

核磁共振技术

在食品和生物体系中的应用

阮榕生 • 主 编

林向阳 张锦胜 刘玉环 李 筠 陈 灵 • 副主编

核磁共振技术 在食品和生物体系中的应用

主 编 阮榕生

副主编 林向阳 张锦胜 刘玉环 李筠 陈灵

□□□□□□□□



中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

核磁共振技术在食品和生物体系中的应用/阮榕生主编.

北京:中国轻工业出版社,2009.5

ISBN 978-7-5019-6856-5

I. 核… II. 阮… III. ① 核磁共振-应用-食品工业
②核磁共振-应用-生物工程 IV. TS201.2 Q81

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 018571 号

内容简介

核磁共振及其成像技术在医学领域的应用已经非常广泛,在其他领域的应用相对来说还未得到普及。随着磁共振技术的发展,设备造价的降低,在非医学领域,如食品科学、农业科学、生物科学等方面的应用也会越来越广泛。本书以核磁共振及其成像技术在食品和生物体系中的应用为重点,在介绍了核磁共振及其成像技术的基本理论后,重点介绍了磁共振成像技术的实际应用与方法。如:应用该技术研究食品及生物质材料的玻璃态转变,NMR 技术在欧姆加热食品系统中的运用等。

本书可作为高等院校相关专业的研究生教材,也适合于从事食品保藏等相关专业读者学习参考。

责任编辑:张晓媛 责任终审:滕炎福 封面设计:灵思舞意·刘微
版式设计:王超男 责任校对:李 靖 责任监印:张 可

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街 6 号,邮编:100740)

印 刷:河北省高碑店市鑫昊印刷有限责任公司

经 销:各地新华书店

版 次:2009 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

开 本:787×1092 1/16 印张:14.5

字 数:276 千字

书 号:ISBN 978-7-5019-6856-5 定价:28.00 元

读者服务部邮购热线电话:010-65241695 85111729 传真:85111730

发行电话:010-85119845 65128898 传真:85113293

网 址:<http://www.chlip.com.cn>

Email:club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

81382K1X101ZBW

前 言

影响食品质量、货架期的因素有很多，其中水分是主要的影响因素之一。食品中的很多化学变化都与水有关系，如蛋白质变性、酶反应活性的变化等。水也是食品流变学特性的重要决定因素之一。在一些食品的化学、物理变化过程中水也起了无可替代的作用，而这些化学、物理变化对于食品品质、质构及风味等都会产生影响。同时，水是食品易腐败的原因之一。很久以来人们就意识到食品中水分含量和它的易腐败性之间存在关系，通过浓缩和脱水过程可以有效地延长食品的保质期。然而，一些不同类型的食品即使水分含量相同，它们的易腐败性也是有所不同的。导致这种现象产生的原因是由于水和各种非水成分缔合强度上的差别引起的。这种差别影响了生物的生长和水解反应的速度。在食品加工、储藏过程中，其内部水分含量和分布状态会发生改变，这也是造成食品产品品质降低的原因之一。如果能够采取有效的方法控制食品中的水分迁移，将对提高产品的稳定性、货架期具有积极意义。因此，对于食品中水的作用，水分迁移行为的研究显然是有必要的，这对于食品加工与保藏机理的研究亦将具有重要指导意义。目前，传统的研究水分的方法，无法对水分的流动性以及在食品中的分布状态进行检测。而核磁共振及其成像技术是一种有效的研究分子扩散的方法，可用于食品体系中的水、脂肪或糖等分子的研究，这些分子在各类食品中又往往携带了重要的信息：结构信息，分子所处环境信息以及在加工、贮藏中内部变化的信息等。核磁共振技术的无损检测特点使其应用于食品科学的研究具有明显的优势。核磁共振及其成像技术在医学领域的应用已经非常广泛，但在其他领域的应用相对来说还未得到普及。随着磁共振技术的发展，在非医学领域，如食品科学、农业科学、生物等领域的应用也会越来越广泛。本书的出版有助于相关领域的研究人员了解核磁共振技术及其成像技术在食品科学中的应用，同时推动我国相关技术的研究与发展。

本书涉及的内容丰富，应用背景主要为食品科学及相关行业，其中包含了大量的实用方法，同时介绍了核磁共振及其成像技术在食品科学及相关领域的研究进展。全书以核磁共振及其成像技术在食品和生物体系中的应用为重点，在介绍了核磁共振及其成像技术的基本理论后，重点介绍了磁共振成像技术的实际应用与方法。如应用该技术研究食品及生物质材料的玻璃态转变，NMR技术在欧姆加热食品系统中的运用等。

