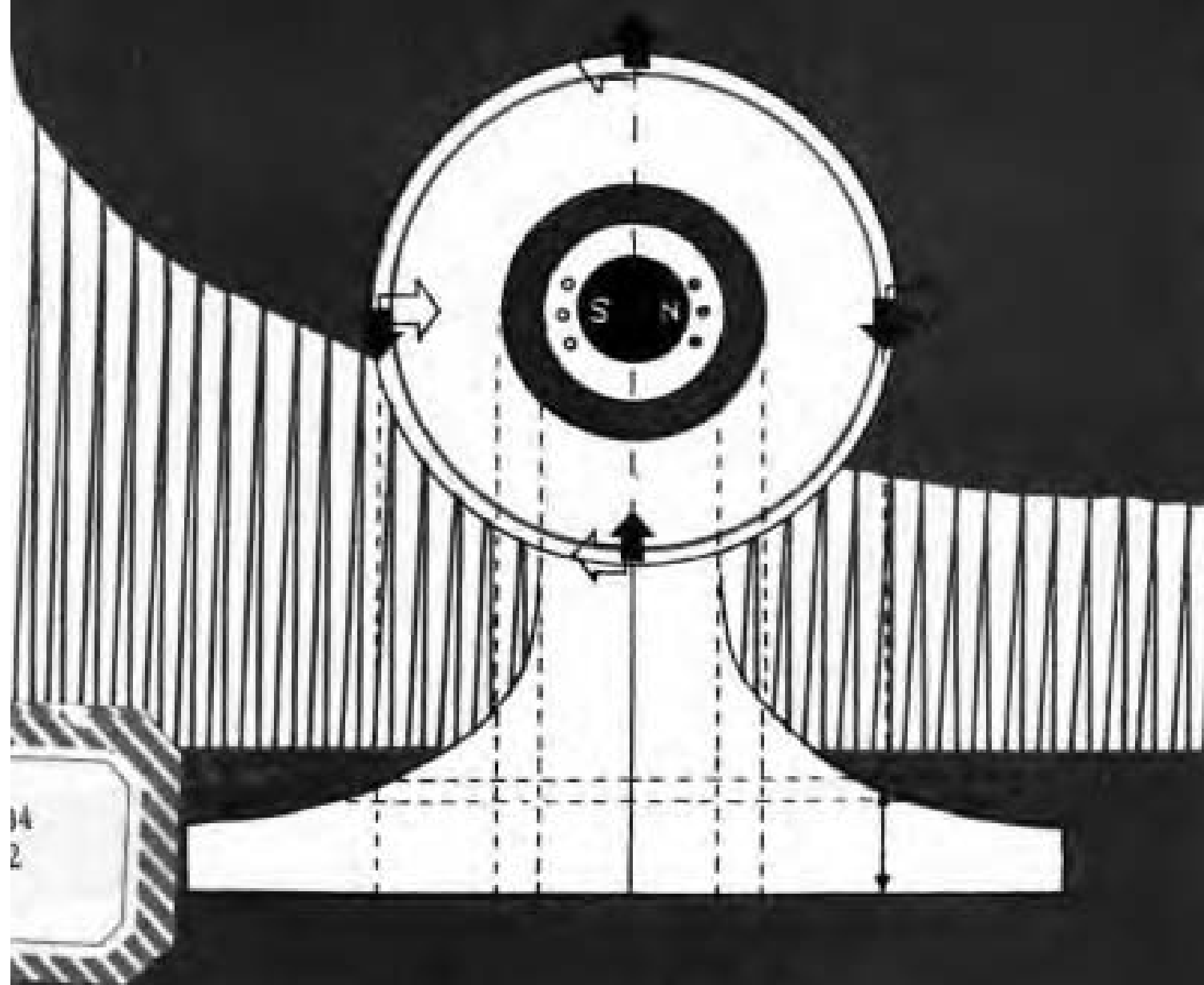




普通高等教育地质矿产类规划教材

核磁共振地球物理仪器原理

陈文升 编著




14
2

地质出版社

核磁共振波谱仪

核磁共振磁力仪

核磁共振测井仪

ISBN 7-116-01084-X/P·9 

定 价： 1.90

普通高等教育地质矿产类规划教材

核磁共振地球物理仪器原理

陈文升 编著

地 质 出 版 社

(京)新登字 085 号

内 容 提 要

本书系统地介绍了核磁共振地球物理仪器的原理。全书共分六章：第一章介绍原子核的特性；第二章讲述核磁共振原理；第三章讨论各种核磁共振实验方式；第四章概述几种核磁共振波谱仪：连续波扫场核磁共振波谱仪、自旋回波核磁共振波谱仪、脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪；第五章概述几种核磁共振磁力仪：质子磁力仪、电子核磁共振磁力仪、光泵核磁共振磁力仪；第六章概述几种核磁共振测井仪：布朗核磁共振测井仪、斯仑贝谢核磁共振测井仪、斯里契特核磁共振测井仪、阿拉莫斯核磁共振测井仪、自旋回波核磁共振测井仪、核磁共振成像测井仪等。

本书可供有关地球物理、矿物物理、油矿地球物理测井等专业的大学生、研究生作为教材。

普通高等教育地质矿产类规划教材

核磁共振地球物理仪器原理

陈文升 编著

责任编辑：袁 方

地质出版社出版

(北京和平里)

北京地质印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所发行

开本：850×1168¹/₃₂ 印张：3.25 字数：135000
1992年7月北京第一版·1992年7月北京第一次印刷
印数：1—550册 定价：1.90元
ISBN 7-116-01084-X/P·914

前 言

1946年帕塞尔 (E. M. Purcell) 和布洛赫 (F. Bloch) 同时发现在物质中的核磁共振 (NMR) 现象。

利用核磁共振制成波谱仪可以研究矿物的晶体结构、矿物中水的类型和行为。1955年开始研究的第一批矿物是长石、粘土、硼酸盐等。在石油分析中可对样品作定性定量分析, 测量其粘度、含水量、含油量等。

利用核磁共振制成磁力仪可以测量微弱的地磁场和它的变化, 供地面、海洋和航空磁法勘探及供地磁台对地磁场观测, 也可用于地震预报。

利用核磁共振制成测井仪可以直接划分石油储集层, 获得石油自由流体指数、地层孔隙度、渗透率、含油饱和度等数据, 确定地下可采石油储量。核磁测井方法最大的特点是不受岩石骨架成分的影响, 也不破坏动态平衡和孔隙结构, 解释直观, 没有多解性。核磁测井与其他地球物理测井结合可以定性定量地解决复杂的地质问题。

核磁共振在地球科学中的应用正在扩大和普及。因此有必要对核磁共振基本理论及其在地球科学中的应用进行系统的学习和研究。但是由于核磁共振理论比较抽象复杂, 因此在一般教材中讲述矿物核磁共振波谱仪、核磁共振磁力仪和核磁共振测井仪时都过于简略, 给了解这些仪器的原理带来较大的困难。考虑到这个情况, 作者把几年来给研究生讲授的核磁共振地球物理仪器讲义修改补充出版。

全书分三部分。第一部分是核磁共振基本原理, 第二部分是核磁共振实验方式, 第三部分是核磁共振仪器原理。

本书可作为应用地球物理及仪器专业大学生和研究生的教

材，亦可供对核磁共振地球物理仪器、矿物物理仪器有兴趣的读者参考。

限于作者水平，书中难免有不足和错误之处，恳请读者指正。

陈文升

1992.1.

目 录

第一章 原子核的特性	1
§ 1.1 原子核的质量和电荷	1
§ 1.2 原子核的动量矩	3
§ 1.3 原子核的磁矩	5
§ 1.4 原子核的能级	9
第二章 核磁共振原理	13
§ 2.1 稳定磁场的作用	13
§ 2.2 自旋-晶格弛豫.....	17
§ 2.3 射频磁场的作用	20
§ 2.4 自旋-自旋弛豫.....	24
§ 2.5 布洛赫方程	27
§ 2.6 旋转坐标系中的布洛赫方程	29
第三章 核磁共振实验方式	34
§ 3.1 连续波方式	34
§ 3.2 脉冲波方式	44
§ 3.3 自旋回波方式	48
§ 3.4 预极化方式	50
§ 3.5 双共振方式	53
§ 3.6 成像方式	68
第四章 核磁共振波谱仪	73
§ 4.1 连续波扫场核磁共振仪	73
§ 4.2 自旋回波核磁共振仪	77
§ 4.3 脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪	91
§ 4.4 核磁共振成像岩心仪	98
第五章 核磁共振磁力仪	100

§ 5.1	质子磁力仪	100
§ 5.2	电子核磁共振磁力仪	107
§ 5.3	光泵核磁共振磁力仪	110
第六章	核磁共振测井仪	114
§ 6.1	布朗核磁共振测井仪	115
§ 6.2	斯仑贝谢核磁共振测井仪	123
§ 6.3	斯里契特核磁共振测井仪	134
§ 6.4	阿拉莫斯核磁共振测井仪	146
§ 6.5	自旋回波核磁共振测井仪	154
§ 6.6	核磁共振成像测井仪	155
参考文献	161

