

固体核磁共振

GUTI HECI GONGZHEN

莱默特(德) 裘祖文 徐如人 李连生 张建民 编著



吉林科学技术出版社

固体核磁共振

[德] 汉斯·莱歇特

裘祖文 李连生 编著

徐如人 张建民

吉林科学技术出版社

1542463

固体核磁共振

(德) 汉斯·莱歇特 裘祖文 李连生 编著
徐如人 张建民

责任编辑: 张 瑛 琳

封面设计: 马腾骧

出版	吉林科学技术出版社	850 × 1168 毫米	32 开本	7.25 印张
发行		插 页 4		184,000 字
		1989年9月第 1 版	1989年9月第 1 次印刷	
		印数: 1—1680 册	定价: 3.50 元	
印刷	长春市东新印刷厂	ISBN 7-5384-0131-8/O·8		

391147119

序 言

固体核磁共振及其在固体结构研究上的应用,是目前非常活跃的一个研究领域。近年来国际上无论在基础理论的研究以及在实验方法与技术的开拓上均有长足的进展。且愈来愈受到国内化学与物理界以及其它有关学科方面工作者的关注和重视。

本书的主要作者汉斯·莱歇特(Hans Lechert)系联邦德国汉堡大学教授,第六届国际分子筛协会(IZC)副主席,在NMR与固体结构化学方面造诣很深,是国际上著名的分子筛化学家。他于1979、1981和1983年曾三度应邀来吉林大学讲学,并受聘为吉林大学名誉教授。本书是莱歇特教授根据其讲学内容,与吉林大学袁祖文教授、徐如人教授、李连生副教授和张建民讲师合作编写的。由于作者们在NMR与分子筛化学研究领域中有高的理论水平与丰富的实践经验,因而能在这篇幅有限的书中,不仅全面概括了固体NMR的基本原理与方法,在理论表述上作者力求严谨,理论上有一定深度,反映了现代NMR在固体上的成就,而且能将理论应用到对分子筛及其它固体结构的研究上,反映出了不少很新的研究成果。在书末附有大量近期的参考文献。虽然限于本书的篇幅,使得有些问题的全面、深入展开受到一定的限制,并在某些问题上也尚有值得商榷之处,然而综观全貌,究竟还不失为一本值得向同志们推荐的好书。

武汉物理所副所长叶朝辉研究员为本书第四章审稿,谨此致谢。

徐如人

1986年12月于长春

目 录

第一章 原子核的主要性质和核磁共振实验	(1)
1. 核的磁性	(1)
2. 核电四极矩	(4)
3. 孤立自旋的运动	(5)
4. 与交变磁场的相互作用	(6)
5. Bloch 方程	(9)
6. 脉冲实验, “自由感应衰减”和弛豫时间的测定	(14)
7. 自扩散系数的测定	(22)
第二章 实验方法	(25)
1. 磁铁	(25)
2. 核信号的检测	(26)
3. 磁场的调制	(30)
第三章 固体中核的最重要相互作用	(36)
1. 概述	(36)
2. 磁偶极-偶极相互作用	(40)
2.1 二自旋体系	(42)
2.2 自旋 $I = 1/2$ 重新取向的二自旋体系	(49)
2.3 自旋 $I = 1/2$ 的三自旋体系	(53)
2.4 自旋 $I = 1/2$ 重新取向的三自旋体系	(57)
2.5 自旋 $I = 1/2$ 的四自旋体系	(59)
2.6 谱矩法	(66)
2.7 重新取向分子的谱矩	(71)
2.8 谱矩法的一些应用实例	(72)
2.9 谱矩与自由感应衰减 (FID)	(79)
2.10 决定谱矩的实验问题	(80)
3. 四级相互作用	(84)
3.1 概述	(84)