全书共分为九章，第1章核磁共振技术简介，主要介绍了相关的技术原理。从第2章开始，主要介绍食物和生物体系中的水分、核磁共振在快速水分检测中的应用研究、核磁共振研究食品和生物系统中水的流动性等。

参加此书编写和整理校对工作的还有林向阳博士、张锦胜博士、刘玉环博士、李筠博士、陈灵博士，他们都为本书的出版做了大量的工作，此外，万益琴、何承云、陈卫江、金志强、钱菲、赵琴琴、王娜等也都为本书的出版作出了贡献。同时，本书的出版得到江西省主要学科带头人培养计划和教育部长江学者创新团队发展计划（IRT0540）的资助。

在此，还要感谢所有为此书出版作出了贡献的同志。由于时间仓促，水平有限，书中难免会有不足之处，如果您有任何的建议或意见，请通过 zjsmcl@163.com 与我们联系。

目 录

第 1 章 核磁共振及其成像技术	1
1.1 核磁共振的基本原理	1
1.1.1 磁矩和磁共振	3
1.1.2 磁化强度的矢量图	5
1.1.3 弛豫过程	6
1.1.4 弛豫时间测定法	8
1.1.5 核磁共振波谱仪的装置	13
1.2 磁共振成像	14
1.2.1 传统的显微镜与核磁共振成像技术	14
1.2.2 磁共振成像的基本原理	16
1.2.3 弛豫时间,化学位移以及流速的成像	20
1.2.4 MRI 装置简介	20
1.2.5 与磁共振成像仪器配套的实验装置	23
参考文献	24
第 2 章 食物和生物体系中的水分	26
2.1 引言	26
2.2 水的化学组成和结构	26
2.3 水分子中的化学键	27
2.4 生物体系中水分的迁移	30
2.5 利用核磁共振技术研究生物材料中水的重要性	32
2.5.1 水分含量对水分迁移的影响	32
2.5.2 水分迁移	32
2.5.3 玻璃态转变	32
2.5.4 化学反应和生物化学反应	33
2.5.5 生物质的生理状态	33
参考文献	34
第 3 章 核磁共振在快速水分检测中的应用研究	36
3.1 绪论	36
3.2 基本原理	37
3.3 磁共振实用技术	37

3.3.1	水—固比率法	37
3.3.2	比例法	38
3.3.3	模型拟合法(Model Fitting)	39
3.3.4	自旋—回波法	41
3.3.5	高分辨率法	42
3.3.6	混合脉冲序列法	42
参考文献		43
第4章 核磁共振成像研究水分的迁移运动		45
4.1	前言	45
4.2	低、中等含水量的食品和生物材料中的水分分布	46
4.3	食物中水分和油脂的图像	49
4.3.1	化学位移选择性预饱和	50
4.3.2	频率选择性激励	51
4.3.3	Dixon 方法	51
4.3.4	弛豫抑制技术	52
4.3.5	混合技术	53
4.4	实时监控食品加工过程	53
4.4.1	在模型体系中的水分扩散	53
4.4.2	完全浸泡	56
4.4.3	大豆的浸泡	58
4.4.4	两种不同品种大麦的吸水形式	60
4.4.5	大豆的干燥	62
4.4.6	奶酪冷却	64
4.4.7	冷冻贮藏过程中的冷冻—解冻循环	65
4.5	应用梯度脉冲场 NMR 来研究扩散的特性	66
4.6	应用 MRI 技术和计算机模拟技术模拟奶酪受热时的水分转移	69
4.6.1	热传递和水分迁移的数学模型	69
4.6.2	数字图解	70
4.6.3	结果	70
参考文献		71
第5章 核磁共振研究食品和生物系统中水的流动性		75
5.1	水分活度和水的流动性	75
5.1.1	水分活度	75
5.1.2	用 NMR 测定水流动性	76
5.1.3	核弛豫的物理化学原理	77
5.2	测定水分状态的方法	78
5.2.1	单指数衰减	79