第一章 原子核的特性

原子核具有一定的特性，核磁共振现象就是这些特性的表现。

我们用质量数、质子数、动量矩、磁矩和能级等概念描述原子核的特性。

§ 1.1 原子核的质量和电荷

原子核最基本的特性是它的质量和电荷，故用质量数和电荷数描述原子核。

一、原子核的组成

原子核是由质子和中子组成的。质子和中子统称为核子。各种不同的原子核具有不同数目的质子和中子。

质子和中子都具有质量。质子的质量

$$m_p = (1.672\ 623\ 1 \pm 0.000\ 001\ 0) \times 10^{-27} \text{kg}$$

中子的质量

$$m_n = (1.674\ 928\ 6 \pm 0.000\ 001\ 0) \times 10^{-27} \text{kg}$$

可见质子和中子的质量基本相等。

质子带有正电荷，一个质子的电荷称为元电荷

$$e = (1.602\ 177\ 33 \pm 0.000\ 000\ 49) \times 10^{-19} \text{C}$$

电子的电荷为 $-e$ 。

中子不带电荷，是中性的。

二、原子核的质量

原子核的质量决定于核中质子数目和中子数目之和。原子核中质子数用 Z 表示，它等于元素周期表中的原子序数。原子核中中子数用 N 表示，一般情况 $N \geq Z$ 。原子核的质量用质量数 A 表

示, 即 $A = Z + N$ 。

原子核是具有一定质量的物体, 故它有一定的大小和形状。对于大多数的原子核可以近似看成球形, 只有几个例外, 多出现在稀土族区间 (周期表中的过渡周期, $Z = 51$ 至 71), 在这个区间内原子核的形状是椭球, 长轴与短轴之差约为百分之二十或更小些。

实验表明原子核的半径 R 与质量数 A 有如下关系

$$R = r_0 A^{1/3} \quad (1.1.1)$$

式中 r_0 是常数, 精密测定为 $1.20 \times 10^{-15} \text{m}$ 。

由原子核的质量和体积可以计算它的密度。设原子核质量 M , 体积 V , 原子核密度

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{M}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{M}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 A} = \frac{3}{4\pi r_0^3} \frac{A}{M} = \frac{3}{4\pi r_0^3} N_A \quad (1.1.2)$$

式中 $N_A = A/M$, 可以证明它等于阿伏加德罗常数。对各种原子核 r_0 和 N_A 都是常数, 故各种原子核的密度是相同的。把 r_0 和 N_A 值代入上式, 得

$$\rho \approx 10^{17} \text{kg/m}^3$$

水的密度是 $1 \text{g/cm}^3 = 10^3 \text{kg/m}^3$, 可见原子核的密度比水大 10^{14} 倍。

三、原子核的电荷

原子核的电荷决定于核中质子数目。原子核的电荷用电荷数即质子数 Z 表示。

四、原子核的符号

具有一定质量数 A 和质子数 Z 的原子核称为核素, 某种核素 X 可用符号

$${}_Z^AX$$

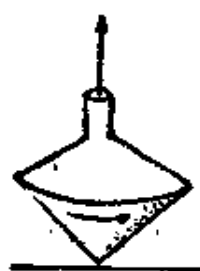
表示。即在核素符号 X 左上角标明质量数 A , 左下角标明质子数 Z , 这样就把原子核的质量和电荷两个特性都表示出来。例如: 氢核 (质子) ${}_1^1\text{H}$ 、氦的同位素 ${}_2^4\text{He}$ 。

§ 1.2 原子核的动量矩

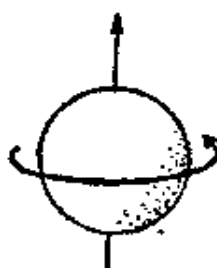
具有一定质量和体积的原子核总是作自旋运动，故用自旋动量矩描述原子核的自旋运动。原子核的动量矩具有量子化的性质。

一、原子核的自旋运动

原子核具有一定的质量和体积，可以把它看成一个接近球形的固体。实验表明大多数原子核与旋转陀螺一样绕着某个轴作自身旋转运动。原子核的自身旋转运动称为原子核的自旋运动（图 1.2.1）。



(a)



(b)

图 1.2.1 原子核的自旋运动

(a) 陀螺的自旋运动；
(b) 核的自旋运动

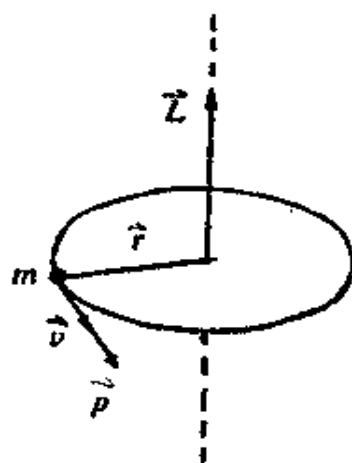


图 1.2.2 质点作圆周运动的动量矩

二、质点作圆周运动的动量矩

设质点的质量为 m ，沿半径为 r 的圆周运动（图 1.2.2），速度为 v ，动量为 $p = mv$ ，因此动量矩（亦称角动量）为

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} \quad (1.2.1 a)$$

$$|\mathbf{L}| = r m v \sin 90^\circ = r m v \quad (1.2.1 b)$$

就是说质点沿圆周运动的动量矩数值为 $r m v$ ，方向与圆周平面垂直，指向服从右手系。

三、原子核的动量矩

原子核的动量矩用于描述原子核的自旋运动。按量子力学计算，原子核自旋动量矩的数值是确定的，即

$$|L| = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.2.2)$$

式中 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ，称为普朗克常数。 I 称为原子核自旋量子数，它表示原子核的固有特性，不同的原子核有不同的 I 值。 I 值只能取零、半整数和整数，而不能取其他数值。它与原子核的质量数 A 和质子数 Z 的奇偶有关，它们间的规律可由下表说明：

A	Z	I
奇	奇或偶	半整数：1/2、3/2、5/2、...
偶	偶	0
偶	奇	整数：1、2、3、...

对于只有一个质子的氢核 ${}^1_1\text{H}$ ， $I = 1/2$ 。

原子核自旋动量矩的方向是量子化的。按量子力学计算，原子核自旋动量矩在空间某个方向（ z 轴）的投影只能取一些不连续的数值

$$L_z = m \frac{h}{2\pi} \quad (1.2.3)$$

式中 $m = I, I-1, \dots, -I$ ，称为原子核自旋磁量子数。因为 m 只能取 $2I+1$ 个数值，故 L_z 也只能取 $2I+1$ 个数值，这说明 L 在空间的取向只有 $2I+1$ 个方向（图 1.2.3）。

因为原子核自旋磁量子数 m 最大值为 I ，故原子核自旋动量矩在 z 轴方向投影的最大值为

$$L_z = I \frac{h}{2\pi} \quad (1.2.4)$$

通常把这个原子核自旋动量矩投影的最大值称为核自旋。因为只

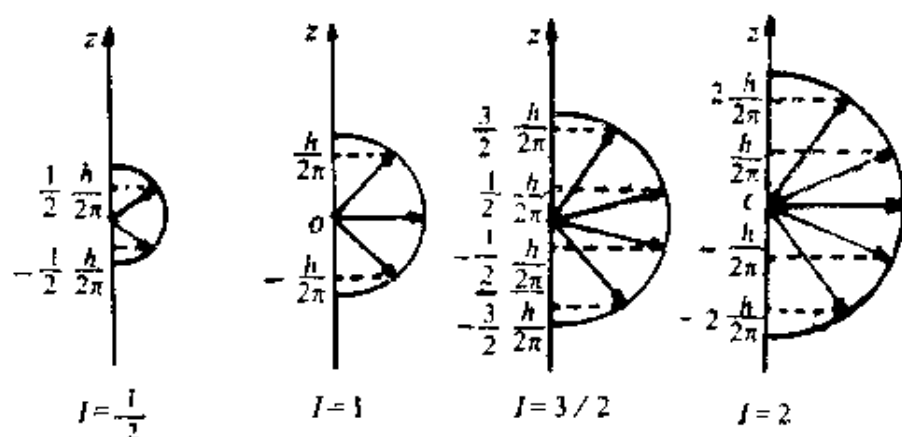


图 1.2.3 核自旋动量矩的空间量子化

有一个质子的氢核的自旋量子数 $I = 1/2$ ，故它在空间只有两个取向：一个与 z 轴平行，另一个与 z 轴反平行。

按量子力学，原子核自旋动量矩 L 在三个坐标轴上的投影 L_x 、 L_y 、 L_z 不可能同时具有完全确定的数值，但其中之一可以有确定的数值。就是说，如果 L_z 取某个确定的数值，那么 L_x 和 L_y 就不能有确定的数值。这时可以认为原子核自旋动量矩 L 在绕 z 轴进动，它与 z 轴间的夹角保持不变，因此 L_z 有确定的数值，而 L_x 和 L_y 不确定（图1.2.4）。

