦合及其对谱线的影响	(141)
§8-2 核的电四极矩对谱线的影响	(153)
第九章 电子顺磁共振	(159)
§9-1 顺磁物质	(159)
§9-2 过渡族元素的离子晶体	(161)
§9-3 顺磁离子的哈密顿量	(162)
§9-4 轨道基态角动量的猝灭	(165)
§9-5 自旋哈密顿算符	(168)
§9-6 顺磁共振谱线的超精细结构	(176)
第十章 电子顺磁共振实验原理	(182)
§10-1 微波谐振腔与微波桥	(182)
§10-2 高频小调场顺磁共振波谱仪	(186)
第十一章 双共振	(189)
§11-1 奥佛好塞效应	(189)
§11-2 电子-核双共振	(195)
§11-3 自旋去耦与自旋轻扰	(199)
第十二章 二维谱的简单介绍	(202)

附录 I	B_L 分量对磁共振 ($\gamma > 0$) 的影响	(206)
附录 II	二能级系统跃迁几率的精确解	(207)
附录 III	用指数算符描述磁共振	(211)
附录 IV	相检波电路的简单介绍	(220)
附录 V	同类核系统二次矩公式的推导	(222)
附录 VI	描述分子布朗运动的无规函数与自相关函数	(226)
参考书目		(230)
习题		(231)
习题答案 (供参考)		(235)
索引		(238)

第一章 绪 言

§1-1 磁 共 振

磁共振是一些既有角动量又有磁矩的系统在外磁场中表现出的共振现象，利用这一现象可以研究物质的微观结构。

共振现象在自然界是普遍存在的。比如，用一束光照射某样品，当光的频率为某些特征值时，透射光的强度会强烈地衰减（或增强），这是由于这种特殊频率的电磁波与样品相互作用时，样品中的分子（或原子）的某一对能级间产生了感应跃迁，它的微观量子态发生了变化的结果。这过程可用图 1-1 简单示意。

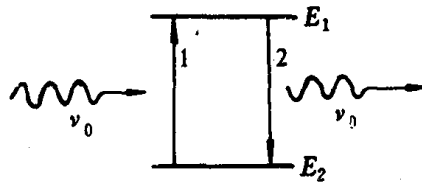


图 1-1 共振现象
1 为共振吸收，2 为共振发射

在图 1-1 中， ν_0 为一个频率的特征值， $\nu_0 = \frac{1}{h} (E_1 - E_2)$ ， h 为普朗克常数， E_1 与 E_2 分别为上、下两能级的能量。

磁共振除了有一般共振的特点以外，还有它本身的特殊性，它来源于微观系统与外加电磁场的磁耦合产生的塞曼能级间的感应跃迁。下面首先介绍有关的能级与这些能级间可能产生的感应跃迁。

假如有这样一个微观系统，它的角动量为 J ，磁矩为 μ ，那么， $\mu = \gamma J$ ， γ 称做旋磁比。当 $\gamma > 0$ 时， μ 与 J 同向，反之， μ

与 J 方向相反。在量子力学中，角动量与磁矩都是算符，分别用 \hat{J} 与 $\hat{\mu}$ 表示，它们之间仍有上述关系，即 $\hat{\mu} = \gamma \hat{J}$ 。角动量 \hat{J} 还可以表示为 $\hat{J} = \gamma \hbar \hat{I}$ ， \hat{I} 是无量纲的角动量算符， $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 。算符 \hat{I}^2 的本征值为 $I(I+1)$ ，其中 I 是系统的角动量量子数，它可取整数或半整数。算符 \hat{I} 在空间某一特殊方向的投影为 \hat{I}_z ， \hat{I}_z 的本征值为 m ， $m = I, I-1, \dots, -I$ ，共有 $(2I+1)$ 个值。 \hat{I}_z 与 \hat{I} 互易。若将磁矩为 μ 的系统置于磁感应强度为 B 的外磁场中，该系统与外场的磁耦合哈密顿算符为

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hat{\mu} \cdot B = -\gamma \hbar \hat{I} \cdot B \quad (1-1)$$

