

## NMR

# 通过反转恢复实验测定弛豫特性

### Innovation with Integrity

NMR实验通常由射频脉冲施加期及其之后的NMR信号记录期组成。通常，实验会连续执行几个这样的序列——例如：通过平均法来增加信噪比。重点在于，要等上一个脉冲产生的射频信号衰减，才能施加新的脉冲。

给定样品的弛豫速率决定了可以实现的最大重复率，这个最大重复率可用于获取一系列的扫描。较大的弛豫速率使得高重复率成为可能，从而增加了给定时间内的扫描次数，进而提高了信噪比。

另一个示例是定量NMR (qNMR)，它依赖于充分的弛豫。由于大多数qNMR谱是通过多次扫描得到的，因此需要足够的弛豫时间，来确保获得准确的信号和积分。

### 弛豫时间常数T1

当一个NMR样品被置于NMR磁体中时，样品中会产生平衡磁化。这个过程由一个特定的时间常数T1控制，T1也被称为纵向弛豫时间或自旋-晶格弛豫。

当平衡磁化受到射频脉冲的扰动时，系统随后回到初始状态，接着同样的弛豫机制将再次应用。

对于液态NMR，弛豫时间常数T1大概在秒级别，并且取决于样品的具体特性，例如：

- 样品黏度
- 溶剂
- 偶极相互作用
- 样品温度

## 反转恢复实验

反转恢复实验是一种双脉冲NMR实验,通常用于测量弛豫时间常数 $T_1$ 。

该实验包括一个 $180^\circ$ 脉冲、一个弛豫延迟时间 $t$ 和一个 $90^\circ$ 读出脉冲(如图1所示)。

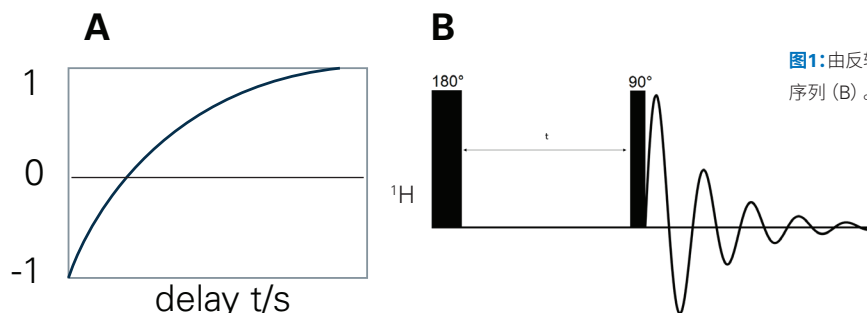


图1: 由反转恢复实验获得的幅度 (A) 和反转恢复实验的脉冲序列 (B)。

实验通常会记录为一系列多次扫描,每次扫描的弛豫延迟时间 $t$ 会有所变化:从较短的延迟开始,逐渐增加到较长的延迟。一个典型的反转恢复实验将得到以下结果(基本物理原理将在下文作更为详细的解释):

- 第一次扫描时,选择一个较短的弛豫延迟时间 $t$ ,从而产生负信号(见图1A)。
- 随着弛豫延迟时间的增加,信号逐渐消失。当弛豫延迟时间等于弛豫时间常数 $T_1$ 时,信号消失。
- 随着弛豫延迟时间的继续增加,信号变成正值。

因此,弛豫时间常数 $T_1$ 可以很容易地通过反转恢复实验的零交叉点来确定。

## 实验期间磁化的变化

反转恢复实验的振幅行为可以通过执行脉冲序列时磁化变化来解释。在三维空间内(具有 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 坐标),布洛赫方程描述了自旋动态过程,并介绍了射频脉冲与平衡磁化的相互作用,以及磁化随时间的演变。这种相互作用的结果可以通过磁化和射频脉冲之间矢量积来表示,并可以用“右手法则”简单说明。反转恢复实验的三个阶段如下:

### 1) 产生非平衡态

为了研究弛豫行为,我们通过施加一个 $180^\circ$   $x$ 脉冲(具有 $x$ 相位的射频脉冲),来创建非平衡态。根据右手法则,拇指指向旋转轴。对于 $x$ 脉冲,旋转轴是 $x$ 轴。右手的剩下4个手指现在都指向同一方向,也就是磁化的旋转方向。 $180^\circ$ 脉冲将磁化从 $z$ 经过 $-y$ 移动到 $-z$ (见图2)。请注意,不论脉冲相位如何,磁化都会达到这个最终状态( $-z$ )。

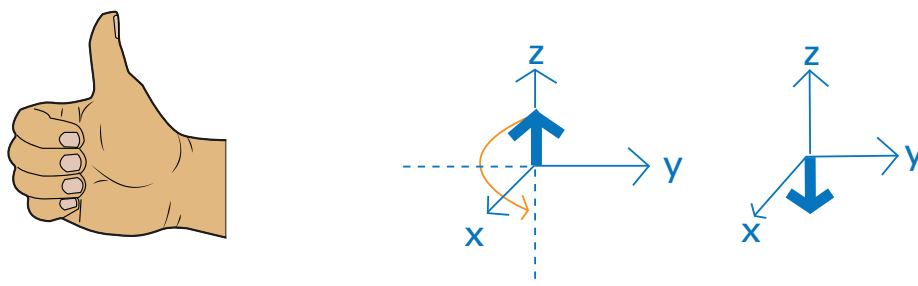


图2: 右手法则及磁化从 $z$ 到 $-z$ 的旋转

## 2) 弛豫延迟

在弛豫延迟期间,  $-z$  的磁化逐渐衰减。随着衰减的进行, 沿  $-z$  的磁化强度减少, 沿  $+z$  的平衡磁化强度增加 (见图3)。

实验会重复多次, 同时逐步增加延迟时间, 用来对变化曲线进行采样。

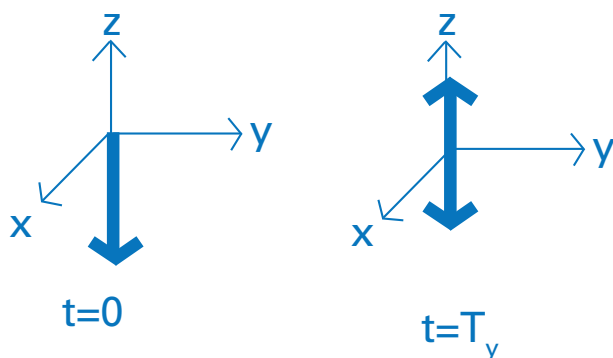


图3:  $180^\circ$  脉冲之后, 磁化位于  $-z$ 。在弛豫延迟期间, 它弛豫到  $z$ 。

## 3) 读出脉冲

读出脉冲是一个  $90^\circ$  的  $x$  脉冲。根据右手法则, 拇指指向旋转轴 (依然是  $x$  轴)。剩下4个手指指向旋转方向。 $90^\circ$  脉冲会执行以下操作:

- 1) 将依然位于  $-z$  的磁化从  $-z$  移动到  $y$
- 2) 将位于  $+z$  的纵向磁化从  $+z$  移动到  $-y$ 。

我们可以检测到  $xy$  平面上的磁化。根据定义可知, 位于  $-y$  的磁化会产生一个正NMR信号。在脉冲序列结束时, 我们可区分以下情况:

- 1) 如果弛豫延迟时间较短 (例如:  $t = 0$ ), 整个磁化被转移到  $y$ , 这会产生最大强度的负信号 (见图4A)。
- 2) 如果弛豫延迟时间等于  $T_1$  常数, 那么  $y$  和  $-y$  磁化强度大小相等, 互相抵消, 导致没有可检测的信号 (见图4B)。
- 3) 如果弛豫延迟时间较长  $> T_1$ , 那么  $y$  和  $-y$  磁化强度之和为负, 导致NMR信号为正 (见图4C)。