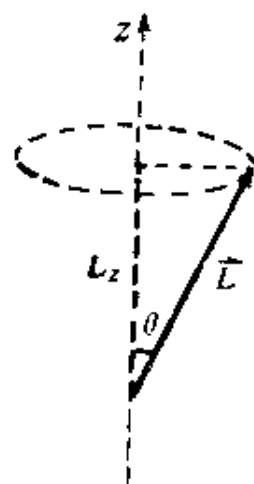


图 1.2.4 原子核自旋动量矩绕 z 轴进动

§ 1.3 原子核的磁矩

具有一定电荷的原子核作自旋运动将形成电流而产生磁性，故用磁矩描述原子核的磁性。原子核的磁矩具有量子化的性质。

一、带电质点作圆运动的磁矩

设质点带有电荷 e ，沿半径为 r 的圆周运动（图 1.2.2），速度为 v ，形成圆电流

$$i = \frac{ev}{2\pi r} \quad (1.3.1)$$

圆电流的磁矩

$$\mu = iS \quad (1.3.2)$$

式中 S 为圆电流的面积矢量。

由上两式得

$$|\mu| = iS = i\pi r^2 = \frac{evr}{2} \quad (1.3.3)$$

带电质点作圆运动时具有动量矩 L 和磁矩 μ 。比较式 (1.2.1 b) 和 (1.3.3) 可见动量矩 $|L|$ 与磁矩 $|\mu|$ 以同样方式依赖于圆周半径 r 和运动速度 v ，因此可以引进磁矩与动量矩的比值

$$\gamma = \frac{|\mu|}{|L|} = \frac{e}{2m} \quad (1.3.4)$$

比值 γ 称为**磁旋比**。它与质点的运动特性无关，只依赖于质点的电荷和质量。

二、电子的轨道磁矩

按量子力学计算，原子中电子轨道动量矩的三个量（轨道动量矩的数值、轨道动量矩的 z 分量和轨道动量矩 z 分量的最大值）

$$\left. \begin{aligned} |L_l| &= \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \\ L_{lz} &= m_l \frac{h}{2\pi} \\ L_l &= l \frac{h}{2\pi} \end{aligned} \right\} \quad (1.3.5)$$

按式 (1.3.4) 电子轨道磁旋比

$$\gamma_l = \frac{|\mu_l|}{|L_l|} = \frac{\mu_{lz}}{L_{lz}} = \frac{\mu_l}{L_l} = \frac{e}{2m_e} \quad (1.3.6)$$

式中 m_e 为电子的质量。

把式 (1.3.5) 代入式 (1.3.6) 得电子轨道磁矩的三个量

$$\left. \begin{aligned} |\mu_l| &= \sqrt{l(l+1)} \frac{e\hbar}{4\pi m_e} \\ \mu_{lz} &= m_l \frac{e\hbar}{4\pi m_e} \\ \mu_l &= l \frac{e\hbar}{4\pi m_e} \end{aligned} \right\} \quad (1.3.7)$$

这三个量有一个共同因子

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{4\pi m_e} = (9.274\,015\,4 \pm 0.000\,003\,1) \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$$

称为玻尔磁子。它是电子轨道磁矩的最小值, 可作为电子磁矩的单位。因而式 (1.3.7) 可写成

$$\left. \begin{aligned} |\mu_l| &= \sqrt{l(l+1)} \mu_B \\ \mu_{lz} &= m_l \mu_B \\ \mu_l &= l \mu_B \end{aligned} \right\} \quad (1.3.8)$$

由式 (1.3.5) 和 (1.3.8) 可得电子轨道磁矩和轨道动量矩的关系

$$\left. \begin{aligned} \frac{|\mu_l|}{\mu_B} &= \frac{|L_l|}{\hbar/2\pi} \\ \frac{\mu_{lz}}{\mu_B} &= \frac{L_{lz}}{\hbar/2\pi} \\ \frac{\mu_l}{\mu_B} &= \frac{L_l}{\hbar/2\pi} \end{aligned} \right\} \quad (1.3.9)$$

就是说以 μ_B 为单位的电子轨道磁矩和以 $\hbar/2\pi$ 为单位的电子轨道动量矩成正比, 比值为

$$g_l = \frac{|\mu_l|/\mu_B}{|L_l|/(\hbar/2\pi)} = \frac{\mu_{lz}/\mu_B}{L_{lz}/(\hbar/2\pi)} = \frac{\mu_l/\mu_B}{L_l/(\hbar/2\pi)} \quad (1.3.10)$$

比值 g_l 称为电子轨道运动朗德因子。它表示以 μ_B 为单位的电子轨道磁矩和以 $\hbar/2\pi$ 为单位的电子轨道动量矩之比, 故是一种无量纲的磁旋比。对于电子轨道运动 $g_l = 1$ 。

两个磁旋比 γ_l 和 g_l 之间有如下关系

$$\gamma_l (\hbar/2\pi) = g_l \mu_B \quad (1.3.11)$$

最后, 电子轨道磁矩的三个量可写成

$$\left. \begin{aligned} |\mu_l| &= \gamma_l |\mathbf{L}_l| = \sqrt{l(l+1)} g_l \mu_B \\ \mu_{lz} &= \gamma_l L_{lz} = m_l g_l \mu_B \\ \mu_l &= \gamma_l L_l = l g_l \mu_B \end{aligned} \right\} \quad (1.3.12)$$

式中 $g_l = 1$ 。

三、原子核的磁矩

原子核中质子和中子都有磁矩, 故原子核也具有磁矩。因为原子核的结构是很复杂的, 核子间的相互作用力是非有心力, 这力与磁矩和连接核子的径向矢量之间的夹角有关, 而且核子还具有自旋运动和轨道运动。故我们不能从组成原子核的核子的磁矩来计算原子核的磁矩。只能由实验测定。为了方便, 仿照电子轨道磁矩的表示方法, 引进原子核的磁旋比, 以原子核的动量矩表示原子核的磁矩。

通常原子核的磁矩用核磁子表示, 与玻尔磁子相似, **核磁子**

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{4\pi m_p} = (5.050\,786\,6 \pm 0.000\,001\,7) \times 10^{-27} \text{A} \cdot \text{m}^2$$

式中 m_p 为质子质量。

原子核具有由核自旋量子数 I 所描述的核自旋动量矩。按式 (1.2.2)、(1.2.3) 和 (1.2.4) 原子核自旋动量矩的三个量

$$\left. \begin{aligned} |\mathbf{L}| &= \sqrt{I(I+1)} \frac{\hbar}{2\pi} \\ L_z &= m \frac{\hbar}{2\pi} \\ L &= I \frac{\hbar}{2\pi} \end{aligned} \right\} \quad (1.3.13)$$

式中 m 为核自旋磁量子数。

设原子核的磁旋比 γ 、**朗德因子** g , 它们有关系

$$\gamma (\hbar/2\pi) = g \mu_N \quad (1.3.14)$$

、按磁旋比定义，由式 (1.3.13) 和 (1.3.14) 得原子核磁矩的三个量

$$\left. \begin{aligned} |\mu| &= \gamma |\mathbf{L}| = \sqrt{I(I+1)} g \mu_N \\ \mu_z &= \gamma L_z = m g \mu_N \\ \mu &= \gamma L = I g \mu_N \end{aligned} \right\} \quad (1.3.15)$$

通常把原子核磁矩 z 分量的最大值 μ 称为原子核磁矩。如果以核磁子 μ_N 为单位，原子核磁矩的数值就等于 Ig 。对于各种原子核， g 的数值处于 $+5.96$ — -4.26 范围内，原子核磁矩的数值处于 $(+6.17$ — $-2.13)\mu_N$ 范围内。只有一个质子的氢核， $I=1/2$ ，磁旋比

$$\gamma_p = (2.675\,221\,28 \pm 0.000\,000\,81) \times 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$$

朗德因子

$$g_p = \frac{\gamma_p (\hbar/2\pi)}{\mu_N} = 5.58569$$

磁矩

$$\begin{aligned} \mu_p &= I g_p \mu_N = 2.792\,85 \mu_N = (1.410\,607\,61 \pm 0.000\,000\,47) \\ &\quad \times 10^{-26} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \end{aligned}$$

§ 1.4 原子核的能级

具有一定磁矩的原子核在磁场中将具有能量。原子核在磁场中所具有的能量具有量子化的性质，故用能级描述磁场中原子核的能量。

一、原子核磁矩在磁场中的运动

原子核具有一个自旋动量矩 \mathbf{L} ，同时也具有一个磁矩 $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{L}$ 。

在磁场 \mathbf{B} 中，原子核磁矩将受到一个力矩

$$\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (1.4.1)$$

作用。这个力矩的方向与 $\boldsymbol{\mu}$ 和 \mathbf{B} 所构成的平面垂直，指向服从右手系 (图 1.4.1)。

按力学中的转动定律, 这个力矩将使原子核自旋动量矩发生变化, 即

$$\mathbf{M} = \frac{d\mathbf{L}}{dt} \quad (1.4.2)$$

由式 (1.4.1) 和 (1.4.2) 得

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$$

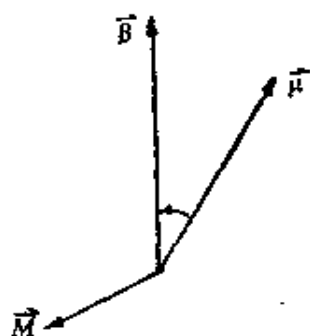


图 1.4.1 原子核磁矩
受磁场的作用

把上式两边各乘以原子核的磁旋比 γ , 并考虑到 $\boldsymbol{\mu} = \gamma\mathbf{L}$, 得

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (1.4.3)$$

就是说原子核磁矩在磁场作用下将发生变化。磁矩增量的方向沿磁矩所受磁场作用力矩的方向 (图 1.4.2)。上式称为原子核磁矩在磁场中的运动方程。

设磁场矢量在 z 轴上, 即 $\mathbf{B} = k\mathbf{B}$ 。由式 (1.4.3) 可得分量式

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\mu_x}{dt} &= \gamma\mu_y B \\ \frac{d\mu_y}{dt} &= -\gamma\mu_x B \\ \frac{d\mu_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.4.4)$$