3.2	两个电荷分布间相互作用的哈密顿	(84)
3.3	高磁场中的谱图	(89)
3.4	低磁场中的谱图	(108)
3.4.1	零场谱图	(108)
3.4.2	四极能级的 Zeeman 分裂	(112)
3.5	晶格中场梯度张量和四级耦合常数的计算问题	(117)
3.5.1	概述	(117)
3.5.2	点电荷模型与晶格和的计算	(117)
3.5.3	非重迭离子的多极极化	(120)
3.5.4	核与相邻原子之间成键的单极贡献影响 和四级耦合常数	(123)
3.5.5	反屏蔽系数	(124)
4.	电子-核的磁相互作用	(125)
4.1	哈密顿	(125)
4.2	逆磁物质中电子和核的耦合	(126)
4.2.1	化学位移的计算	(127)
4.2.2	固体中化学位移的实验测定	(132)
4.3	在顺磁物质中的电子-核耦合	(153)
4.3.1	非金属	(153)
4.3.2	核共振的可观测性	(155)
4.3.3	金属	(160)
第四章	弛豫	(168)
1.	引言	(168)
2.	用自旋-温度描述体系的弛豫	(169)
3.	金属中的弛豫	(173)
4.	密度矩阵	(178)
5.	由偶极耦合相互作用引起的弛豫	(207)
5.1	相同自旋的情况	(208)
5.2	不相同自旋的情况	(211)
5.3	从无规的分子转动和分子平移得出的相关函数	(214)
6.	电四极矩弛豫	(220)
7.	弛豫现象的总结	(223)

第一章 原子核的主要性质和 核磁共振实验

1. 核的磁性

众所周知,许多原子核具有角动量或自旋,因而产生了核磁矩。为了解释原子光谱的超精细结构,Pauli 首先描述了这些性质。光谱超精细结构的来源就是所假定的核磁矩与轨道电子间相互作用的结果⁽¹⁾。通过对原子光谱的分析可以测定出许多核磁矩,但这种方法是很不精确的,后来 Stern 和他的同事们在粒子束实验中得到了更精确的磁矩值⁽²⁻⁴⁾。Rabi 又进一步改进了粒子束的实验方法,他把共振原理引入粒子束实验中⁽⁵⁾。与此同时, Lasarev 和 Shubnikow 用 Gouy 方法在 4.22 K 测定氢核的顺磁性时,又直接测定了质子磁矩⁽⁶⁾。Purcell、Torrey 和 Pound⁽⁷⁾ 及 Bloch、Hansen 和 Packard⁽⁸⁾ 分别在测定固体石蜡或水中质子核感应共振吸收时,第一次成功地做了本体物质的核磁共振实验。根据量子力学原理,核的角动量最大可测分量必须是 Planck 常数 $\hbar (=h/2\pi)$ 的整数或半整数倍,这个最大分量通常叫做自旋量子数,并用字母 I 表示。在选定的磁场方向上,核具有 $2I+1$ 个不同的状态,用磁量子数 m 表征它们:

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

在没有外场时,这些状态有相同的能量。

核磁性的所有数据都符合下一假设:对于 I 为零的核,核磁矩是零,而对于 I 不是零的核,核磁矩总是平行于角动量矢量的。因此,核磁矩与角动量矢量有下一关系:

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (2)$$

式中 μ 是核磁矩矢量, γ 是旋磁比, 它是核的一种特性常数, 矢量 I 的长度为:

$$\hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (3)$$

$I=1/2$ 和 $I=3/2$ 的情况如图 1 所示。

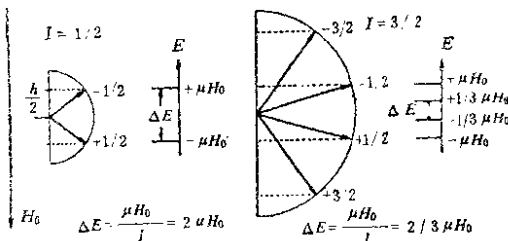


图 1 自旋 $I=1/2$ 和 $I=3/2$ 核在磁场中的角动量值和能级图

外磁场 H 和核磁矩的相互作用能为 $-\mu \cdot H$, 亦即其哈密顿量为:

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot H \quad (4)$$

把磁场 H_0 的方向作为 z 方向, 即得

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar H_0 I_z \quad (5)$$

哈密顿量的本征值是很简单的, 它等于 I_z 的本征值乘以 $\gamma \hbar H_0$, 因此允许的能量为:

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m \quad (6)$$

式中 m 的取值已在 (1) 式中给出。对于 $I=1/2$ 和 $I=3/2$ 的情况如图 1 所示。它们的能级间距是相等的。我们由能量守恒知道: 能量和角频率有如下关系:

$$\hbar \omega = \Delta E \quad (7)$$

其中 ΔE 是核的 Zeeman 能量差值。

通常用来产生核磁共振实验的办法是: 在垂直于静磁场的方

向上加上一个交变磁场。如果用 H_x 表示交变磁场的振幅, 那么就可以得到微扰哈密顿项

$$\mathcal{H}_{\text{微扰}} = -\gamma \hbar H_x I_x \cos \omega t \quad (8)$$

只有当 $m \neq m' \pm 1$ 时, 算符 I_x 在状态 m 和 m' 之间的矩阵元 $(m | I_x | m')$ 才可能不为零。因此, 允许跃迁只能在相邻能级之间发生, 于是

$$\hbar \omega = \Delta E = \gamma \hbar H_0 \quad (9)$$

或

$$\omega = \gamma H_0 \quad (10)$$

在这个共振条件中普朗克常数被消掉了。上述结果也可以用经典图形来说明。根据核的 γ 值, 若固定射频频率为 10MHz, 则多数核的共振磁场处于 3000~10000G 的范围内。

对宏观自旋系综的描述, 尤其是在解释核的顺磁性时, 必须假定自旋体系在能量上与另一体系有耦合, 这样不同能级间才能建立热平衡, 它们服从 Boltzmann 定律。例如对二能级体系, 从一个能级到另一个能级的自旋跃迁几率为 W , 两个能级中的自旋数目差为 n , 如果没有与另外体系的耦合, 其微分方程为

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \quad (11)$$

此方程的解为

$$n = n(0)e^{-2Wt} \quad (12)$$

(12) 式表明: 经过一段时间后就不再有跃迁发生, 因而也就检测不到信号, 这当然是不符合事实的, 所以必须假定自旋体系和环境之间有能量的耦合。这样, 若粒子分布偏离热平衡值后, 它会随时间常数 T_1 恢复到热平衡。 T_1 即称为自旋晶格弛豫时间, 于是方程 (11) 变成

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (13)$$

当达到稳定态后, $dn/dt = 0$

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \quad (14)$$

所以，只要 $2WT_1 \ll 1$, $n = n_0$, 那么从交变场吸收能量就不会干扰热平衡。能量吸收速率如下式

$$\frac{dE}{dt} = n\hbar\omega W = n_0\hbar\omega \frac{W}{1 + 2WT_1} \quad (15)$$

从 (15) 式可以看出，当 W 值较小时，从交变场吸收的能量将随 W 值的增大而增大， W 正比于交变磁场强度的平方。在强交变场中，尽管 W 增大，但吸收能量反而会降低，把这种效应叫做“共振饱和”，它会影响到谱线的形状，我们将在以后讨论它。

2. 核电四极矩

对于 $I > 1/2$ 的核，它具有另一个性质，称为核电四极矩。这个性质在固体核磁共振波谱学中显得很重要。四极矩的来源是由于核上的电荷偏离了球形对称的分布。可以把这些核看成是具有旋转对称的椭球，旋转轴平行核的磁矩和角动量，通常把这个方向定作 z 方向。如果 $\rho(x, y, z)$ 代表核内的电荷分布，则电四极矩 Q 定义为

$$eQ = \int \rho(x, y, z) (3z^2 - r^2) dx dy dz$$

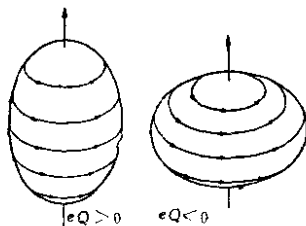


图2 具有正、负电四极矩核的形状

r 是原点到点 (x, y, z) 的距离。对于球形核，核电四极矩是零。如果电四极矩不是零，则它可以有如图2所示的两种形状。

在不均匀的电场环境中，核电四极矩经受一个扭矩，例如参与化学键的电子

产生的电场或固体晶体场就是不均匀的电场。核电四极矩和强电场梯度的相互作用会大于核磁矩与外磁场的磁相互作用，这时最大的不均匀电场方向即是角动量的量子化方向。Dehmelt 和 Krüger⁽⁹⁾ 利用固体二氯乙烯中³⁵Cl 核的相互作用，在没有外场时首先测出了这种共振效应。