5.2.2 多重指数衰减和弛豫时间的连续分布	79
5.2.3 自扩散系数法	83
5.3 水的状态和淀粉制品的变质	85
5.3.1 甜卷和淀粉凝胶	87
5.3.2 面包	90
5.3.3 野生稻米	94
5.4 面团	99
5.4.1 面团中的水	100
5.4.2 面团的混合	101
5.5 化学活动和微生物活动	102
参考文献	106
第6章 植物生理学及水分	110
6.1 前言	110
6.2 植物发育期	110
6.3 水果及蔬菜的质量	116
6.4 植物中水的耐压力及 NMR 特性	117
参考文献	118
第7章 NMR 和 MRI 研究食品及其玻璃态转变	121
7.1 引言	121
7.2 聚合物中的分子运动和链段(布朗)运动	121
7.3 NMR 弛豫及布朗运动	122
7.4 用脉冲 NMR 技术研究生物聚合物中的玻璃态转变	129
7.5 MRI 玻璃化温度图	130
7.6 NMR 状态图的实验论证	131
7.7 NMR 状态图的应用意义和优势	137
参考文献	139
第8章 核磁共振波谱技术的应用	141
8.1 NMR 研究粉状食品结块现象	141
8.1.1 前言	141
8.1.2 粉状食品结块的机理	141
8.1.3 NMR 技术研究物质的结块性	142
8.1.4 结块现象与食品化学成分的关系	143
8.1.5 小结	144
8.2 核磁共振波谱学在帕达诺奶酪成熟过程中的应用研究	144
参考文献	152
第9章 NMR 技术在欧姆加热食品系统中的运用	154

9.1 前言	154
9.2 实验原理和方法	156
9.2.1 实验装置	156
9.2.2 T_1 法绘制实时温度分布图	157
9.2.3 PRF 法绘制实时温度分布图	159
9.3 建立数学模型	159
参考文献	161
第 10 章 国产小型 MRI 设备在食品科学研究中的应用	162
10.1 引言	162
10.2 T_1/T_2 的测定方法	165
10.2.1 T_1 的测定	165
10.2.2 T_2 的测定方法	165
10.3 自旋回波和反转恢复成像脉冲序列的开发与应用	169
10.3.1 自旋回波成像序列	169
10.3.2 反转恢复成像序列	173
10.4 SE 及 IRSE 成像过程中有关伪影的去除方法	179
10.4.1 中心拉链伪影	179
10.4.2 场不均匀性伪影	180
10.4.3 梯度伪影	180
10.4.4 相位偏差伪影	181
参考文献	182
第 11 章 采用 Delphi 语言编程计算 NMRT2 分布图	183
11.1 前言	183
11.2 原理与方法	184
参考文献	221
后记	222

第 1 章 核磁共振及其成像技术

1.1 核磁共振的基本原理

核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, 简称 NMR) 是指具有固定磁矩的原子核, 如 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P 、 ^{19}F 、 ^{15}N 、 ^{129}Xe 等, 在恒定磁场与交变磁场的作用下, 与交变磁场发生能量交换的现象。目前应用比较广泛的还是以氢核为研究对象的核磁共振技术。核磁共振技术产生两个重要的应用学科——核磁共振波谱学和核磁共振成像学。最早观察到 NMR 信号的是美国的两个实验室, 他们在同一时期内、用不同的方法各自独立地观察到了 NMR 吸收现象: 一个是斯坦福大学的 F. Bloch 领导的科研小组, 用交叉线圈探头在 7.765MHz 处, 用感应法观察到了水中质子的信号; 另一个是哈佛大学的 E. M. Purcell 领导的研究小组, 用单线圈在 30MHz 处, 用吸收法观察到了石蜡中质子的磁共振吸收信号。Bloch 和 Purcell 两人因此分享了 1952 年的诺贝尔物理学奖。从这两个经典核磁共振实验开始, 核磁共振技术很快就受到了人们的重视, 并随着电子技术和计算机技术的飞速发展而发展。

核磁共振波谱学就是在此之后迅速形成和发展起来的一门边缘学科, 它以物理原理为基础, 利用无线电电子学的技术为手段, 研究和分析各种物质的结构。核磁共振技术从一开始就沿着两个方向发展, 一个是连续波 NMR 法, 就是用射频场连续不断地作用原子核系统, 观察核对射频能量的吸收或核磁化强度矢量的共振感应信号, 也称稳态 NMR; 另一个则是脉冲 NMR 法, 它是把射频场以窄脉冲的方式作用到核系统上, 观察核系统对射频脉冲的响应信号——自由感应衰减信号, 也称暂态 NMR。1953 年, 第一台 30MHz 连续波商品核磁共振谱仪 (简称 CW—NMR) 问世; 1958 年以后又相继出现了 60MHz、100MHz、200MHz 左右的仪器; 1946 年, F. Bloch 提出了脉冲 NMR 实验; H. C. Torrey 和 E. L. Hahn 则在 1949 年完成了第一个时域核磁共振实验。Hahn 被认为是真正的脉冲波谱学之父, 因为他发明了自旋回波实验。

