

脉冲核磁共振与成像

滕一鸣*

北京大学物理学院 学号: 2000011380

(实验日期: 2023 年 5 月 18 日)

本实验使用 EDUMR20-015V-I 型核磁共振成像技术实验仪测量了浓度为 0.5%, 1%, 2% 的 CuSO_4 溶液的共振频率, 使用 IR 序列测量了纵向弛豫时间 T_1 并使用 CPMG 序列通过自旋回波测量了三种样品的横向弛豫时间 T_2 . 实验发现增大 CuSO_4 浓度会使得两个弛豫时间缩短, 推测这是因为增大浓度会加强水中氢原子磁矩与周围物质的相互作用. 同时, 实验利用仪器配备的核磁共振成像软件获得了 0.5% 的 CuSO_4 溶液、浸入有机玻璃三棱柱或六棱柱的 0.5% CuSO_4 溶液的质子密度像, 最后获得了插入装有 0.5% CuSO_4 溶液的 1% 和 2% CuSO_4 溶液的 T_2 加权像, 并发现为获得合适的图像我们必须权衡成像质量、信噪比与成像时间, 这为以后的 MRI 工作提供了指导.

关键词: 核磁共振, 弛豫时间, 核磁共振成像

I. 引言

Stern-Gerlach 实验让微观粒子的磁矩成为了物理学家的关注对象, 而对核磁共振 (Nuclear magnetic resonance, NMR) 的理论预言便发源于 Isidor Rabi 在 1938 年对该实验的理论推广进行的研究. Rabi 在其文章 [1] 中仅考虑了气态样本的 NMR 现象, 液态或固态样本的 NMR 理论则由 Felix Bloch 与 Edward Mills Purcell 在 1946 年提出 [2]. 三人的工作表明, 诸如 ^1H 这样的拥有非平凡磁矩的原子核在磁场中会吸收特定频率的电磁波并发生共振, 并且一个分子中的不同原子拥有不同的共振频率. 这一理论上的洞见为人们研究复杂分子的化学性质与微观结构提供了新的灵感, 最终 Russell H. Varian 在 1947 年提交了商用 NMR 设备的专利, Varian 联合公司则在翌年推出了第一台商用 NMR 测量仪 [2].

二十世纪六十年代, 学界掀起了使用 NMR 技术研究生命活动现象的风潮. 在此过程中, 人们建立了关于各种组织的 NMR 信号弛豫时间的数据库, 这为后来核磁共振成像技术 (Nuclear magnetic resonance imaging, NMRI 或 MRI) 的出现铺平了道路 [3]. 后来, Paul Lauterbur 在前人发展的生物 NMR 信号测量技术的基础上创造性地引入了磁场梯度对空间信息进行编码并成功获得了人类历史上第一幅 MRI 图像. 此后, 这一技术便得到了迅猛发展并在医学中得到了广泛应用.

如今, NMR 信号谱在材料、化学等领域已占有核心地位, MRI 更是医学诊断不可缺少的强力工具. 因而, 能够具体学习其操作技术对身处现代社会的我们而言本身就饶有趣味. 同时, NMR 的底层原理仍是基本的量子力学, 进行相关的实验亦可化抽象的理论为具体的现实并反过来加深我们对理论的理解. 本实验便通过对浓度为 0.5%, 1%, 2% 的 CuSO_4 溶液的共振频率和横向、纵向弛豫时间的测量让我们熟悉了 NMR 的基本原理与实验技术, 通过对诸样品的成像让我们初步接触了 NMRI 的实际操作方法.

II. 理论原理

A. 核磁共振

实验表明, 自旋为 \vec{S} 的原子核拥有与之正比的核磁矩 $\vec{\mu} \equiv \gamma \vec{S}$, 其中 γ 为旋磁比. 而将该原子核置于外磁场 \vec{B}_0 中时, \vec{S} 的本征态 $|m\rangle$ 将会获得能量变化 $E = -\gamma m \hbar B_0$. 进而, 原先两个能量简并但