在较小的场梯度时，电四极矩相互作用可以看成是一个微扰项加到核磁矩与外磁场的磁相互作用中。研究四极相互作用对谱形的影响就能够处理固体化学中的大量问题。

3. 孤立自旋的运动

核磁共振现象也可以用经典方法描述之：设磁矩 μ 处在磁场 H 中，则磁矩会受到扭矩 $\mu \times H$ ，根据经典力学知道这个扭矩应等于角动量 J 的改变速率，即

$$\frac{dJ}{dt} = \mu \times H \quad (16)$$

因为 $\mu = \gamma J$ ，所以在 (16) 式两边乘上 γ 即得

$$\frac{d\mu}{dt} = \mu \times (\gamma H) \quad (17)$$

下面我们引进旋转坐标系，这对解方程 (17) 是很有用的。设矢量函数 $F(t)$ 在直角坐标系 i, j, k 方向上的分量为 $F_x(t)$ 、 $F_y(t)$ 和 $F_z(t)$ ，即

$$F = F_x i + F_y j + F_z k \quad (18)$$

假定坐标系以瞬时角速度 Ω 旋转，那么

$$\frac{di}{dt} = \Omega \times i \quad (19)$$

于是 F 对时间的微商为：

$$\frac{dF}{dt} = i \frac{dF_x}{dt} + F_x \frac{di}{dt} + j \frac{dF_y}{dt} + F_y \frac{dj}{dt} + k \frac{dF_z}{dt} + F_z \frac{dk}{dt}$$

$$\begin{aligned}
&= \mathbf{i} \frac{dF_x}{dt} + \mathbf{j} \frac{dF_y}{dt} + \mathbf{k} \frac{dF_z}{dt} + \boldsymbol{\Omega} \times (\mathbf{i}F_x + \mathbf{j}F_y + \mathbf{k}F_z) \\
&= \frac{\delta \mathbf{F}}{\delta t} + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{F}
\end{aligned} \quad (20)$$

式中 $\frac{\delta \mathbf{F}}{\delta t}$ 表示旋转坐标系中的 $\mathbf{F}$ 随时间的变化率。应用方程式

(20)，按照以角速度 $\boldsymbol{\Omega}$ 旋转的坐标系， $\boldsymbol{\mu}$ 的运动方程可以写成

$$\frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} + \boldsymbol{\Omega} \times \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \mathbf{H} \quad (21)$$

$$\text{或} \quad \frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma \mathbf{H} + \boldsymbol{\Omega}) \quad (22)$$

如果用有效场 $\mathbf{H}_{eff}$ 代替实际磁场 $\mathbf{H}$ ，那么从方程式 (22) 看出，旋转坐标系和实验室坐标系中的磁矩运动就满足同样的方程：

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma} \quad (23)$$

在静磁场 $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{k}$ 中，选择 $\boldsymbol{\Omega}$ 使 $\boldsymbol{\Omega} = -\gamma H_0 \mathbf{k}$ ， $\mathbf{H}_{eff}$ 就变成零，这样就很容易得到 $\boldsymbol{\mu}$ 运动方程式的解。

在这种参考坐标系中， $\frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} = 0$ ，所以 $\boldsymbol{\mu}$ 仍然保持与旋转坐标

系 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 的固有关系。因此，相对于实验室坐标， $\boldsymbol{\mu}$ 是以角速度 $\boldsymbol{\Omega} = -\gamma H_0 \mathbf{k}$ 在旋转，角频率 γH_0 叫做“Larmor 频率”。

我们能够看出，量子力学描述的方程式 (10) 和经典的进动频率 $\boldsymbol{\Omega}$ 与磁共振吸收需要的角频率是相同的。

4. 与交变磁场的相互作用

在磁共振实验中，除了在 z 方向加上静场 $\mathbf{H}$ 以外，我们再在

x 方向上加一个交变磁场 $H_x(t) = 2H_1 \cos \omega t$ 。 $H_x(t)$ 可以分解成振幅为 H_1 的两个旋转分量，即一个是顺时针旋转，另一个是逆时针旋转，如图 3 所示。

用 H_R 和 H_L 表示两个旋转场，即得

$$H_R = H_1 (\mathbf{i} \cos \omega t + \mathbf{j} \sin \omega t)$$

$$H_L = H_1 (\mathbf{i} \cos \omega t - \mathbf{j} \sin \omega t) \quad (24)$$

H_R 和 H_L 的区别仅是以 $-\omega$ 代替 ω ，由于一个分量的转动与磁矩的进动情况相同，而另一个分量的转动与之相反，所以接近共振时，逆时针方向旋转场的影响可以忽略，而只考虑 H_R 的作用，故

$$H_R = H_1 (\mathbf{i} \cos \omega t + \mathbf{j} \sin \omega t) \quad (25)$$

所以，当存在静场和旋转场两种磁场时，核自旋运动方程为：

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma [\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1(t)] \quad (26)$$