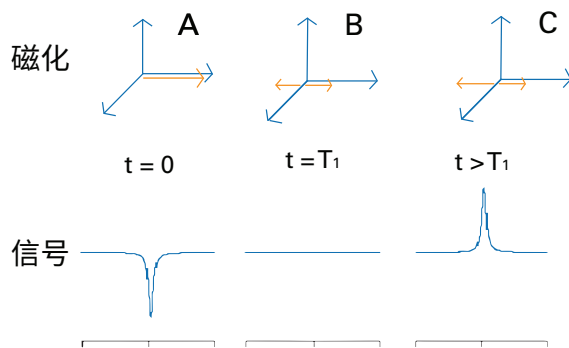


图4: 弛豫延迟  $< T_1$  时, 获得负信号幅度 (A); 弛豫延迟为  $T_1$  时, 获得0信号 (B); 弛豫延迟  $> T_1$  时, 获得正信号幅度 (C)。

## 使用AvanceCore测定T1

弛豫常数T1可以通过使用PROTON T1参数集来测定：

- 使用PROTON T1参数集创建一个新实验。
- 在TopSpin命令行输入“getprosol”，来设置脉冲参数。

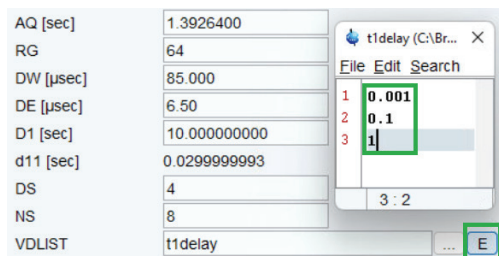


图5：在TopSpin软件中使用可变延迟列表（VDLIST）来设置弛豫延迟时间。

- 在采集参数选项卡中设定一组弛豫延迟时间。点击VDLIST旁边的“编辑”，输入一组弛豫延迟时间。在图5的示例中，VDLIST中被输入了三组不同的弛豫延迟时间（0.001秒、0.1秒和1秒）。
- 我们继续以上述为例，它将在一个伪2D实验中记录三个T1实验。因此，间接维度上的增量数被设为三个（TD(F1)）。
- 通过在TopSpin命令行输入“xf2”，我们便可沿着伪2D谱进行傅立叶变换。

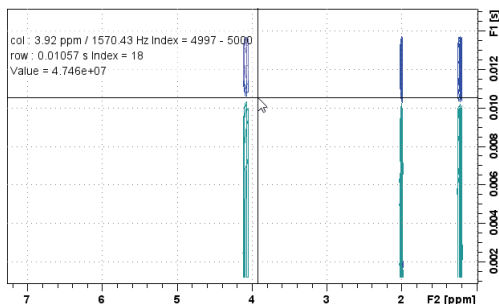


图6：伪2D实验，用于测定在CDCl<sub>3</sub>中乙酸乙酯上记录的T1弛豫时间常数。零交叉点是在第18个增量处获得的，相当于三秒的T1时间。

图6展示的T1实验总共记录了22个不同的弛豫延迟时间，这意味着VDLIST中有相应的、更多的条目，间接维度上也有相应的、更多的增量。这个数据是对含10% (v/v) 乙酸乙酯的CDCl<sub>3</sub>溶液样品进行记录得到的。经过傅立叶变换后，在第18个增量处出现了零交叉点。根据VDLIST，第18个增量对应三秒的弛豫延迟时间。因此，乙酸乙酯的T1时间常数为三秒。



布鲁克磁共振微信公众号

### ● 布鲁克（北京）科技有限公司

网址: [www.bruker.com](http://www.bruker.com)  
E-mail: [sales.bbico.cn@bruker.com](mailto:sales.bbico.cn@bruker.com)  
布鲁克应用技术咨询:  
400-898-5858  
布鲁克售后技术支持:  
400-898-1088

布鲁克（北京）科技有限公司  
北京市海淀区西小口路66号  
中关村东升科技园B-6号楼C座8层  
邮编: 100192  
电话: (010) 58333000  
传真: (010) 58333299

上海办公室  
上海市闵行区合川路  
2570号1号楼9楼  
邮编: 200233  
电话: (021) 51720800  
传真: (021) 51720810

广州办公室  
广州市海珠区新港东路  
618号南丰汇6楼A12单元  
电话: (020) 22365885/  
(020) 22365886