由式 (1.4.4) 中第一和第二式消去 μ_y , 得

$$\frac{d^2\mu_x}{dt^2} + \gamma^2 B^2 \mu_x = 0 \quad (1.4.5)$$

微分方程的解为

$$\mu_x = \mu \sin(\omega t + \alpha) \quad (1.4.6)$$

式中 $\omega = \gamma B$, μ 和 α 为积分常数。

把式 (1.4.6) 代入式 (1.4.4) 中第二式, 得

$$\frac{d\mu_y}{dt} = -\omega\mu_x = -\mu\omega \sin(\omega t + \alpha) \quad (1.4.7)$$

微分方程的解为

$$\mu_y = \mu \cos(\omega t + \alpha) \quad (1.4.8)$$

由式 (1.4.6) 和 (1.4.8) 可得 μ 在 xy 平面上投影的数值

$$\mu_{\perp} = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2} = \mu \quad (1.4.9)$$

是一个恒量。

由式 (1.4.4) 中第三式可得

$$\mu_z = \text{恒量} \quad (1.4.10)$$

从上述 μ_x 、 μ_y 、 μ_z 的公式可见原子核磁矩在稳定磁场 $\mathbf{B} = k\mathbf{B}$ 中将作围绕磁场进动。进动的角速度 $\omega = -\gamma\mathbf{B}$ 。 μ 和 \mathbf{B} 之间的夹角 θ 保持不变。这种进动称为拉莫尔 (Larmor) 进动 (图 1.4.2)。进动的频率称为拉莫尔频率。

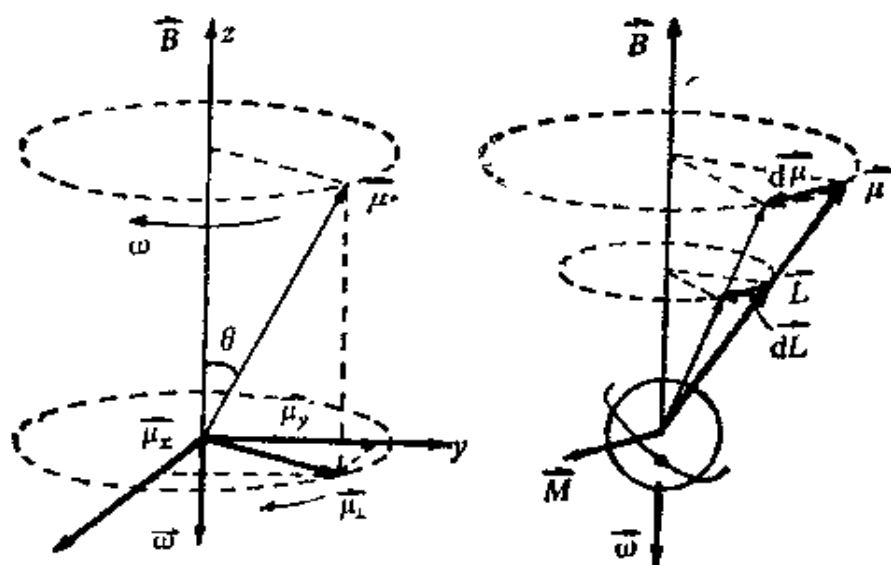


图 1.4.2 原子核磁矩在磁场中的进动

按原子核磁矩在空间的取向量子化, μ 和 \mathbf{B} 之间的夹角 θ 不能是随意的, 它要使 μ 在 z 轴上的分量满足式 (1.3.15) 中第二式

$$\mu_z = \mu \cos \theta = m g \mu_N$$

例如只有一个质子的氢核, $I = 1/2$ 、 $m = \pm 1/2$, 在磁场中磁矩 μ 只有两个取向 (图 1.4.3), 故拉莫尔进动时 μ 与 \mathbf{B} 之间的夹角只有两个。

二、原子核磁矩在磁场中的能级

按电磁学,原子核磁矩 μ 在磁场 B 中具有附加能量

$$\Delta E = -\mu \cdot B \quad (1.4.11 a)$$

设磁场矢量在 z 轴上, 即 $B = kB$ 。由上式有

$$\Delta E = -\mu_z B \quad (1.4.11 b)$$

考虑到原子核磁矩 z 分量是量子化的, 按式 (1.3.15) 中第二式, 得

$$\Delta E = -mg\mu_N B \quad (1.4.11 c)$$

可见相应于量子化的能量。就是说在磁场中原子核具有以 m 为标志的 $(2I+1)$ 个能级。当 m 为正时, μ_z 与 B 同向, ΔE 为负值; 当 m 为负时, μ_z 与 B 反向, ΔE 为正值。对于只有一个质子的氢核, $I=1/2$ 、 $m=\pm 1/2$, 故有两个能级 (图1.4.4)。

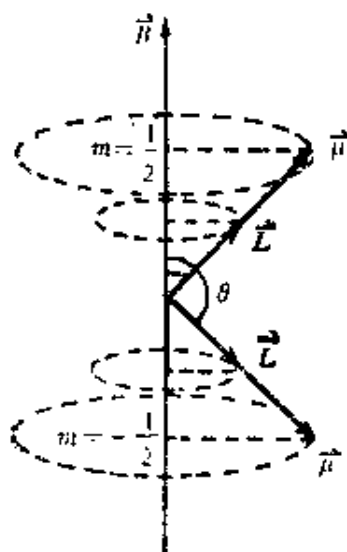


图 1.4.3 在磁场中 $I = 1/2$ 的氢核磁矩的方向

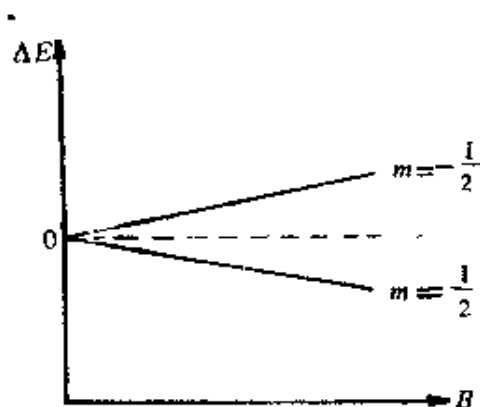


图 1.4.4 在磁场中 $I = 1/2$ 的原子核的能级

在磁场中原子核两相邻能级的能量差

$$\Delta E_{-\frac{1}{2}} - \Delta E_{\frac{1}{2}} = g\mu_N B \quad (1.4.12)$$

可见它与磁量子数 m 无关, 但与磁场 B 成正比, 在稳定磁场中相邻能级间能量差都一样。

第二章 核磁共振原理

在 H_2O 和 CH_4 等分子中电子磁矩成对互相抵消，电子的总磁矩为零，因此在这些分子中只有原子核的磁矩，这样的样品称为原子核系统。

在稳定磁场的作用下，原子核处于一定的能级。如果用适当频率的交变磁场作用，可使原子核在能级间产生共振跃迁，称为核磁共振 (NMR)。

研究核磁共振现象除了考虑稳定磁场、交变磁场的作用外，还要考虑晶格对原子核的弛豫作用和原子核间的弛豫作用。核磁共振就是上述四种作用的结果。

布洛赫方程是核磁共振的理论基础。

§ 2.1 稳定磁场的作用

原子核系统在稳定磁场的作用下，各核磁矩都各自以稳定磁场的方向为轴作进动，并处于一定的能级。在晶格的作用下，核粒子数按能级的分布达到玻耳兹曼分布。在平衡态，原子核系统产生磁化，可用磁化强度描述磁化的程度，它与稳定磁场和晶格作用有关。

一、稳定磁场对核磁矩的作用

在稳定磁场的作用下，原子核系统中各核磁矩都各自以稳定磁场的方向为轴作进动，并处于一定的能级。同一能级上的各核磁矩进动的轨迹相同，但稳定磁场不能确定进动的位相。为了便于比较各核磁矩进动时位相的差异，把各核磁矩的轨迹画在一起 (图 2.1.1)。从图中可以看出，同一能级上的核磁矩分布在一圆锥上。核磁矩的初位相的分布是随机的。核磁矩在 $x-y$ 平面上的

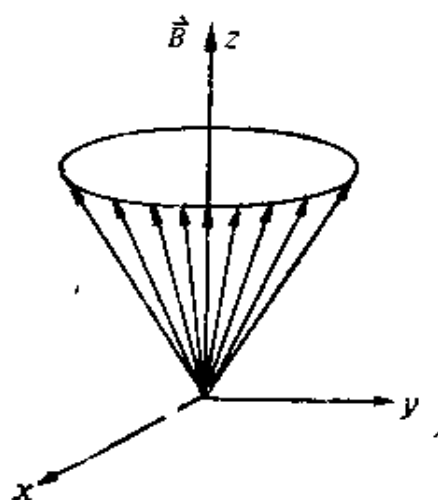


图 2.1.1 在稳定磁场中各核磁矩进动初位相的随机分布

横向分量的总和为零，即

$$\sum_i \mu_{\perp i} = 0$$

核磁矩在 z 轴上的纵向分量，对于 $I=1/2$ 的系统由两部分组成：一部分是核磁矩沿着磁场方向，处于低能级；一部分是核磁矩与磁场方向相反，处于高能级。在刚加上磁场时，各能级上原子核粒子数是相等的（图 2.1.2 a），这时各核磁矩在 z 方向上的纵向分