若设 $B = B_0 k = B_0$ ， k 是坐标 Z 轴方向的单位矢，这样，

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hat{\mu}_z B_0 = -\gamma \hbar B_0 \hat{I}_z \quad (1-2)$$

由于磁矩 μ 在外场中取向是量子化的，原来简并的量子态分裂为 $(2I+1)$ 个子能态，子能态的能量本征值

$$E_m = -m \gamma \hbar B_0, \quad (1-3)$$

这些子能级称做塞曼能级，如图 1-2 所示。

假如，在加恒定磁场的同时，在与 B_0 垂直的方向，譬如 X 轴方向加一个交变磁场 $B_{x0} \cos \omega t$ ，且 $B_{x0} \ll B_0$ ，它对系统的扰动可用

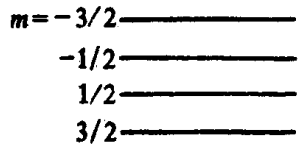


图 1-2 $I=3/2$ 系统的塞曼能级

$$\hat{\mathcal{H}}'(t) = -\gamma \hbar \hat{I}_x B_{x0} \cos \omega t \quad (1-4)$$

来描述。这一扰动会在 $\Delta m = \pm 1$ 的塞曼能级之间产生感应跃迁。从 (1-3) 式可以算出共振频率 $\omega_0 = \gamma B_0$ ， ω_0 称做拉莫尔频率。在目前实验室可能得到的磁感应强度的条件下，磁共振所涉及的频

率都处于射频与微波频段。

磁共振做为一种实验方法，有共振方法所共有的特点，即它可以针对某种较弱的耦合能进行测量。比如，在铁磁物质中，原子有不为零的电子总磁矩，而且原子之间有很强的磁耦合，它们的电子总磁矩都有序地排列着，呈现出宏观的磁性，由于电子磁矩是核磁矩的一千多倍，因而在铁磁物质中核的磁性就弱得用一般方法无法观测了，但是用磁共振的方法可测出有关的物理参数。此外，磁共振的频率比X光、可见光等要低几个数量级，磁共振所用的辐射源的单色性、检测系统的灵敏度与稳定性比其他波段好，因此，用磁共振可以比较精确地测到细小的物理参数，甚至得到一些用其他方法无法得到的参数。

磁共振在科研、生产方面的应用日趋广泛，我国近年来也有较快的发展。如在固体物理、半导体物理、金属物理方面用磁共振测定材料的微观结构，研制新型的半导体材料与合金材料，测量半导体中的掺杂；在有机化学、生物学方面，用于测定一些有机大分子的分子式及其结构；在医学、药物研究方面的应用有自旋密度成象，研究药物对人体有无毒性反应；以及在植物生理学上研究光合作用的机理等。磁共振技术还日益向生产方面推广。

下面，先简单介绍电子的轨道运动与自旋，原子核的自旋，以及微观系统的磁矩。第三节将叙述磁共振所涉及的两个方面——共振吸收与弛豫，以及一些有关的概念与物理量。

§1-2 电子与原子核的磁矩、核的电四极矩

1. 电子磁矩与顺磁共振

当电子的轨道角动量为 l 时，其轨道磁矩 $\mu_l = \mu_B \cdot \sqrt{l(l+1)}$ ，

$\mu_B = \frac{\hbar e}{2 m_e c}$ 为玻尔磁子， l 为轨道角动量量子数。同样，当电子

自旋角动量为 s 时，其自旋磁矩 $\mu_s = 2 \mu_B \sqrt{s(s+1)}$ ， s 为自旋量子数。当轨道、自旋按罗素-桑德斯法则耦合时，电子总

磁矩

$$\mu_c = \mu_B \cdot g \cdot \sqrt{j(j+1)},$$

$j = l + s$, j 为电子总角动量量子数, $j = |l + s|, |l + s| - 1, \dots, |l - s|$, g 为朗德因子,

$$g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}.$$

当 $l = 0$ 时, 考虑相对论修正后, 电子自旋磁矩的 $g = 2.0023$.