* tengyiming@stu.pku.edu.cn; (86)13287560665

磁量子数相差 1 的两个态 ($|+\rangle$ 与 $|-\rangle$) 在磁场中将会产生能量裂距

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (1)$$

我们可以将这两个劈裂的能级视为一个二能级系统并记 $\omega_0 = \Delta E/\hbar = \gamma B_0$. 如果我们此时施加方向垂直于 \vec{B}_0 的以角速度 ω 旋转的磁场 \vec{B}_1 并记

$$\omega_1 = \gamma B_1, \quad \Delta\omega = \omega - \omega_0 \quad (2)$$

那么这一二能级系统的 Schrödinger 方程表明从 $t = 0$ 时的初态 $|+\rangle$ 出发, 在 t 时刻跃迁到态 $|-\rangle$ 的概率满足 Rabi 公式 [4]

$$P_{+\rightarrow-}(t) = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + \Delta\omega^2} \sin^2\left(\sqrt{\omega_1^2 + (\Delta\omega)^2} \frac{t}{2}\right) \quad (3)$$

可以看到, 如果磁场旋转的频率等于原磁矩在 \vec{B}_0 场中的 Larmor 频率, 那么跃迁概率随时间变化的幅度最大, 此时便发生了共振跃迁.

B. 弛豫时间及其测量

核磁共振实验所直接依赖的磁矩并非单个核磁矩, 而是外磁场 \vec{B}_0 将材料中的原本取向杂乱的核磁矩捋顺后形成的宏观磁矩 \vec{M} . 记 \vec{B}_0 的方向为 z 方向, 诱导核磁共振的横向磁场 \vec{B}_1 的存在会使得 \vec{M} 由原平衡态 $(0, 0, M_0)$ 变为存在 \vec{B}_1 时的平衡态 (M_x, M_y, M_z) . 撤去 \vec{B}_1 后, (M_x^0, M_y^0, M_z^0) 属于非平衡态并且会经历恢复到 $(0, 0, M_0)$ 的弛豫过程. [5] 指出, x, y 分量的弛豫过程 (横向弛豫过程) 主要由自旋磁矩间的相互作用诱导, 其拥有特征时间 T_2 并满足

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}^0 e^{-t/T_2} \quad (4)$$

z 分量的弛豫过程 (纵向弛豫过程) 主要由自旋磁矩与周围微观结构的相互作用诱导, 其特征时间为 T_1 并满足

$$M_z(t) = M_0 + (M_z^0 - M_0) e^{-t/T_1} \quad (5)$$

仪器中探测线圈方位的设置使得仅有横向磁矩 $M_{x,y}$ 变化产生的射频信号能够为实验所探测. 因而, 为了测量横向弛豫时间 T_2 , 我们需要先施加持续时间 Δt_2 的 $\pi/2$ 磁场使得 \vec{M} 倒向 $x-y$ 平面. 理论上我们可以直接测量此后 $M_{x,y}$ 变化产生的电磁信号 (自由感应衰减信号, FID) 并利用该信号拟合式 (4) 式以获得 T_2 , 但是实验使用的 \vec{B}_0 并非完全均匀会使得按 FID 信号测量的 T_2 拥有较大误差. 因而在实验中选择使用 CPMG 序列通过自旋回波法测量 T_2 . 该方法的原理在 [5] 中已有较好阐释, 此处不再详述. 总之, 我们在自旋回波法中会改变施加 $\pi/2$ 脉冲和 π 脉冲的时间间隔 $\tau/2$ 并记录自旋回波的峰值 $A_2(\tau)$, 此后我们使用

$$A_2(\tau) = A_2^0 e^{-\tau/T_2} \quad (6)$$

拟合自旋回波法的数据点即可得到横向弛豫时间 T_2 .

我们没有办法使用探测线圈直接探测 M_z 的弛豫过程产生的信号, 但是我们总可以使用 IR 脉冲序列先通过 π 脉冲的作用将 \vec{M} 变成 $(0, 0, -M_0)$ 并在之后某一时刻 τ 处通过 $\pi/2$ 脉冲的作用将该时刻的 $M_z(\tau)$ 转到 $x-y$ 平面上并测量此后获得的 FID 信号的峰值 $A_1(\tau)$. 该 $A_1(\tau)$ 便正比于 $M_z(\tau)$, 进而我们使用

$$A_1(\tau) = a + b e^{-\tau/T_1} \quad (7)$$

拟合实验数据点即得到纵向弛豫时间 T_1 .