量的总和等于零，即

$$\sum_i \mu_{zi} = 0$$

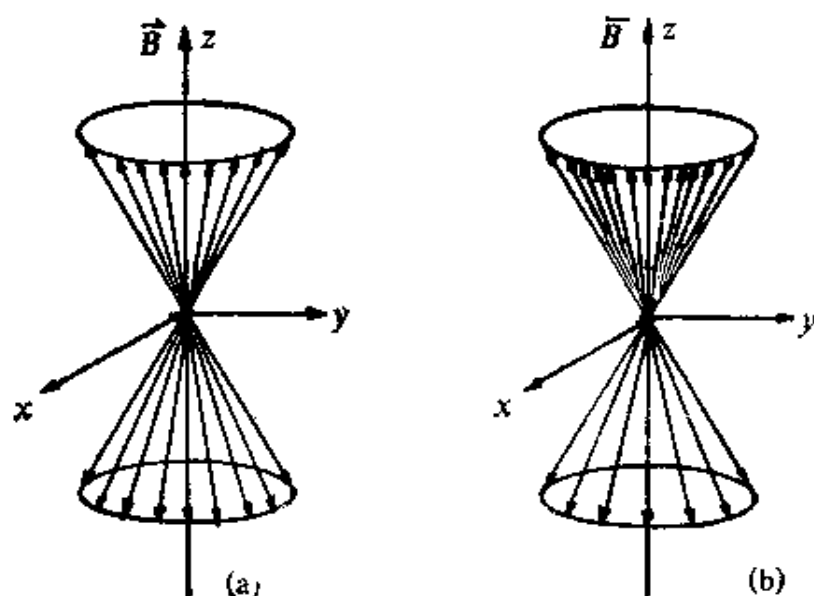


图 2.1.2 $I=1/2$ 原子核系统在刚加磁场时各核磁矩按能级的分布

二、晶格的作用

我们知道物质中原子核并不是孤立的，它位于原子之中，而

原子组成物质的晶格，晶格本身不断地作热运动，原子核就是处于热运动的晶格包围之中。因此宏观样品可认为是由原子核系统和晶格系统组成的，两系统间存在着相互作用，进行能量交换，在稳定磁场中原子核系统释放一部分能量转化为晶格系统热运动的能量，一些原子核从高能级跃迁到低能级，使低能级的核粒子数比高能级的多。直到晶格系统不再接受原子核系统释放的能量时，原子核系统和晶格系统达到热平衡态。这时核粒子数按能级的分布服从玻耳兹曼（Boltzmann）分布。这时低能级的核粒子数比高能级的多（图 2.1.2 b），就有过剩的沿稳定磁场方向的核磁矩纵向分量存在，即

$$\sum_i n_{zi} \neq 0$$

三、玻耳兹曼分布

按玻耳兹曼分布，原子核在各能级上数目的分布由下式确定

$$N_i = N \exp(-E_i/kT) \quad (2.1.1)$$

式中 N_i 表示第 i 个能级上原子核数目， E_i 表示第 i 个能级的能量， N 为与原子核系统总的数目及与各能级有关的常数， k 为玻耳兹曼常数， T 为热力学温度。

如果以横线长度表示各能级上原子核数目，则玻耳兹曼分布如图 2.1.3 所示。由图可见能级越低，核数目越多；能级越高，核数目越少。

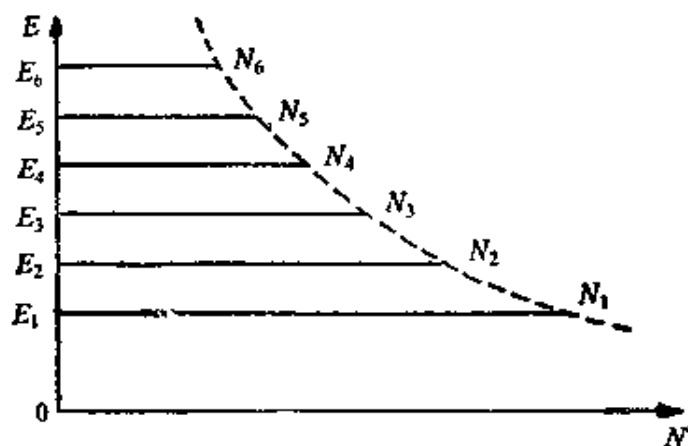


图 2.1.3 玻耳兹曼分布

四、磁化强度

原子核系统的磁化用磁化强度描述。磁化强度是单位体积样品中核磁矩统计分布的总和，它反映原子核系统的宏观磁性。平衡态的磁化强度

$$\mathbf{M}_0 = k \frac{\sum \mu_{zi}}{V} \quad (2.1.2)$$

式中 k 为 z 轴单位矢量， μ_{zi} 为第 i 个核磁矩的 z 分量， V 为样品的体积。

设单位体积样品中有 N 个核磁矩，核磁矩 z 分量的平均值为 $\bar{\mu}_z$ ，有

$$\mathbf{M}_0 = kN \bar{\mu}_z \quad (2.1.3)$$

现在由玻尔兹曼分布求 $\bar{\mu}_z$ 。按玻尔兹曼分布，设 m 能级上核粒子数为 N_m ，有

$$N_m = C \exp(-E_m/kT) \quad (2.1.4)$$

式中 $E_m = -mg\mu_N B_0$ (m 为磁量子数， g 为朗德因子， μ_N 为核磁子)； k 为玻尔兹曼常数； T 为热力学温度； C 为待定常数，由单位体积中原子核数目

$$N = \sum_m N_m \quad (2.1.5)$$

确定。在核磁共振中， $E_m \ll kT$ ，因此可采用近似公式

$$\begin{aligned} \exp(-E_m/kT) &\approx 1 - E_m/kT \\ &= 1 + mg\mu_N B_0/kT \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

称为高温近似。

由式 (2.1.4)、(2.1.5) 和 (2.1.6)，并考虑到

$$\sum_{m=-I}^{+I} m = 0$$

得

$$C = \frac{N}{2I+1} \quad (2.1.7)$$

由此求得

$$\begin{aligned}
\bar{u}_z &= \frac{1}{N} \sum_m N_{m, m} \mu_{z, m} \\
&\approx \frac{1}{N} \sum_m \frac{N}{2I+1} \exp(mg\mu_N B_0/kT) \cdot mg\mu_N \\
&\approx \frac{1}{2I+1} \sum_m (1 + mg\mu_N B_0/kT) mg\mu_N \\
&= \frac{I(I+1)}{3kT} g^2 \mu_N^2 B_0
\end{aligned} \tag{2.1.8}$$

推导过程中用了高温近似及公式

$$\sum_{m=-I}^I m^2 = \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1)$$

把式 (2.1.8) 代入式 (2.1.3), 得

$$M_0 = \frac{I(I+1)Ng^2\mu_N^2}{3kT} B_0 \tag{2.1.9}$$

可见 M_0 正比于 B_0 。按电磁学公式

$$M = \kappa H = \frac{\kappa}{\mu} B = \frac{\mu_r - 1}{\mu_0 \mu_r} B = \left(\frac{1}{\mu_0} - \frac{1}{\mu} \right) B$$

式中 κ 为磁化率, μ 为磁导率, μ_0 为真空磁导率, μ_r 为相对磁导率。可得 M_0 与 B_0 的比例系数

$$\left(\frac{1}{\mu_0} - \frac{1}{\mu} \right) = \frac{I(I+1)Ng^2\mu_N^2}{3kT} \tag{2.1.10}$$

由上式计算可得 (2.1.9) 式右方的比例系数, 从而可由 B_0 计算 M_0 。由上式可见比例系数与热力学温度 T 成反比, 温度高时上下能级间原子核数目差小, 在同样的 B_0 作用下 M_0 就小。比例系数还与单位体积中原子核数目成正比。

§ 2.2 自旋-晶格弛豫

在稳定磁场和晶格的作用下, 原子核系统必须经过一定的时间才能达到稳定的磁化, 这就是自旋-晶格弛豫。

一、晶格对原子核的作用

设原子核系统 $I = 1/2$ ，单位体积内有 N 个原子核，其中 N_1 个处于低能级 ($m = +1/2$)， N_2 个处于高能级 ($m = -1/2$) (图 2.2.1)。

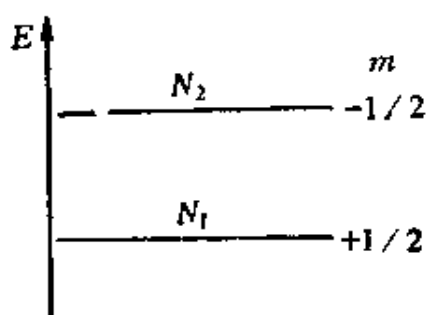


图 2.2.1 $I = \frac{1}{2}$ 核粒子数
按能级分布

晶格对核自旋的作用就是使原子核在能级间跃迁，可用原子核的跃迁几率描述。设在晶格的作用下，原子核每秒由能级 1 跃迁到能级 2 的几率为 W_{12} ，由能级 2 跃迁到能级 1 的几率为 W_{21} 。