电子磁矩还可以用旋磁比 γ 来表示, $\mu_l = \gamma_l l$, $\mu_s = \gamma_s s$. γ_l 、 γ_s 都小于 0. $\gamma_l = -\frac{\mu_B}{\hbar}$, $\gamma_s = -\frac{2\mu_B}{\hbar}$. $\gamma_s = 2\gamma_l$, 称做倍磁性. 电子总磁矩 $\mu_c = \gamma_c J$, $\gamma_c = -\frac{\mu_B \cdot g}{\hbar}$.

上面介绍了电子磁矩的两种常用的表示方法, 即可以玻尔磁子为单位, 也可以电子角动量为单位来表示, 相应的常数便是 g 因子与旋磁比.

在外磁场中, 电子磁矩受激的感应跃迁称为顺磁共振, 亦称电子顺磁共振, 电子自旋共振或电子磁共振等.

2. 原子核的磁矩

核自旋量子数 $I \neq 0$ 的核磁矩为

$$\mu_n = \mu_N \cdot g_n \sqrt{I(I+1)},$$

其中, $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c}$, 为核磁子, 式中 m_p 是质子的质量, g_n 为一因子, $g_n = 5.5854$. 核磁矩也可以用旋磁比 γ_n 表示. 若用 \mathbf{I} 表示核的角动量, 核磁矩为

$$\mu_n = \gamma_n \mathbf{I}, \quad \gamma_n = \frac{g_n \mu_N}{\hbar}.$$

实验测出的 γ_n 有正、有负, 表 1 中给出几个例子.

表 1 一些原子核的自旋量子数与磁矩 (《物理》16 卷, 1 期, 1979, 科学出版社)

核的种类*	核的自旋量子数	核的磁矩**
${}_1\text{H}^1$	1/2	2.793
${}_1\text{H}^2$	1	0.857
${}_2\text{He}^3$	1/2	-2.128
${}_6\text{C}^{13}$	1/2	0.702
${}_8\text{O}^{17}$	5/2	-1.894
${}_{11}\text{Na}^{23}$	3/2	2.218
${}_0n^1$ (中子)	1/2	-1.913

* 元素符号右上角与左下角的数值分别为该元素的质量数与原子序数。

** 单位为核磁子 μ_N 。

从有关的数据看出, 质子数 Z 与中子数 N 都为偶数的原子核, 如 ${}_6\text{C}^{12}$ 、 ${}_8\text{O}^{16}$ 等, 其自旋量子数 $I=0$; $(Z+N)$ 为偶数, 而 Z 与 N 为奇数的核, 如 ${}_1\text{H}^2$ 、 ${}_7\text{N}^{14}$ 等, 其 I 为整数; 而 $(Z+N)$ 为奇数的核, 如 ${}_1\text{H}^1$ 、 ${}_9\text{F}^{19}$ 等, 其 I 为半整数。

核的磁矩在外磁场中的受激感应跃迁便是核磁共振。

3. 原子的磁矩

当核与电子组成原子时, 原子的磁矩就是它们的磁矩之和。对于多电子原子, 要根据原子的构造求出电子的总磁矩。当电子总磁矩不为零时, 原子的磁矩主要来自电子的总磁矩; 当电子总磁矩为零时, 原子的磁矩就决定于核磁矩了。

4. 原子核的电四极矩

原子核的电荷分布一般是轴对称的, 它的电偶极矩为零, 但可能有不为零的电四极矩 Q 。只有电荷分布为球对称的核的 Q 才为零。

在原子或分子中,一个 $Q \neq 0$ 的核如果受到一个不为零的电场梯度 $(\frac{\partial^2 V}{\partial^2 Z})_{av}$ 的作用,四极矩 Q 与这个电场梯度的耦合能便叠加在分子的振动或转动能级上,构成原子能级超精细结构的一部分.核四极矩对核磁共振谱线与顺磁共振谱线的影响将分别在第八、九两章中讨论.