C. 核磁共振成像

核磁共振成像的基本想法是通过某种方式使得被测量对象的核磁共振信号编码发出该信号的点所在空间位置, 进而我们可以通过分析该信号而获得与核密度空间分布有关的信息. 本实验采用的成像方案是 Fourier 成像 [6]. 首先我们会通过 z 方向梯度磁场 G_z 以及 $\pi/2$ 软脉冲的作用激发一定厚度的样品层, 之后施加持续时间为 t_1 的 y 方向梯度磁场 G_y . 在 t_1 持续时间内, FID 信号自然发展, 而 t_1 结束后关闭 G_y 而马上打开 G_x 并持续时间 t_2 , 在此时间段内于 M 点处探测 FID 信号. 为了获得一个关于二维平面的信息, 我们需要保持 t_2 以及 G_x, G_y 不变而重复 N 次实验, 第一次实验 $t_1 = 0$, 此后每次实验的 t_1 都增加一个固定步长. 最终我们便可获得时域的二元函数 $S(t_1, t_2)$. 将此函数进行 Fourier 变换到频率空间可得到 $\tilde{S}(\omega_1, \omega_2) = \tilde{S}(\gamma y G_y, \gamma x G_x)$, 进而一个频率分量的强度便直接对应于坐标 (x, y) 处发射的信号强度, 进而正比于该处的核密度 (或按 T_2 加权的核密度):

$$\tilde{S}(\gamma y G_y, \gamma x G_x) \sim \rho(x, y)(1 - e^{-t_{1,2}/T_1})e^{-t_{1,2}/T_2} \quad (8)$$

进而我们可以通过改变 t_1, t_2 的大小来选择成核密度像、 T_1 加权像还是 T_2 加权像. 不过我们在实验中获得 T_2 加权像的方式要更加直接: 同时对两个 T_2 不同的物体成像, 不同区域成像的不同便表现了 T_2 加权的效果.

III. 实验设备

实验使用的是苏州纽迈分析仪器股份有限公司生产的 EDUMR20-015V-I 型核磁共振成像技术实验仪, 其内部由永磁铁提供约为 0.5 T 的外磁场 \vec{B}_0 . 实验使用的核磁共振信号主要来自不同浓度 CuSO_4 溶液中水分子上 ^1H 的质子磁共振, 改变 CuSO_4 的浓度便相当于改变了质子磁矩与周围磁矩及微观结构的相互作用, 进而会改变 T_1 与 T_2 的值.

IV. 实验结果与分析

A. 弛豫时间的测量

由于核磁共振频率对于温度极其敏感, 因而仪器开机后应预热 90 分钟以稳定样品腔温度. 预热完成后, 我们以 0.5% 的 CuSO_4 溶液为参考样品, 按照仪器使用手册的指导将诸放大器参数取为

$$\text{PRG} = 1, \quad \text{RG1} = 20.0 \text{ dB}, \quad \text{DRG1} = 3$$

此后的实验均保持这些参数不变.

1. 0.5% CuSO_4 溶液

对于该样本, 仪器确定的核磁共振频率 ν 、 $\pi/2$ 脉冲时间 P_1 以及 π 脉冲时间 P_2 为

$$\nu = 21.9750613 \text{ MHz}, \quad P_1 = 19 \mu\text{s}, \quad P_2 = 38 \mu\text{s}$$

由于数据量较大, 我们将不在此列出原始数据而直接分别于 图 1 与 图 2 中绘制出 IR 序列与 CPMG 序列给出的数据点. 对纵向弛豫过程的拟合结果为

$$A_1(\tau) = 4115.22 - 8192.37e^{-0.0164424\tau}$$

对横向弛豫过程的拟合结果为

$$A_2(\tau) = 4442.99e^{-0.0180659\tau}$$

进而我们得到

$$T_1 = 60.8183 \text{ ms}, \quad T_2 = 55.3528 \text{ ms}$$

可以看到我们的确有 $T_2 < T_1$.