按核粒子数变化方程

$$\left. \begin{aligned} \dot{N}_1 &= W_{21}N_2 - W_{12}N_1 \\ \dot{N}_2 &= W_{12}N_1 - W_{21}N_2 \end{aligned} \right\} \quad (2.2.1)$$

式中 \dot{N}_1 和 \dot{N}_2 分别表示 N_1 和 N_2 的时间变化率。设两能级核粒子数的差值

$$n = N_1 - N_2 \quad (2.2.2)$$

n 的时间变化率

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \dot{N}_1 - \dot{N}_2 \\ &= -2(W_{12}N_1 - W_{21}N_2) \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

就是说每当能级 1 上有一个原子核跃迁到能级 2 时将使 n 减小 2，相反过程则增加 2。

当原子核与晶格作用达到热平衡时，核粒子数按能级分布达到玻耳兹曼分布，按式 (2.1.4)、(2.1.6) 和 (2.1.7)，上下能级核粒子数分别为

$$\left. \begin{aligned} N_1^0 &= \frac{N}{2I+1} (1 + mg\mu_N B_0/kT) \\ &= \frac{N}{2} \left(1 + \frac{1}{2} g\mu_N B_0/kT \right) \\ N_2^0 &= \frac{N}{2} \left(1 - \frac{1}{2} g\mu_N B_0/kT \right) \end{aligned} \right\} \quad (2.2.4)$$

这时晶格对原子核的作用不再使核粒子数的布局改变, 即

$$\frac{dn}{dt} = 0$$

按式 (2.2.3) 有

$$W_{12}N_1^0 = W_{21}N_2^0 \quad (2.2.5)$$

若令

$$W = \frac{1}{2}(W_{12} + W_{21})$$

称为平均跃迁几率。利用式 (2.2.4) 和 (2.2.5), 得

$$\left. \begin{aligned} W_{12} &= W \left(1 - \frac{1}{2} g \mu_N B_0 / kT \right) \\ W_{21} &= W \left(1 + \frac{1}{2} g \mu_N B_0 / kT \right) \end{aligned} \right\} \quad (2.2.6)$$

把上式代入式 (2.2.3), 并考虑到平衡态时两能级核粒子数的差值

$$\begin{aligned} n_0 &= N_1^0 - N_2^0 \\ &= \frac{N_1 + N_2}{2} (g \mu_N B_0 / kT) \end{aligned}$$

$$\text{得} \quad \frac{dn}{dt} = -2W(n - n_0) \quad (2.2.7)$$

解方程, 并将初始条件 $t=0, n=0$ 代入, 得

$$n = n_0 (1 - e^{-2Wt}) = n_0 (1 - e^{-t/T_1}) \quad (2.2.8)$$

就是说由于晶格的作用, 两能级间核粒子数的差值 n 随时间 t 的增长趋于平衡态的差值 n_0 。指数增长的特征时间 $T_1 = 1/2W$ 反映弛豫过程进行的快慢, 称为自旋-晶格弛豫时间, 或纵向弛豫时间。平均跃迁几率越大, 能量传递速度越快, 相应的弛豫时间也就越短。

二、晶格对磁化强度的弛豫作用

设在稳定磁场和晶格作用下, 原子核在能级 1 时核磁矩 z 分量为 μ_{z1} , 在能级 2 时核磁矩 z 分量为 μ_{z2} 。如果对式 (2.2.2) 两边各乘以 μ_{z1} , 并考虑到 $\mu_{z1} = -\mu_{z2}$, 得

$$n\mu_{z1} = N_1\mu_{z1} - N_2\mu_{z2} = N_1\mu_{z1} + N_2\mu_{z1} = M_z \quad (2.2.9)$$

对式 (2.2.7) 两边各乘以 ν_{z1} 得磁化强度的时间变化率

$$\frac{dM_z}{dt} = -2W(M_z - M_0) = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.2.10)$$

式中 $M_0 = n_0 \nu_{z1}$ 为平衡态磁化强度^①。解方程, 并将初始条件

$t=0, M_z=0$ 代入, 得

$$M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (2.2.11)$$

就是说在稳定磁场和晶格的作用下, 磁化强度的 z 分量随时间 t 以指数形式增长, 趋向其平衡值 M_0 (图 2.2.2)。

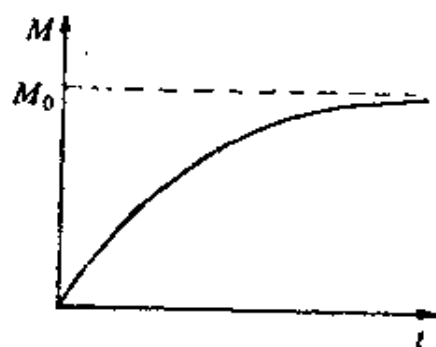


图 2.2.2 磁化强度随时间的增长

§ 2.3 射频磁场的作用

在稳定磁场的垂直方向上加一个射频磁场, 当射频磁场频率满足核磁共振条件时, 它可使原子核在能级间跃迁, 并使核磁矩的进动位相从随机分布趋于密集分布。从而使原子核系统的纵向磁化强度减小, 并产生横向磁化强度。

一、射频磁场

设射频磁场为 x 轴上一线偏振磁场

$$\vec{B}_x = 2B_1 \cos \omega t \quad (2.3.1)$$

可把射频磁场写成

$$\begin{aligned} i2B_1 \cos \omega t &= (iB_1 \cos \omega t + jB_1 \sin \omega t) \\ &\quad + (iB_1 \cos \omega t - jB_1 \sin \omega t) \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

可见射频磁场可看成两个反向旋转的磁场之和 (图 2.3.1), 即

$$\left. \begin{aligned} \vec{B}_R &= iB_1 \cos \omega t + jB_1 \sin \omega t \quad (\text{右旋磁场}) \\ \vec{B}_L &= iB_1 \cos \omega t - jB_1 \sin \omega t \quad (\text{左旋磁场}) \end{aligned} \right\} \quad (2.3.3)$$

① 请注意牢记 M_0 的物理意义, 下文经常要涉及这一重要物理量。

二、射频磁场对核磁矩的作用

按式 (1.4.3)，核磁矩在射频磁场中运动方程

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \tilde{\mathbf{B}}, \quad (2.3.4)$$

就是说在射频磁场作用下核磁矩将发生变化，核磁矩增量的方向与 $\boldsymbol{\mu}$ 和 $\tilde{\mathbf{B}}$ 所构成的平面垂直，指向服从右手系。

设 $\tilde{B}_x \ll B_0$ ，当射频磁场的方向沿图 2.3.2 所示 OA 时，射频磁场的作用是使 $\boldsymbol{\mu}$ 向 (1) 方向倾斜。但当射频磁场的方向沿

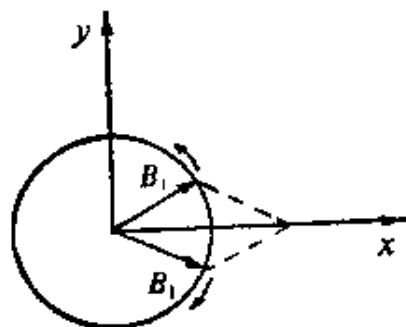


图 2.3.1 射频磁场作为两个旋转磁场

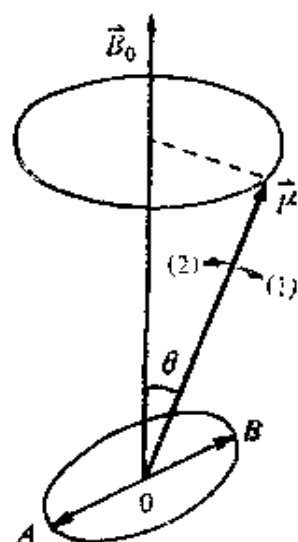


图 2.3.2 射频磁场对核磁矩的作用

OB 时，射频磁场的作用是使 $\boldsymbol{\mu}$ 向 (2) 方向倾斜。如果射频磁场的角频率 ω 与 $\boldsymbol{\mu}$ 围绕稳定磁场 B_0 进动的角速度 ω_0 相差很大，则射频磁场和 $\boldsymbol{\mu}$ 的相对位置可以有各种可能的相对位置，因而平均起来射频磁场的作用对于 $\boldsymbol{\mu}$ 围绕 B_0 的进动没有影响。但当 $\omega = \omega_0$ 时，如果射频磁场的旋转方向与 $\boldsymbol{\mu}$ 围绕 B_0 的进动方向相同，则其作用将改变 $\boldsymbol{\mu}$ 与 B_0 之间的夹角 θ 。因此将引起能量的吸收或发射，使原子核在能级间跃迁。就是说射频磁场对原子核产生了共振。另一个向着相反方向旋转的射频磁场因它与 $\boldsymbol{\mu}$ 的相对位置在不断变化，故平均起来它的作用对于 $\boldsymbol{\mu}$ 围绕 B_0 的进动没有影响，可以不考虑它。可见沿 x 轴振荡的射频磁场，当