1965 年 Cooley 和 Tukey 提出快速傅立叶变换计算方法。同时借助计算机的发展和超导磁体的采用, 1966 年 Ernst 发展了脉冲傅立叶变换 NMR 测谱方

法。这一革命性的飞跃使高分辨 NMR 波谱得以发展,并且使对天然丰度很低的核的观察变为现实,从而使固体 NMR 技术也发展起来。

1973 年纽约州立大学石溪分校 Lauterbur 受到 X-CT 的启发,发明用线性梯度磁场进行空间编码,首次从实验上得到 NMR 图像,于是核磁共振技术的另一个科学分支——核磁共振成像学(Nuclear Magnetic Resonance Imaging, 简称 MRI)正式诞生,直到目前已经发展成为医学诊断方面的强有力的工具。1975 年 Ernst 提出多维 NMR 谱方法学理论,也给 NMR 成像奠定了新的方法学理论和实验基础,把 NMR-CT 发展为“傅立叶成像法”,使得 NMR 成像区别于 CT 而被命名为 MRI。Ernst 由于对 NMR 方法学的巨大贡献荣获了 1991 年诺贝尔化学奖。

1977 年英国学者 Mansfield 提出回波平面成像方法,1980 年 Edelstein 把 Ernst 原始的傅立叶成像法修改为 Spin—Warp 傅立叶成像,1982 年 Crooks 引进多层面技术,为临床 MRI 准备了条件。由于社会需求的推动,医学 NMR 迅速发展起来,1983 年出现了全身 MRI 商品机器。

与 X 射线和 CT 相比,磁共振成像具有分辨率高、成像参数多、可对任意层面选层、对人体无电离辐射损伤等优点,它不仅能提供人体的解剖图像,还可以反映人体组织的生理生化信息。MRI 技术是一种非破坏性的检测技术,现在主要被应用在医学工程之中,其主要功能是不经由外部的破坏,不侵入被诊断者的身体,从而得到测量样本的内部影像。因为 MRI 技术有这样的特性,所以在医学上,常被应用在检测癫痫症或是大脑内部的损伤。目前核磁共振成像仪在全世界得到初步普及,全球已有约 22000 台 MRI 设备,它们每年为各类患者进行至少 6000 万次的扫描检查,已成为最重要的诊断工具之一。Paul Lauterbur 和 Mansfield 因为对医学 MRI 的卓越贡献,同时获得 2003 年度生理或医学的诺贝尔奖。核磁共振技术是由电磁技术与物理、信息、控制等学科交叉而形成的技术,由于其近乎完美的理论和实验方法,核磁共振技术已经从面向科学研究、高档医疗诊断等高端需求拓展到石化、医药、食品、农产品、纺织和环保等多个领域。

核磁共振虽然听起来很复杂,但实际上很好理解。指南针是我们最熟悉的磁体,地球就是一个磁场。指南针在地球表面作定向排列,即在静止状态下指北。如果我们用手指轻击指南针,它就会来回摆动,直到指南针从我们手指上得到的能量全部放出后,又回到原来的位置,再次指北,这就是共振现象。而针摆动的频率就是共振频率。(从发生摆动到最后停下来所需要的时间就相当于自旋,自旋弛豫时间)我们所说的核磁共振,磁体是一些特殊的原子核,外加能量是电磁波。

具有非零自旋量子数($I \neq 0$)的任何核子放置到磁场中,都能够以电磁波

的形式吸收或释放能量,发生原子核的跃迁,同时产生核磁共振信号得到核磁共振谱。这种方法称为核磁共振波谱法(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)。元素周期表中大量的元素至少有一种同位素能够产生核磁共振。但是大量的同位素如 ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S 的自旋量子数等于零,这些原子核没有自旋现象,因此没有磁矩,不产生共振吸收谱,故利用核磁共振技术无法检测。 ^1H 核特别是其质子是核磁共振波谱法和核磁共振成像(或者磁共振成像)中运用最广泛的,主要由于 ^1H 便于观察,具有高组织浓度,在多数样品中尤其是生物样品中稳定存在。除了 ^1H ,其他核 ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{23}N 和 ^{31}P 也能应用于核磁共振技术的研究,因为它们在很多化合物中存在,引起了医学家和生物学家的兴趣。