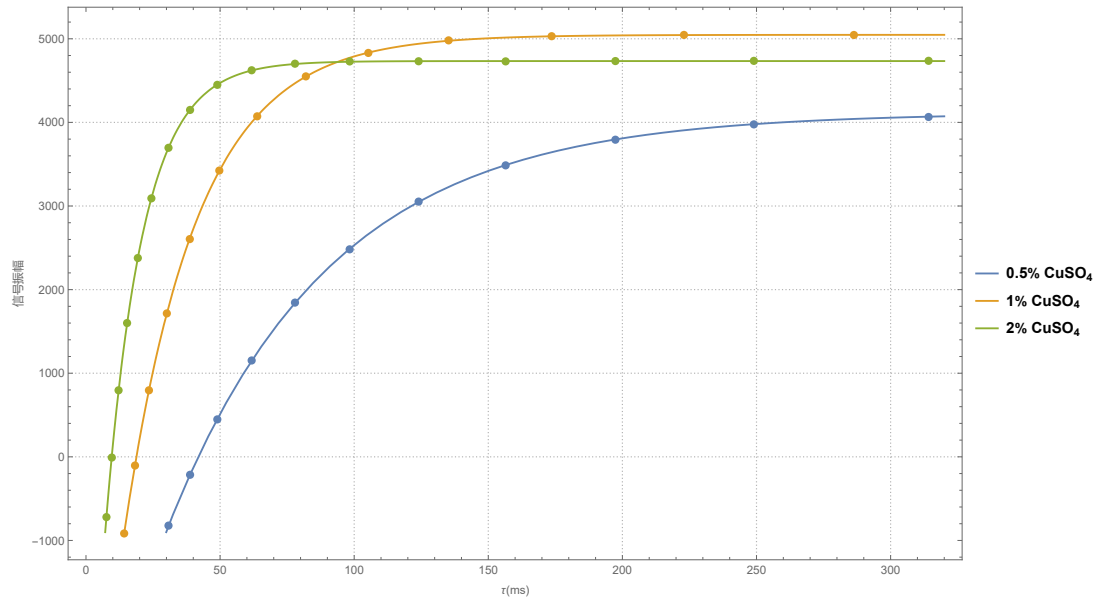


图 1: 使用 IR 序列测量得到的纵向弛豫过程数据点与拟合曲线.

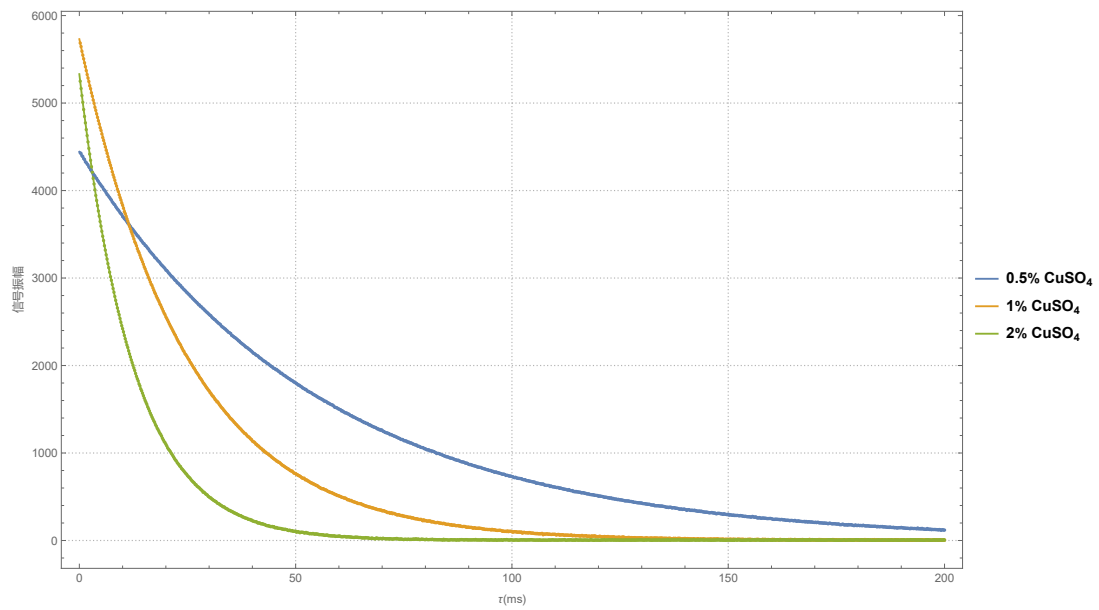


图 2: 使用 CPMG 序列测量得到的横向弛豫过程数据点与拟合曲线.

2. 1% CuSO₄ 溶液

仪器确定的核磁共振频率 ν 、 $\pi/2$ 脉冲时间 P_1 以及 π 脉冲时间 P_2 为

$$\nu = 21.9744754 \text{ MHz}, \quad P_1 = 21 \mu\text{s}, \quad P_2 = 39.04 \mu\text{s}$$

拟合 $A_1(\tau)$ 与 $A_2(\tau)$ 使用的数据点与拟合曲线分别见 图 1 与 图 2, 拟合结果为

$$A_1(\tau) = 5047.28 - 10045.2e^{-0.036617\tau}$$

$$A_2(\tau) = 5730.28e^{-0.040333\tau}$$

进而

$$T_1 = 27.3097 \text{ ms}, \quad T_2 = 24.7936 \text{ ms}$$

3. 2% CuSO₄ 溶液

仪器确定的核磁共振频率 ν 、 $\pi/2$ 脉冲时间 P_1 以及 π 脉冲时间 P_2 为

$$\nu = 21.9743777 \text{ MHz}, \quad P_1 = 20 \mu\text{s}, \quad P_2 = 38 \mu\text{s}$$