$\omega = \omega_0$ 时, 将改变 μ 与 B_0 之间的夹角, 使原子核在能级间跃迁, 吸收或发射能量, 产生了核磁共振现象。

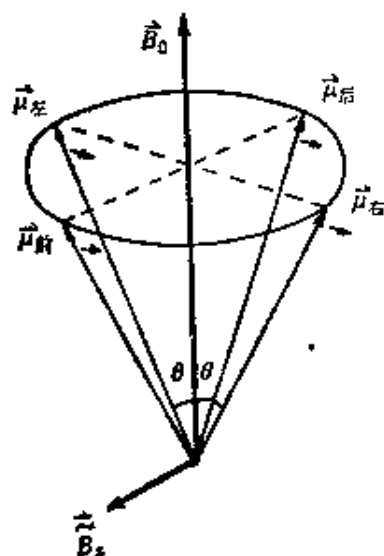


图 2.3.3 射频磁场使核磁矩在进动圆锥上产生位相的相对集中

射频磁场对核磁矩还有另一个作用, 就是当 $\omega = \omega_0$ 时, 如图 2.3.3 所示, 射频磁场 \tilde{B}_x 方向朝前时除左边磁矩的 θ 减小, 右边磁矩的 θ 增大外, 前后的磁矩都趋向右边磁矩。射频磁场 \tilde{B}_x 方向朝后时, 前后的磁矩都趋向左边磁矩, 就是说在进动的圆锥上产生位相的相对集中。如果射频磁场 \tilde{B}_x 继续作用, 逐渐集中起来的磁矩一齐围绕稳定磁场 B_0 进动。

以后谈到射频磁场只取对围绕磁场进动的磁化强度有作用的左旋射频磁场

$$B_1 = iB_1 \cos \omega t - jB_1 \sin \omega t$$

三、核磁共振条件

产生核磁共振的条件是射频磁场的角频率

$$\omega = \omega_0 = \gamma B_0 = g\mu_N B_0 \left(\frac{2\pi}{h} \right) \quad (2.3.5)$$

或写成
$$h\nu = g\mu_N B_0 \quad (2.3.6)$$

就是说原子核吸收了射频磁场的量子 $h\nu$ (频率 $\nu = \omega/2\pi$), 从低能级跃迁到高能级, 两能级间能量差值为 $g\mu_N B_0$ 。在实验室中常规磁场 $B_0 \approx 1\text{T}$, 共振频率落在电磁波谱的射频段, 故称交变磁场为射频磁场。

四、射频磁场对磁化强度的影响

设射频磁场的角频率 $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$, 可以使原子核在能级间跃迁, 原子核系统 $I = 1/2$, 有两个能级, 两能级间每秒跃迁几率 $W_{12} = W_{21} = W$ 。因此由射频磁场引起的跃迁便形成能级上核

粒子数的时间变化率, 按式 (2.2.1)、(2.2.2) 有

$$\left. \begin{aligned} \dot{N}_1 &= (N_2 - N_1)W = -nW \\ \dot{N}_2 &= (N_1 - N_2)W = nW \end{aligned} \right\} \quad (2.3.7)$$

两能级上核粒子数差值的时间变化率

$$\frac{dn}{dt} = \dot{N}_1 - \dot{N}_2 = -2nW \quad (2.3.8)$$

如果只考虑射频磁场引起的跃迁, 从上式可解出当达到平衡, 即 $\frac{dn}{dt} = 0$ 时, 有 $n = 0$, 即两能级的核粒子数相等。

如果再考虑自旋-晶格作用, 使能级间存在热跃迁, 使 n 达到玻尔兹曼平衡态 n_0 。按式 (2.2.7) 和 (2.3.8), 由射频磁场和自旋-晶格作用引起的两能级上核粒子数差值随时间的变化率

$$\frac{dn}{dt} = -2nW + \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (2.3.9)$$

当达到平衡态, 即 $\frac{dn}{dt} = 0$ 时, 有

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \quad (2.3.10)$$

当 $2WT_1 \ll 1$, 即 $W \ll 1/2T_1$ 时 $n \approx n_0$, 即核粒子数按能级的分布几乎与没有加射频磁场时样品在热平衡态的情况相同。当 W 较大时, $n < n_0$, 即核粒子数按能级的分布偏离没有加射频磁场时样品在热平衡态的情况。就是说射频磁场的作用使原子核从低能级跃迁到高能级, 从而使由稳定磁场和自旋-晶格作用达到平衡态时所产生的磁化强度纵向分量减小。

射频磁场还有另一个作用, 就是当射频磁场角频率 $\omega = \omega_0$ 时, 使核磁矩在进动的圆锥上产生位相的相对集中, 从而产生磁化强度的横向分量 (图 2.3.4)。因为只有射频磁场的左旋磁场起作用, 故磁化强度的横向分量也作左旋运动。

如上所述, 射频磁场使原子核系统的磁化强度纵向分量减小

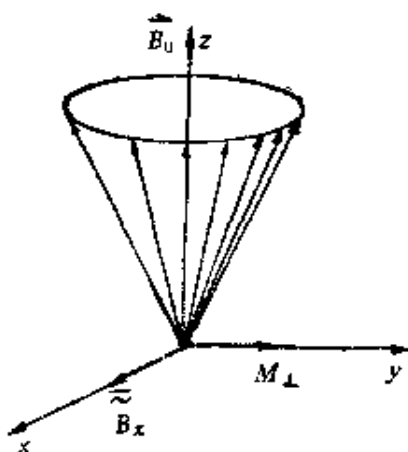


图 2.3.4 射频磁场使原子核系统产生磁化强度的横向分量

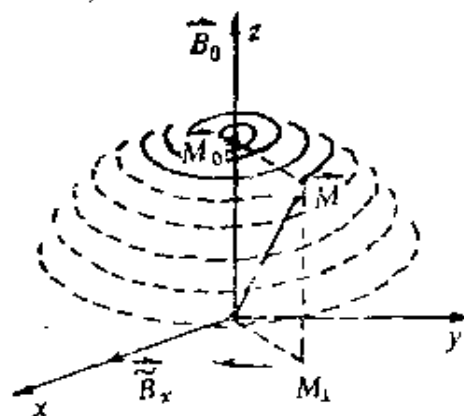


图 2.3.5 射频磁场使磁化强度偏离 z 轴并绕 z 轴进动

横向分量增大，就是说使磁化强度 M 偏离 z 轴。在 $|B_1| \ll |B_0|$ 时，这个磁化强度将以 $\omega_0 = \gamma B_0$ 的角速度围绕稳定磁场进动，并且 M 与 B_0 间的夹角 θ 越来越大（图 2.3.5）。这时原子核系统吸收射频磁场的能量。

§ 2.4 自旋-自旋弛豫

在射频磁场的作用下，核磁矩的进动位相从随机分布趋于密集分布，从而使原子核系统产生横向磁化强度。如果把射频磁场撤去，可发现横向磁化强度将随时间逐渐消失，这就是自旋-自旋弛豫。

一、核自旋间的作用

原子核系统中各个原子核间存在着相互作用。每个核磁矩都能产生自己的局部磁场。由电磁学计算，核磁矩的 z 分量在其相距为 r 处所产生的磁场 z 分量

$$(B_{\text{局部}})_z = \frac{\mu_0 \mu_z}{4\pi r^3} (3\cos^2\theta - 1) \quad (2.4.1)$$

式中 θ 为核磁矩 μ_z 与 r 间的夹角。由图 2.4.1 可以看出，若 A 处有一核磁矩 μ_A ，它在 B 处产生一局部磁场。由于 μ_A 在进动，它在 B 处产生的局部磁场可看成由两部分组成：一部分是 μ_A 的 z 分

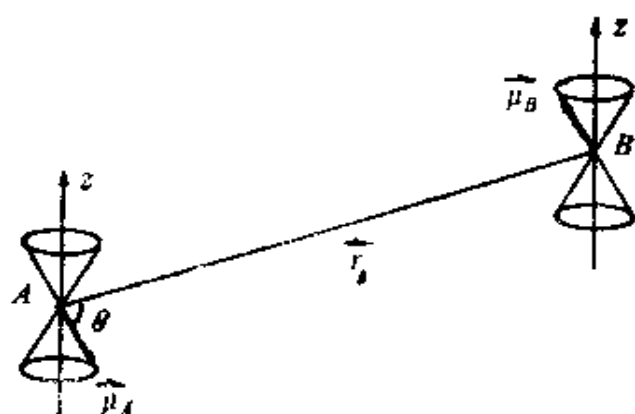


图 2.4.1 两核磁矩间的相互作用

量 μ_{Az} (它不随时间变化) 在 B 处产生一个恒定局部磁场, 它的大小可由式 (2.4.1) 计算; 另一部分是 μ_A 在 xy 平面上的分量 $\mu_{A\perp}$ 在 B 处产生的局部磁场。考虑到 μ_A 在进动, $\mu_{A\perp}$ 以角速度 ω_0 旋转, 因而在 B 处产生一频率为 ω_0 的交变局部磁场。

对于恒定局部磁场。由于 r 和 θ 都不相同, 各核磁矩受到的局部磁场就有差异, 因而它们进动的角速度也不相同, 这样就使进动位相从原来比较密集趋于随机分布, 使原子核系统磁化强度的横向分量减小。