1.1.1 磁矩和磁共振

非零自旋量子数的核子围绕自身轴的转动称为核子的自旋(如图 1.1 所示)。自旋运动产生的微观磁场称为自旋磁矩。这个磁矩与一般的小磁铁一样,具有南极和北极,而磁矩的南极和北极称为磁偶极子。当核子置于恒定磁场(也称为静磁场)中时,核子的磁偶极子与磁场产生作用。磁偶极子沿着磁场定向排列就像指南针在地磁场中的定向排列。可以将自旋核子视为旋转的陀螺来解释这种现象。当陀螺旋转时会产生自旋,但是当转速变慢时,由于地球重力作用,陀螺会摇摆,这种摇摆运动或角自旋运动称作进动。

置于静磁场的质子会围绕静磁场旋进。偶极子的进动频率称为拉莫尔(Larmor)频率。式(1.1)称为拉莫尔(Larmor)定理方程

$$\omega = \gamma B_0 \quad (1.1)$$

式中 ω 表示自旋核的角频率, B_0 表示静磁场强度, γ 表示磁旋比,不同的核具有不同的磁旋比。例如,质子的 γ 值为42.6MHz。若在 B_0 为1T的静磁场中,则 ω 为42.6MHz。若 B_0 为4.7T,则 ω 值为200MHz。

但是,根据量子力学原理磁偶极子在静磁场中的取向是一个被量子化的过程,称为塞曼分裂。每一取向对应一个质子能级

$$E = -\mu_z B_0 \quad (1.2)$$

式中的 μ_z 表示核磁矩在 z 轴方向的分量(z 轴表示笛卡儿坐标系中的 z 轴),定义为

$$\mu_z = m_I \gamma \hbar \quad (1.3)$$

式中 μ_z 表示核磁量子数, $\hbar$ 表示普朗克常数除以 2π 中以 θ 角旋进

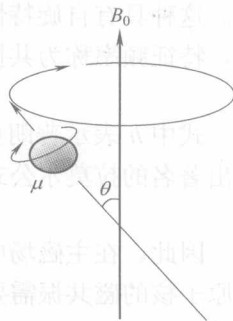


图 1.1 磁矩在磁场 B_0

2π 的值, m_I 表示能级特征, 值为

$$m_I = I, (I-1), (I-2) \cdots -(I-2), -(I-1), -I \quad (1.4)$$

核自旋量子数 $I = \pm n/2$ ($n=0, 1, 2, \dots$)。如氢核, $I = \pm 1/2$, 磁量子数

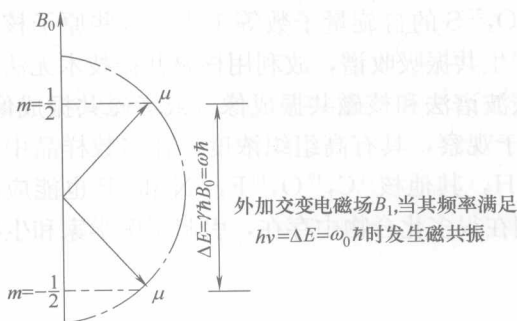


图 1.2 自旋量子数为 1/2 的质子在
磁场中能级塞曼分裂示意图

m_I 有两个值, 即 1/2 和 -1/2, 当氢原子置于静磁场中, 随质子量子数而定的质子排列方向与磁场方向相同或者相反。由以上的理论分析可知, 核子以顺时针或逆时针旋进决定了磁偶极子在磁场中的排列方式。自旋方向与磁场方向相同的核子能量较低 (如图 1.2 所示)。

由于低能态的核子比高能态的核子稳定, 处于低能级上的核比高能态的核稍多一些, 但高能态与低能态的核的数目之差很小, 约百万分之十。然而, 核磁共振波谱法利用的就是这个数目差。相邻能级之间的能量差 ΔE 与静磁场强度和核数目差成正比, 关系式如下

$$\Delta E = \gamma h B_0 \quad (1.5)$$

$$\frac{N_{\text{upper}}}{N_{\text{lower}}} = e^{-\Delta E/kT} \quad (1.6)$$

N_{upper} 和 N_{lower} 分别表示高能态和低能态的核子数目, k 表示玻尔兹曼常数, T 表示绝对温度。公式 (1.6) 也称为玻尔兹曼定律, 描述进动核热平衡。讨论了静磁场中的特征之后, 我们接着讨论核磁共振, 也就是核磁共振的基本原理。磁场中的质子吸收或者释放所需的能量, 在相邻能级之间发生跃迁。所需的能量 ΔE 由外加磁场即旋转磁场或者射频脉冲提供, 其频率与拉莫尔频率相同。这种具有自旋特性的核子与入射的电磁波产生的共振效应被称为核磁共振, 特征频率称为共振频率, 由玻尔条件决定

$$\Delta E = h\nu \quad (1.7)$$

式中 h 表示普朗克常数, ν 表示共振频率。由公式 (1.5) 和 (1.7) 可推导出著名的拉莫尔公式:

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi \quad (1.8)$$

因此, 在主磁场中, 任何核子的核磁共振频率也叫做拉莫尔频率, 激发不同原子核的磁共振需要入射不同频率的电磁波, 主要是以不同的核子对应不同磁旋比为特征。

共振吸收或者释放能量导致了进动核向上或者向下跃迁。因为低能态的核更多, 则向上跃迁的几率高于向下跃迁的几率, 导致了不平衡自旋分布。如果

此过程重复进行,其结果就使处于低能态核子的微弱多数趋于消失。在一定条件下,高能态和低能态的自旋核子数目相等导致实际应用中的核磁共振实验信号消失,此现象叫做“饱和”现象。

1.1.2 磁化强度的矢量图

如图 1.3 所示,由射频脉冲产生的磁化强度可以由矢量模型表示。对于 $I=\pm 1/2$ 的质子,磁量子数 m_1 取两个值即 $+1/2$ 和 $-1/2$,则质子自旋排列方向要么与外加磁场方向相同,要么与外加磁场方向相反。由于与外加磁场方向相同的排列表示核处于低能态或者稳定态,所以排列方向与外加磁场方向相同的核比其反方向的核多一些。单位体积样品中所有自旋磁矩矢量和用 $\mathbf{M}$ 表示。矢量 $\mathbf{M}$ 的长度对应于两个能态核子的数目差。

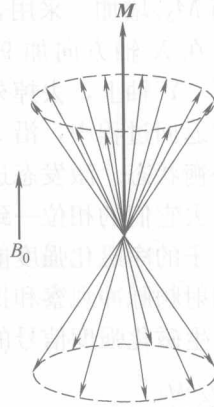


图 1.3 在固定磁场中,质子磁化强度的矢量模型

外加磁场通常平行于 Z 轴,净磁化强度 M_{H} 也指向于 Z 轴,如果进动核在外加磁场中保持足够长的时间,则沿着磁场方向的进动核数目会达到一个热平衡值 M_0 ,这是磁化强度的最大可能值,也叫做净磁化强度矢量,方向与外加磁场方向一致。由于净磁化强度矢量旋进的很快,因此很难观察到这种变化。但是有一种方法可以解决这个问题,用旋转坐标系代替固定坐标系。它要求旋转坐标系以精确的拉莫尔频率围绕 Z 轴旋转。在旋转坐标系内,可以观察到净磁化强度不会旋进,是静止的,因此容易观察。图 1.4 和图 1.5 为相互对应的变换坐标系,在图 1.5 中用 $X'Y'Z'$ 轴表示旋转坐标系, Z' 轴就是固定坐标系的 Z 轴。