拟合 $A_1(\tau)$ 与 $A_2(\tau)$ 使用的数据点与拟合曲线分别见 图 1 与 图 2, 拟合结果为

$$A_1(\tau) = 733.57 - 9418.04e^{-0.0716916\tau}$$

$$A_2(\tau) = 5330.64e^{-0.0789544\tau}$$

进而

$$T_1 = 13.9486 \text{ ms}, \quad T_2 = 12.6655 \text{ ms}$$

可以看到, 随着 CuSO₄ 浓度的增大, NMR 频率会降低, 这体现了周围化学环境对氢原子核能级在磁场中的劈裂的影响, 即化学位移. 同时, 增大 CuSO₄ 浓度会加强磁矩与周围磁矩及微观结构的相互作用, 这会使得弛豫过程加快, 进而实验测得的纵向、横向弛豫时间均随 CuSO₄ 浓度的增大而减小.

B. MRI

按照仪器生产商提供的核磁共振成像软件与操作说明, 我们获得了 图 3 中的四幅图片.

图 3a 的成像对象是浸入 0.5% CuSO₄ 溶液的有机玻璃三棱柱, 成像层厚 5 mm 并对四幅原始图像进行了累加以获得较好的信噪比. 图 3b 的成像对象是浸入 0.5% CuSO₄ 溶液的有机玻璃六棱柱, 成像参数与 图 3a 一致. 可以看到, 有机玻璃样品在图像中表现为一片阴影, 这是因为其中的氢原子被有机物的碳骨架高度束缚而使得弛豫时间非常地短, 根据 式 (8) 便可看出其加权的核密度会受到指数水平的压低, 在 MRI 图像里便表现出一片阴影.

图 3c 的成像对象为浸入 1% CuSO₄ 溶液的装有 0.5% CuSO₄ 溶液的试管, 成像层厚 5 mm. 由于 1% CuSO₄ 溶液的 NMR 弛豫时间较短, 根据 式 (8) 可知其信号较弱, 故我们对八幅原始图像进行了累加以得到非平凡的 1% CuSO₄ 溶液区域像. 图 3c 中的黑色圆环对应装有 0.5% CuSO₄ 溶液的试管壁, 其呈现为阴影的原因为硅酸盐中几乎没有氢原子, 因而其几乎不会发出成像使用的 NMR 信号. 可以看到, 图中 0.5% CuSO₄ 溶液区域比 1% CuSO₄ 溶液区域要亮, 这是因为 CuSO₄ 浓度越低, 弛豫时间越大, 进而 式 (8) 表明样品的 T_2 加权核密度越大.

图 3c 中 0.5% CuSO_4 溶液区域还存在一个反常的亮斑, 这是我们选取的成像层略厚造成的伪影. 因而, 在获取图 3d 对应的浸入 2% CuSO_4 溶液的装有 0.5% CuSO_4 溶液的试管像时我们将成像层厚度改为 3 mm. 减小成像层厚度本身便会使成像信号减弱, 2% CuSO_4 溶液较短的弛豫时间更使得信号强度雪上加霜. 为了得到较好的信噪比, 在获得图 3d 时我们对 20 幅图像进行了累加. 尽管如此, 2% CuSO_4 溶液区域仍有比较多的噪音, 但我们现在可以更明显地看到不同浓度 CuSO_4 溶液区域的像的明暗对比, 这更加突出地体现了 T_2 加权的影响.