利用绕 z 方向以频率 ω 旋转的坐标系可以消除 $\mathbf{H}_1$ 与时间的关系。在这种旋转坐标系中， $\mathbf{H}_1$ 是静止的，并且因为旋转轴的方向与 $\mathbf{H}_0$ 相同，所以 $\mathbf{H}_0$ 也是静止的。

把 $\mathbf{H}_1$ 的方向定为旋转坐标系的 x 方向，由于 $\boldsymbol{\Omega} = -\gamma \mathbf{H}_0 \mathbf{k} = -\omega \mathbf{k}$ ，则 (26) 式变成

$$\frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times [\mathbf{k}(\gamma H_0 - \omega) + \mathbf{i} \gamma H_1] \quad (27)$$

接近共振时有

$$\frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \left[\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + H_1 \mathbf{i} \right] = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \mathbf{H}_{eff} \quad (28)$$

其中

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{k} \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) + H_1 \mathbf{i} \quad (29)$$

(28) 式表明：在旋转坐标系中，磁矩似乎只受到有效场 $\mathbf{H}_{eff}$

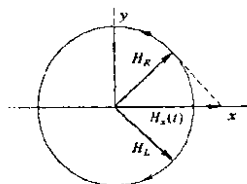


图 3 线性振荡场分解为二个旋转分量

的作用，所以磁矩在一个圆锥体上运动，锥轴方向即为 H_{eff} 方向，而进动频率为 γH_{eff} ，如图 4 所示。

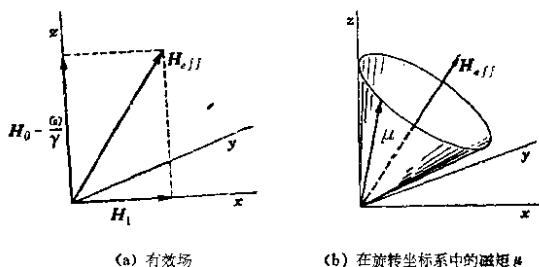


图 4

运动是周期性的，当满足共振条件 $\omega = \gamma H_0$ 时，有效场就简化成 H_1 。开始时磁矩平行于 H_0 ，然后它在垂直于 H_1 的 $y'-z'$ 平面内运动，我们令 t_w 为 H_1 的作用持续时间，则倾倒角 $\alpha = \gamma H_1 t_w$ 。如果我们选择 t_w 使 $\alpha = 180^\circ$ ，则称它为“ 180° 脉冲”，此时磁矩就平行于 $-H_0$ 方向，如果选择 t_w 使 $\alpha = 90^\circ$ ，则它称为“ 90° 脉冲”，这时磁矩就从 z' 方向倒向 y' 方向，图 5 示意地表示了磁矩在实验室坐标系和旋转坐标系中的运动情况。

基于上述考虑，我们就会得出观察磁共振的简单方法，下面将详细讨论它。把样品放在垂直于静场 H_0 的线圈中，则在热平衡时沿 H_0 方向就有过剩磁矩，然后把交变电压加到线圈上，使它产生一个垂直于 H_0 的交变磁场，按照 $\alpha = \gamma H_1 t_w$ 的条件，我们调节持续时间 t_w 使它满足 $\alpha = 90^\circ$ ，则在 90° 脉冲之后，过剩磁矩将垂直于 H_0 。并以角频率 γH_0 进动。进动磁矩在线圈上感应出交变磁通量，交变频率即为自旋进动频率。因此可以用电子学方法检测这个电压。因为自旋与环境之间有相互作用，所以这种进动不能无限期地持续下去，但即使是很短的衰减，衰减函数也会包含有许多进动周期，这种衰减函数称为“自由感应衰