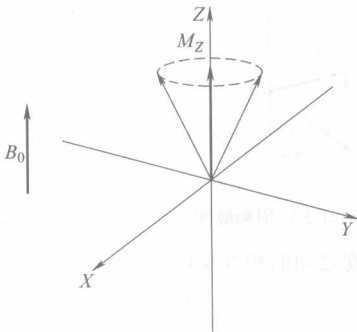


图 1.4 在固定坐标系中磁化强度的矢量模型

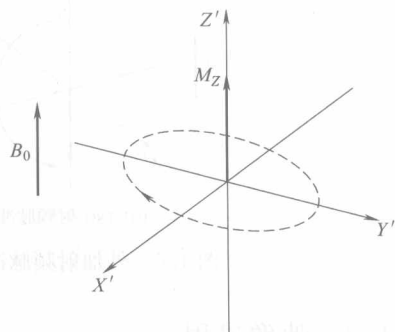


图 1.5 在旋转坐标系中净磁化强度的矢量模型

在旋转坐标系中,能够更加方便地观察射频磁场 B_1 (垂直于 B_0) 与自旋磁化强度之间的关系。图 1.6 表示将自旋体系置于静磁场中,采用不同射频脉冲照射时的一系列状态。平衡态 a 中的净磁化强度沿着 Z 轴达到最大磁化强度即 $M_Z = M_0$, 若单个核吸收 RF 能量跃迁到高能态 b, 则净磁化强度矢量 M_Z 旋转 α 角。由射频脉冲产生的磁化强度在 $X'Y'$ 平面的分量, 其值为 $M_{XY} = M_0 \cos \alpha$ 。 Z 轴的净磁化强度 $M_Z = M_0 \sin \alpha$ 。净磁化强度沿 Z 轴旋转, 则 M_Z 减小, 而 M_{XY} 增加。采用合适的射频脉冲照射可以使净磁化强度旋转任意角度。例如, 在 X 轴方向加 90° , 180° , 270° 射频脉冲, 会使净磁化强度分别变到 Y' , $Z' - Y'$ 轴上, 去掉外加射频脉冲后, 净磁化强度又会回到原来的平衡状态。在返回过程中, 沿 Z 轴的净磁化强度随时间变化, 以逐渐衰减的形式恢复到平衡状态。激发态进动核释放能量返回到热平衡态, 或者进动核之间相互影响失去它们的相位一致性的过程, 称为弛豫过程。

核子的净磁化强度能够随着射频脉冲的照射发生旋转, 因此, 我们可以通过控制射频脉冲观察和探测核子的特征。利用射频脉冲序列激励固定磁场中的核子产生磁化强度信号的现象将在本章最后进行讨论。

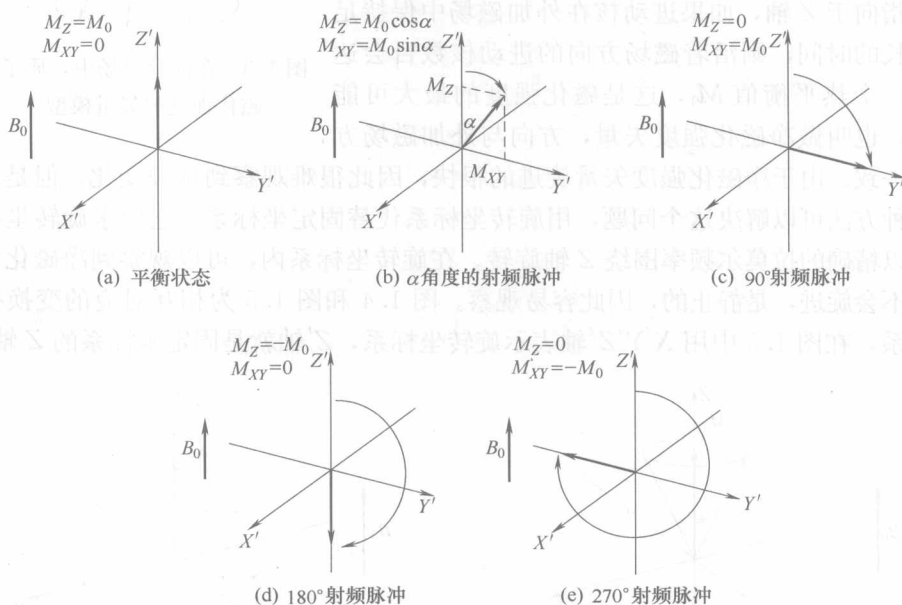


图 1.6 外加射频脉冲与净磁化强度之间的相互反应

1.1.3 弛豫过程

射频脉冲激励磁场中的核子产生共振吸收, 跃迁到高能态的核子并以非辐

射的形式释放所吸收的射频波能量，返回到热平衡态的过程称为弛豫过程。射频波信号以核子的拉莫尔频率为特征，核磁共振仪器（射频接收天线）接收或者记录射频波信号。

图 1.7 表示外加射频脉冲后， M_Z 和 M_{XY} 的大小与时间的对应关系。加入 90° 脉冲后，纵向磁化强度翻转到 Y 轴上，此时 M_Z 变为零，同时又表现出恢复或者增长的信号，并最终指数形式重新恢复至 M_0 。而 XY 平面上的磁化强度 M_{XY} ，在 90° 脉冲后，立即达到最大值 M_0 ，接着衰减为零。