5. 顺磁物质与逆磁物质

在日常的生活与工作中,我们接触到的是大块的物质,它们是大量的分子或原子的集合体.分子、原子的微观磁性在它们组成大块物质时,表现的宏观性质有顺磁性与逆磁性等.有些由电子总磁矩不为零的分子或原子构成的大块物质,在一般情况下并不呈现宏观的磁性,只有当它处于外磁场中才表现出顺磁性,这种物质称为顺磁物质.与顺磁物质有关的顺磁共振问题将在第九章中讨论.一般的化合物,如具有电子闭合壳层结构的分子,它们的电子总磁矩为零,在外磁场作用下,分子中会感生电子环流,由之产生的磁矩方向与外场方向是相反的,因此,宏观上会呈现逆磁性,这种物质称为逆磁物质.其实,这种逆磁效应同样存在于顺磁物质中,只是由于在顺磁物质中,逆磁效应比顺磁效应小得多,所以主要表现出顺磁效应.假如逆磁物质中含有 $I \neq 0$ 的原子核,那么,核磁矩就构成了分子的固有磁矩,它约为顺磁物质中电子磁矩的千分之一.核磁共振便是研究核自旋的塞曼能级上的共振跃迁.在相同的磁场强度下,核磁共振频率比顺磁共振频率要低三、四个数量级.核磁共振多以逆磁物质为样品,而且,多数的核磁共振都是研究 $I=1/2$ 的核,如 H^1 、 F^{19} 等,它们的核四极矩 $Q=0$.此外,在有些分子中,某些 $I \neq 0$ 的核在核处的电场梯度为零,在研究这些核的核磁共振谱线时便不需要考虑四极矩的影响.

§1-3 共振吸收与弛豫

1. 自旋-晶格弛豫时间 T_1

我们把一个宏观的样品看成是由 N 个小磁矩与它们所依附的晶格系统组成, 可以认为小磁矩是寄生于晶格之中的. 这个晶格系统是指磁性系统之外的热运动自由度, 它有很大的热容量, 它对于磁性系统即自旋系统来说, 是一个能量贮藏系统. 因此, 一个宏观样品可以认为是由自旋系统与晶格系统组成的, 这两个系统之间不断地进行着相互作用与能量交换.

当无外场时, 样品中 N 个小磁矩 μ 有各种取向, 几率均等, 因此, 样品在宏观上不表现出磁性. 此时, 自旋系统的总能量为零. 若加一个外磁场 B_0 , $B_0 \parallel Z$, μ 在空间的取向就要量子化. 设小磁矩 μ 的自旋量子数 $I=1/2$, 它在 Z 方向的投影便是 $+\frac{1}{2}\gamma\hbar$ 或 $-\frac{1}{2}\gamma\hbar$. N 个自旋的取向从无规变成了有序, 这称为极化. 当 $\mu_z = \frac{1}{2}\gamma\hbar$ (设 $\gamma > 0$) 时, 我们称 μ 取向与 B_0 相同, 其能量为 $-\mu \cdot B_0 = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0$, 反向时为 $+\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0$, 如图

1-3 所示. 设两种不同取向的粒子数分别为 N_+ 与 N_- , 则 $N_+ + N_- = N$. 达到玻耳兹曼平衡分布后, 若 $N_+ > N_-$, 宏观上就表现出顺磁性. 而从自旋系统看来, 这时系统的总能量 < 0 , 这就说明样品在磁化过程中, 自旋系统要释放一部分能量, 这部分能量转化为晶格的热运动能量了. 当晶格系统不再接受自旋系统释放能量时,

1-3 所示. 设两种不同取向的粒子数分别为 N_+ 与 N_- , 则 $N_+ + N_- = N$. 达到玻耳兹曼平衡分布后, 若 $N_+ > N_-$, 宏观上就表现出顺磁性. 而从自旋系统看来, 这时系统的总能量 < 0 , 这就说明样品在磁化过程中, 自旋系统要释放一部分能量, 这部分能量转化为晶格的热运动能量了. 当晶格系统不再接受自旋系统释放能量时,

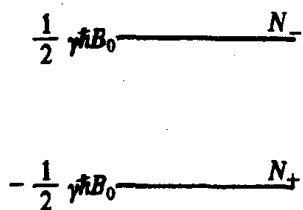


图1-3 $I = \frac{1}{2}$ 系统的塞曼能级图

自旋与晶格之间达到热平衡态，样品的磁化也达到稳定状态。用 T 表示晶格系统的温度，则当自旋系统的粒子数分布满足：

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = e^{-\gamma \hbar B_0 / k T} \quad (1-5)$$