减”。用这种方法研究磁共振现象具有很大的优点：即信号中不包含有产生 H_1 的频率发生器的噪声。

用经典描述给出的那些关系式也可以用量子力学方法推导出来。量子力学方法请参阅Abragam(10)和Slichter(11)两书。

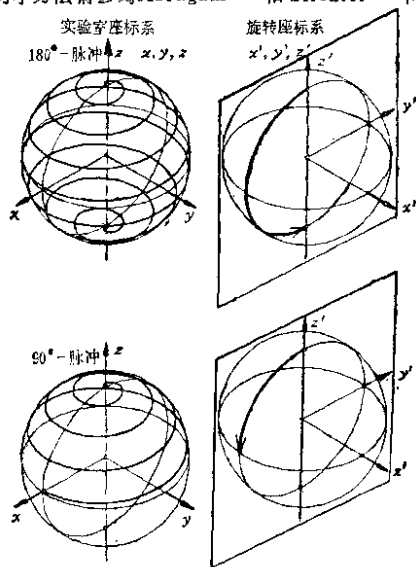


图5 180°脉冲和90°脉冲作用下，磁矩的运动情况

5. Bloch 方程

上节谈到：共振时，磁化矢量绕旋转坐标系 H_1 的方向作进动。因此磁化矢量交替地平行或反平行于静磁场 H_0 的方向。而对于实验室坐标来说，当磁化矢量和 H_0 的相对取向改变时，它

就交变地改变它在磁场中的能量。这种能量的改变只能用自旋体系和环境或热源之间有能量偶合来解释，例如自旋体系能量的减少是因为它把能量传递到热源中去了。因此，若磁场方向的磁化强度为 M_z ，则可合理地假设 M_z 对时间的变化率是一个一级速率方程，即

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (30)$$

M_0 是热平衡时的磁化强度

$$M_0 = \chi_0 H_0 \quad (31)$$

χ_0 是静态核磁化率。把方程式 (17) 和 (30) 结合起来就得到

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} + \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z \quad (32)$$

实验表明，垂直于磁场方向磁化强度的热平衡值应该是零。类似地，我们引进弛豫时间 T_2 ，得到

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z - \frac{M_z}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \end{aligned} \quad (33)$$

应当指出：横向弛豫速率不同于纵向弛豫速率，这是因为横向弛豫没有必要把能量传递到热源中。这可以从下一简单事实得到证明：设想系综的核磁矩都沿着 H_0 方向，则其纵向和横向磁化分量都是零。但如果核磁矩均匀地分布在一个圆锥体上，锥轴和 H_0 方向重合，则其横向磁化分量仍为零，但纵向磁化分量不等于零。

方程式 (32) 和 (33) 称为 Bloch 方程。它是一组联立微分方程组，在实验室坐标系中为：

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma[M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t] - \frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma[M_x H_1 \cos \omega t - M_z H] - \frac{M_y}{T_2} \quad (34)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma[-M_x H_1 \sin \omega t - M_y H_1 \cos \omega t] - \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

同样，如果把微分方程组 (34) 变换到图 6 的 u, v, z 的旋转坐标系就能使方程组得到简化，这一微分方程组消除了高频交变项。坐标变换关系如方程式 (35) 所示

$$\begin{aligned} M_u &= M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t \\ M_v &= -M_x \sin \omega t - M_y \cos \omega t \end{aligned} \quad (35)$$

用 $\gamma H_0 = \omega_0$ $\gamma H_1 = \omega_1$

$$\text{即得 } \frac{dM_u}{dt} = -(\omega_0 - \omega)M_v - \frac{M_u}{T_2}$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_v}{dt} &= \omega_1 M_z + (\omega_0 - \omega)M_u - \frac{M_v}{T_2} \quad (36) \end{aligned}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 M_v - \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

当达到所谓“稳定态”时，下式成立：

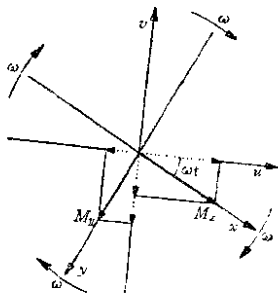


图6 在旋转坐标系 u, v, z 中的磁化强度

$$\frac{dM_u}{dt} = \frac{dM_v}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0$$

这样，微分方程组就变成联立代数方程组，其解如 (37) 式所示。对于所有核磁共振实验，只要在频率固定的条件下磁场慢慢地扫过共振磁场，几乎都能满足这个条件，这就是“连续波实验。”

在稳定态条件下，(36) 式的解为