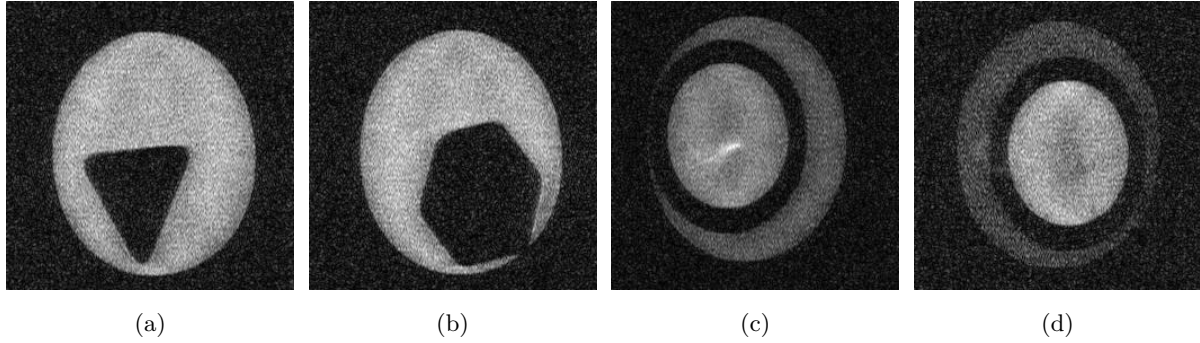


图 3: 实验获得的四幅 MRI 图像. 图 3a 样品为浸入 0.5% CuSO_4 溶液的有机玻璃三棱柱, 图 3b 样品为浸入 0.5% CuSO_4 溶液的有机玻璃六棱柱, 图 3c 样品为浸入 1% CuSO_4 溶液的装有 0.5% CuSO_4 溶液的试管, 图 3d 样品为浸入 2% CuSO_4 溶液的装有 0.5% CuSO_4 溶液的试管.

V. 结论

实验测量了浓度为 0.5%, 1% 以及 2% 的 CuSO_4 溶液的共振频率, 发现随着 CuSO_4 浓度的增大, NMR 频率减小, 这体现了化学位移效应. 同时实验测量了这三个样品的纵向与横向弛豫时间, 发现随着 CuSO_4 浓度的增大, T_1 与 T_2 均减小, 这表明 CuSO_4 的存在会加强磁矩-磁矩相互作用与磁矩和周围微观结构间的相互作用而加速弛豫过程. 最终, 实验获得了四个样品的 MRI 图像并发现我们在成像过程中必须作出一定的权衡: 为了获得良好的信噪比, 我们要么增大成像区域厚度, 要么增大累加图像的数目; 但是成像区域厚度过大会为结果带来伪影, 增大累加图像的数目则会大大增加获得图像所需的时间. 我们必须根据具体需求与样品特性来对成像参数进行选择.

-
- [1] I. I. Rabi, J. R. Zacharias, S. Millman, and P. Kusch. A new method of measuring nuclear magnetic moment. *Phys. Rev.*, 53:318–318, Feb 1938.
 - [2] Wikipedia contributors. Nuclear magnetic resonance — Wikipedia, the free encyclopedia. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Nuclear_magnetic_resonance&oldid=1152862177, 2023. [Online; accessed 18-May-2023].
 - [3] Wikipedia contributors. History of magnetic resonance imaging — Wikipedia, the free encyclopedia. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=History_of_magnetic_resonance_imaging&oldid=1153242420, 2023. [Online; accessed 18-May-2023].
 - [4] C.Cohen-Tannoudji, B.Diu, and F.Laloë. 量子力学, volume 1. 高等教育出版社, 2014.
 - [5] 吴思诚 and 荀坤. 近代物理实验. 高等教育出版社, 4 edition, 2015.
 - [6] 熊国欣 and 李立本. 核磁共振成像原理. 科学出版社, 2007.

附录 A: 思考题

1. 装着样品的圆形试管的一维剖面图应该是什么样子的曲线?

该一维剖面图对应的曲线应该相当于平面上一个密度均匀的圆盘向 x 轴投影出的一维线密度分布. 记圆形试管半径为 R , 那么投影出的曲线 $f(x)$ 应该形如

$$f(x) \sim \sqrt{R^2 - x^2}$$

2. 实空间图像的空间分辨率由什么因素决定?

根据我们在 [小节 IV B](#) 的讨论可以推知, 实空间图像的空间分辨率应该与以下因素有关:

- 选择的成像层厚度. 成像层厚度越小, 于该方向上所能达到的最大空间分辨率越高.
- 在一个成像层的 x, y 方向上选择的采样点数. 采样点数越多, 于该平面上所可能达到的空间分辨率越高.
- 仪器施加的均匀磁场的强度. 磁场越强, NMR 信号越大, 越能探测 (加权) 核密度的微小变化, 进而提高空间分辨率.
- 射频探测器的灵敏度. 灵敏度越高, 仪器越有可能探测到 (加权) 核密度的微小变化, 进而空间分辨率越高.

3. 如何实现被 T_2 加权的核密度 $\rho(x, y, T_2)$?

根据 [式 \(8\)](#) 可以看出, 我们可以选择 t_1, t_2 与样本的 T_2 同量级, 那么此时不同区域 T_2 的对比将会对最终成像结果带来显著影响, 进而便实现了 T_2 加权像.