时 (k 为玻耳兹曼常数)，磁化过程达到平衡。

具体地讲，每个小磁矩在它周围都产生一个磁场，称为局部场，同时，它们还与邻近小磁矩产生的局部场耦合。由于分子运动，局部场随时间随机地变化，它能使系统产生感应跃迁，完成自旋—晶格之间的能量转移，这在后面介绍弛豫时要进一步分析。为了区别于外加交变场引起的感应跃迁，一般将热运动引起的感应跃迁称为热跃迁。下面，用一个 $I = \frac{1}{2}$ 的系统，来说明热跃迁使自旋—晶格间的非平衡态转化为平衡态的过程。

设每秒由 $m_I = \frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ 的热跃迁几率为 W_{\downarrow} ，相反跃迁的几率为 W_{\uparrow} 。在磁化过程中， $m_I = \frac{1}{2}$ 的能级布居的变化可示为

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{\downarrow} - N_+ W_{\uparrow},$$

达到平衡后应有 $\frac{dN_+}{dt} = 0$ ，因此，

$$\frac{W_{\uparrow}}{W_{\downarrow}} = \frac{N_-^0}{N_+^0} = e^{-\gamma \hbar B_0 / k T} \quad (1-6)$$

要注意 W_{\uparrow} 与 W_{\downarrow} 并不简单地由跃迁矩阵元决定，因为它们都与两个系统有关，每发生一次热跃迁要同时完成两个系统内的一对跃迁来保持能量守恒，如图 1-4 (a) 所示。而 (b) 的一对跃迁由

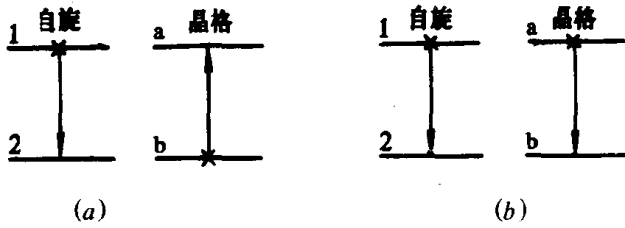


图 1-4 自旋-晶格系统内的跃迁

于不能保持能量守恒而被禁阻。设图 1-4(a)中的一对跃迁几率为 $W_{1b \rightarrow 2a}$ ，是将磁能转化为热能的跃迁，相反的一对跃迁为 $W_{2a \rightarrow 1b}$ ，是将热能转化为磁能。若用 N_1 、 N_2 、 N_a 与 N_b 分别表示相应各能级的布居数，则对图 1-4(a)所示的跃迁，每秒跃迁的粒子数为 $N_1 N_b W_{1b \rightarrow 2a}$ ，系统达到平衡的条件为：

$$N_1^0 N_b W_{1b \rightarrow 2a} = N_2^0 N_a W_{2a \rightarrow 1b} \quad (1-7)$$

量子力学计算表明，跃迁几率 $W_{1b \rightarrow 2a} = W_{2a \rightarrow 1b}$ ，因此，平衡时有以下关系：

$$\frac{N_1^0}{N_2^0} = \frac{N_a^0}{N_b^0} = e^{-\Delta E/kT} \quad (1-8)$$

即自旋系统与晶格系统的相应能级布居达到同一温度下的玻耳兹曼分布。对于一个简单的二能级系统，

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0,$$

$$W_{\uparrow} = N_a W_{2a \rightarrow 1b}, \quad (1-9)$$

$$W_{\downarrow} = N_b W_{1b \rightarrow 2a} = N_b W_{2a \rightarrow 1b}. \quad (1-10)$$

由此看出，热跃迁几率 $W_{\uparrow} \neq W_{\downarrow}$ ，因此，热跃迁能使磁化过程保持能量守恒，并使自旋-晶格之间达到热平衡。