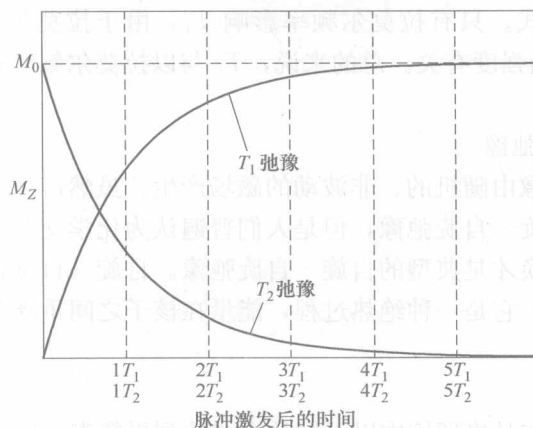


图 1.7 90° 射频脉冲停止后，NMR 的弛豫信号

记录到的恢复或者衰减的信号是弛豫过程的特征。弛豫过程有两种形式，即自旋—晶格（纵向弛豫）弛豫和自旋—自旋（横向弛豫）弛豫。描述弛豫过程的时间常数称为弛豫时间。自旋—晶格弛豫时间用 T_1 表示，自旋—自旋弛豫时间用 T_2 表示。弛豫时间与自旋核子的种类和周围的物理化学环境有关。换言之，弛豫时间是由样品性质决定的，因此，分析样品的 T_1 和 T_2 值，可以研究样品的物理化学性质。

长的 T_1 和 T_2 值表示较慢的弛豫过程，短的 T_1 和 T_2 值表示较快的弛豫过程。应用过程中不应将弛豫时间常数和弛豫速率相混淆，弛豫时间常数和弛豫速率的关系很简单，如下所示：

$$R_1 = \frac{1}{T_1} \quad (1.9)$$

公式中 L 取 1 和 2 两个数值，分别代表自旋—晶格弛豫过程和自旋—自旋弛豫过程。

图 1.7 也表示了 M_Z 大约在 $5T_1$ 后达到热平衡态，表明达到完全弛豫状态所需的时间比自旋—晶格弛豫时间常数的 5 倍还要大一些。这个数据对于核磁共振非常重要，因为在核磁共振中通常要求达到完全弛豫状态。

1. 自旋—晶格弛豫

此处晶格是指核子周围的环境,包括残留分子以及其他的溶质和溶剂分子。自旋—晶格弛豫是指核自旋偶极子与随机的、不稳定的磁场之间的相互作用,而这个磁场是由晶格周围的磁偶极子的频率变化产生的,磁偶极子的频率变化满足公式(1.8)的描述。共振核子的能量以外加的、转动能或者振动能的形式转化成晶格的不同组分,直到自旋核与晶格之间达到平衡。以共振频率旋转的晶格组分越多,自旋—晶格弛豫越有效、越快,也就是说样品的旋转频率有一定的分布形式。只有拉莫尔频率影响 T_1 , 由于拉莫尔常数与 B_0 成反比,所以 T_1 与磁场强度有关。总的来说, T_1 与以拉莫尔频率移动的分子数目成反比。

2. 自旋—自旋弛豫

自旋—自旋弛豫由随机的、非波动的磁场产生。虽然产生自旋—晶格弛豫的因素也会产生自旋—自旋弛豫,但是人们普遍认为化学交换或者两个相邻自旋态之间的相互交换才是典型的自旋—自旋弛豫。自旋—自旋弛豫和自旋—晶格弛豫过程不一样,它是一种绝热过程,能量在核子之间重新分配不会使高能态的核子数变化。

3. 弛豫机理

激发态进动核在晶格环境中以不同的方式达到平衡态。以下方式可以使自旋系统达到平衡态。

- (1) 偶极—偶极偶合: 由其他核子的磁矩产生。
- (2) 顺磁场弛豫: 由具有孤对电子的磁矩产生。
- (3) 异向电子屏蔽: 由静磁场 B_0 电子屏蔽的角度变化产生。
- (4) 电子四级弛豫: 被照射核子的电子四级矩产生。
- (5) 自旋—自旋弛豫: 由分子磁性产生。

对于许多自旋体系而言,主要的弛豫机理是偶极—偶极偶合,此过程中包括相邻自旋偶极。偶极—偶极偶合是一个自旋运动与另一个自旋运动偶合。核自旋不仅受磁场 B_0 的影响,而且受核子相互之间磁矩的影响。而相互间磁矩由两个自旋核子的磁矩的距离以及相对取向决定。^①

1.1.4 弛豫时间测定法

T_1 和 T_2 可以通过不同的脉冲序列测定。当测定 T_1 和 T_2 时,在自旋体系中加入一个或者多个脉冲序列用以记录有关磁场强度的信号。而脉冲序列作

^① 要想了解更多有关弛豫机理的知识,读者可以阅读以下作者的书籍: James (James 和 McDonald 1973), Field (1989) 和 Farrar (Farrar 1989)。本文不再做详细的介绍。