对于图 1-3 所示的二能级系统，由热跃迁引起布居数变化的方程为

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_+}{dt} = N_- W_{\downarrow} - N_+ W_{\uparrow}, \\ \frac{dN_-}{dt} = N_+ W_{\uparrow} - N_- W_{\downarrow}, \end{array} \right. \quad (1-11)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_+}{dt} = N_- W_{\downarrow} - N_+ W_{\uparrow}, \\ \frac{dN_-}{dt} = N_+ W_{\uparrow} - N_- W_{\downarrow}, \end{array} \right. \quad (1-12)$$

设 $n = N_+ - N_-$ ，则有

$$\frac{dn}{dt} = 2(N_- W_{\downarrow} - N_+ W_{\uparrow}), \quad (1-13)$$

再将 $N_- = \frac{1}{2}(N - n)$ 、 $N_+ = \frac{1}{2}(N + n)$ 代入(1-13)式，便得

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 - n) \cdot \frac{1}{T_1}, \quad (1-14)$$

其中 $n_0 = \frac{W_{\downarrow} - W_{\uparrow}}{W_{\downarrow} + W_{\uparrow}} \cdot N$ ，

$$\frac{1}{T_1} = (W_{\downarrow} + W_{\uparrow}). \quad (1-15)$$

由(1-14)式得到

$$n = n_0 + A e^{-t/T_1}, \quad (1-16)$$

A 为一积分常数。若 $t=0$ 时， $n=0$ ，则

$$n = n_0(1 - e^{-t/T_1}). \quad (1-17)$$

(1-17) 式表示样品达到稳定磁化所需的时间，这一特征时间 T_1 称为自旋 - 晶格弛豫时间，它与热跃迁几率有关。 n_0 是当 $t \rightarrow \infty$ 时（也就是自旋 - 晶格热平衡时）的能级布居数差。(1-17) 式可用图 1-5 表示。 $t < 0$ 时，外场为零， $n(0) = 0$ ； $t \geq 0$ 时，外场为 B_0 。从 $t=0$ 开始，自旋系统向晶格系统释放能量，两能级间产生布居数差，到 $t \geq T_1$ ，自旋 - 晶格间基本上趋于热平衡，能级

布居数差 $n \rightarrow n_0$ ，样品的磁化趋于稳定状态。因此，自旋 - 晶格弛豫是使自旋与晶格两个系统达到平衡，并维持平衡的一种相互

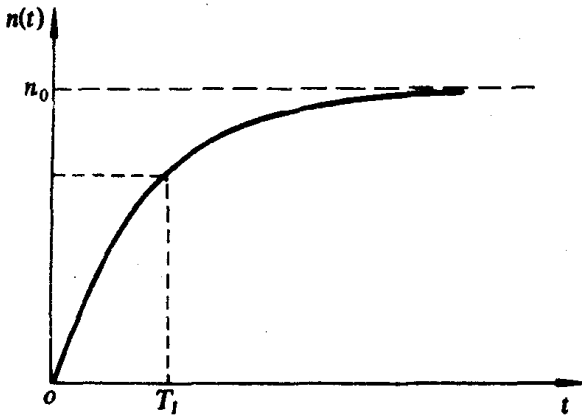


图 1-5 能级布居由非平衡到平衡的变化过程

作用机构，弛豫时间 T_1 描述达到平衡态所需的时间。

2. 外加交变场引起的感应跃迁

若在 X 方向再外加一个交变磁场 $B_{x0} \cos \omega_0 t$ ， $\omega_0 = |\gamma| B_0$ ，就会引起自旋系统能级间的感应跃迁。设由 $m_l = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ 的每秒跃迁几率为 $W_{(-) \rightarrow (+)}$ ，相反的跃迁几率为 $W_{(+) \rightarrow (-)}$ 。实现前一跃迁时，系统发射一个能量为 $\hbar \omega$ 的光子，相反的跃迁要从外加电磁场吸收同样能量的光子。由量子力学的计算可以证明

$$W_{(-) \rightarrow (+)} = W_{(+) \rightarrow (-)} = W,$$

W 为跃迁几率。因此，由外场引起的感应跃迁造成能级布居数的变化率为

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d N_+}{d t} = (N_- - N_+) W = -n W, \quad (1-18) \\ \frac{d N_-}{d t} = (N_+ - N_-) W = n W, \quad (1-19) \end{array} \right.$$

两能级布居数的差 n 随时间的变化率

$$\frac{dn}{dt} = -2nW. \quad (1-20)$$

若只考虑外场引起的感应跃迁, 则从(1-20)式可知, 达到平衡时 $n=0$, 即两能级布居数相等.

3. 磁共振信号的获得及饱和现象

除了外加交变场很强的情况外, 一般情况下(1-20)式是不成立的, 因为自旋系统是处于晶格的包围之中, 尽管外加交变场使自旋产生感应跃迁, 但是由于自旋 - 晶格耦合, 自旋系统还存在热跃迁, 前者要使两能级布居数差 $n \rightarrow 0$, 后者欲使 n 达到玻耳兹曼平衡态 n_0 . 综合以上两项, 可得二能级系统的布居数差随时间的变化率为:

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_0 - n}{T_1}. \quad (1-21)$$

达到平衡态时, $\frac{dn}{dt} = 0$, 便得平衡时的 n 值,

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1}. \quad (1-22)$$

当外场感应跃迁几率 $W \ll \frac{1}{2T_1}$ 时, 从(1-22)式得 $n \approx n_0$, 说明能级布居几乎与不加交变场时、样品磁化处于平衡态的情况相同.

一般, 观测磁共振信号是测量系统共振跃迁时所吸收的外加交变场的能量. 从每秒感应跃迁造成的净由下能级跃迁的粒子数可求出系统每秒吸收的能量,

$$\frac{dE}{dt} = nW\hbar\omega_0 = \frac{n_0W}{1 + 2WT_1} \hbar\omega_0, \quad (1-23)$$

其中, $W \propto B_{x_0}^2$. 共振信号的大小正比于 $\frac{dE}{dt}$. (1-23)式

表明，在 $2WT_1 \ll 1$ 的前提下，增加交变场强度 B_{x0} ，便可提高信号强度，且信号强度 $\propto B^2_{x0}$ ，当 B_{x0} 增大到 $2WT_1 \approx 1$ 时，以上结论就不再成立， $\frac{dE}{dt}$ 的增加就不如 W 增加得那么快了。若再增大 B_{x0} ，当 $2WT_1 \gg 1$ 时，

$$\frac{dE}{dt} \longrightarrow \frac{n_0 \hbar \omega_0}{2T_1} \quad (\text{为常数}),$$

即单位时间内系统吸收的能量不再增加，这就称为饱和。

以上笼统地从宏观统计的角度，以二能级系统为例说明了磁共振的简单原理。磁共振的理论就是从描述孤立的微观自旋系统在外磁场中的运动规律开始，进而求得很多这种微观自旋系统的集合所表现的宏观统计效果。这些方面的内容将在以后的章节中进一步讨论。

4. 共振谱的线宽与自旋 - 自旋弛豫

实际样品中的无数个小自旋并不都共振于 $\nu_0 (= \frac{\gamma B_0}{2\pi})$ ，而是有一定的频率分布。或者说，共振谱线有一定的宽度。造成线宽的原因除了外界的、与实验条件有关的因素以外，主要是样品内的自旋 - 自旋耦合。由于磁共振的样品多为液体或固体，每个自旋系统除了受外磁场作用以外，还受邻近电子的或核的磁矩所产生的磁场 - 局部场的耦合，这种耦合使自旋系统内部各个自旋之间产生能量交换，从而使能级上粒子的寿命发生变化。自旋-自旋耦合会使自旋系统内部出现的不平衡状态恢复到平衡态，并且保持自旋系统内部的平衡，通常称这种现象为自旋 - 自旋弛豫。

最后，我们回顾一下前面介绍过的几个重要的物理量。一个是(1-15)式引出的自旋 - 晶格弛豫时间 T_1 。在不同的样品中， T_1 的数值在 $10^{-4} - 10^4$ s 的范围，从(1-22)式可以看到，磁共振信号的大小与 T_1 有关，而且，当 T_1 很大时可能根本看不到