对于交变局部磁场。如果在 A 、 B 两处的核是同类的情况。因为交变局部磁场的角频率与核 B 进动的角速度一致。在位相恰当时, B 处的核自旋就会从交变局部磁场吸收能量, 从低能级跃迁到高能级, 而 A 处的核由于损失能量, 从高能级跃迁到低能级。在这个过程中两个核交换能量, 整个原子核系统的总能量没有变化, 但是核磁矩在进动圆锥上的分布却改变了, 从原来比较密集趋于随机分布, 这个过程也使原子核系统磁化强度的横向分量减小; 如果在 A 、 B 两处的核不是同类的情况, 因为它们进动的角速度不同, 则交变局部磁场对原子核系统磁化强度的横向分量不起作用。

二、自旋对磁化强度的弛豫作用

设单位体积内进动位相密集的核粒子数为 n , 在 dt 时间内

由于原子核的相互作用，引起进动位相变化的核粒子数为 dn ，有

$$-dn \propto n dt$$

令比例系数为 $1/T_2$ ，有

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{T_2} \quad (2.4.2)$$

将上式两边各乘以核磁矩的横向分量平均值 $\bar{\mu}_\perp$ ，得

$$\frac{d(n\bar{\mu}_\perp)}{dt} = -\frac{n\bar{\mu}_\perp}{T_2}$$

即

$$\frac{dM_\perp}{dt} = -\frac{M_\perp}{T_2} \quad (2.4.3)$$

因为 $M_\perp^2 = M_x^2 + M_y^2$ ，并且有 x 方向和 y 方向的对称性， $M_x = M_y$ ，所以有

$$\left. \begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2} \end{aligned} \right\} \quad (2.4.4)$$

设 $t = 0$ 时， $M_x = M_{x0}$ ， $M_y = M_{y0}$ ，则微分方程的解为

$$\left. \begin{aligned} M_x &= M_{x0} e^{-t/T_2} \\ M_y &= M_{y0} e^{-t/T_2} \end{aligned} \right\} \quad (2.4.5)$$

就是说由于自旋-自旋作用，原子核系统磁化强度的横向分量以指数规律随时间增大而趋于零，指数衰减的特征时间 T_2 反映弛豫过程进行的快慢，称为自旋-自旋弛豫时间，或横向弛豫时间。

三、磁场不均匀的影响

在样品体积内稳定磁场的均匀性 ΔB_0 对 T_2 的影响很大。因为这时样品中核磁矩围绕稳定磁场进动的角速度有差异，即有的进动快些而有些进动慢些，使原先集中的磁矩产生扇形分散，从而加速磁化强度横向分量衰减的过程。因此考虑到稳定磁场的均匀性，可以把表观横向弛豫时间 T_2^* 写成两部分的和，即

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} \quad (2.4.6)$$

式中 T_2 是在均匀磁场中的弛豫时间， T_2' 是考虑到磁场的非

均匀性 ΔB_0 的弛豫时间, 即

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{\gamma \Delta B_0}{\pi} \quad (2.4.7)$$

§ 2.5 布洛赫方程

在稳定磁场、射频磁场、自旋-晶格弛豫和自旋-自旋弛豫共同作用下, 原子核系统的磁化强度随时间变化。这时磁化强度的运动方程称为布洛赫 (Bloch) 方程。

一、在外加磁场作用下磁化强度的运动

原子核系统中每个核磁矩将受到外加磁场 (包括稳定磁场和射频磁场) 的作用, 按式 (1.4.3), 其运动方程为

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (2.5.1)$$

磁化强度是单位体积中核磁矩统计分布的总和, 按式 (2.1.2), 有

$$\mathbf{M} = \frac{\sum \boldsymbol{\mu}_i}{V} \quad (2.5.2)$$

因此磁化强度在外磁场作用下的运动方程与核磁矩在外加磁场作用下的运动方程式 (2.5.1) 类似, 即

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} \quad (2.5.3)$$

或写成分量式

$$\left. \begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma (M_y B_z - M_z B_y) \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (M_z B_x - M_x B_z) \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma (M_x B_y - M_y B_x) \end{aligned} \right\} \quad (2.5.4)$$

如果只有稳定磁场 $\mathbf{B}_0 = k B_0$, 上式写成

$$\left. \begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma M_y B_0 \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma M_x B_0 \\ \frac{dM_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.5.5)$$

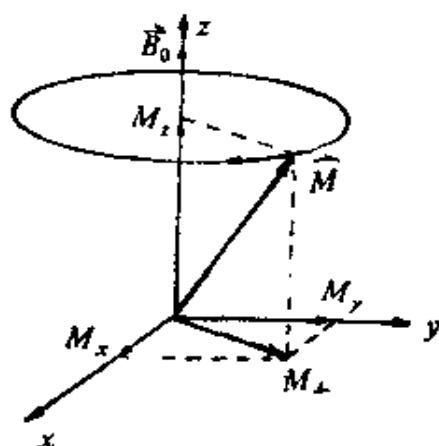


图 2.5.1 磁化强度在稳定磁场中进动

与式 (1.4.4) 类似, 磁化强度 M 将作围绕 B_0 进动 (图 2.5.1)。

二、在弛豫作用下磁化强度的运动

原子核系统自旋-自旋弛豫作用使磁化强度横向分量变化, 按式 (2.4.4) 有

$$\left. \begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2} \end{aligned} \right\} \quad (2.5.6)$$

自旋-晶格弛豫作用使磁化强度纵向分量变化, 按式 (2.2.10), 有

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.5.7)$$

综合两种弛豫作用, 按式 (2.5.6) 和 (2.5.7), 有

$$\left. \begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \right\} \quad (2.5.8)$$

三、布洛赫方程

布洛赫假设: 引起原子核系统磁化强度变化的两个因素, 即外加磁场和弛豫作用是各自独立地发生作用, 因此它们可以进行简单叠加, 按式 (2.5.4) 和 (2.5.8), 有

$$\left. \begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(M_y B_z - M_z B_y) - \frac{M_x}{T_1} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(M_z B_x - M_x B_z) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(M_x B_y - M_y B_x) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \right\} \quad (2.5.9)$$

这就是磁化强度的运动方程，称为布洛赫方程。

§ 2.6 旋转坐标系中的布洛赫方程

因为原子核系统的磁化强度作围绕稳定磁场的进动，故引进旋转坐标系会使磁化强度的运动简化。

一、旋转坐标系

设有一矢量函数，在实验室直角坐标系 S 中可表示为

$$\mathbf{F}(t) = iF_x + jF_y + kF_z \quad (2.6.1)$$

现在引入旋转坐标系 S' 。设 $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ ， S' 以角速度 ω 绕 z 轴转动，旋转方向与 \mathbf{M} 进动方向相同。在 S 坐标系中看到

$$\left. \begin{aligned} \frac{di'}{dt} &= \omega \times i' \\ \frac{dj'}{dt} &= \omega \times j' \end{aligned} \right\} \quad (2.6.2)$$

如图 2.6.1 所示。

矢量函数 $\mathbf{F}(t)$ 在 S' 坐标系中的表达式为

$$\mathbf{F}(t) = i'F_{x'} + j'F_{y'} + k'F_{z'} \quad (2.6.3)$$

在 S' 坐标系中 $\mathbf{F}(t)$ 对 t 的微商表达式为

$$\frac{\delta \mathbf{F}(t)}{\delta t} = i' \frac{dF_{x'}}{dt} + j' \frac{dF_{y'}}{dt} + k' \frac{dF_{z'}}{dt} \quad (2.6.4)$$

现在求在 S 坐标系中 $\mathbf{F}(t)$ 对 t 的微商表达式。因为对 S 坐标系 i' 、 j' 、 k' 是随时间变化的，故有

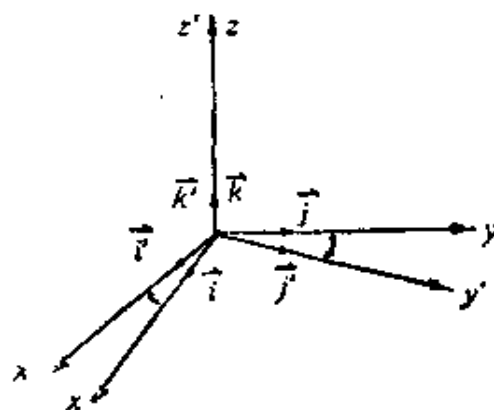


图 2.6.1 旋转坐标系

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathbf{F}(t)}{dt} &= \mathbf{i}' \frac{dF_{x'}}{dt} + \mathbf{j}' \frac{dF_{y'}}{dt} + \mathbf{k}' \frac{dF_{z'}}{dt} \\
&\quad + F_{x'} \frac{d\mathbf{i}'}{dt} + F_{y'} \frac{d\mathbf{j}'}{dt} + F_{z'} \frac{d\mathbf{k}'}{dt} \\
&= \mathbf{i}' \frac{dF_{x'}}{dt} + \mathbf{j}' \frac{dF_{y'}}{dt} + \mathbf{k}' \frac{dF_{z'}}{dt} \\
&\quad + F_{x'} (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{i}') + F_{y'} (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{j}') + F_{z'} (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{k}') \\
&= \frac{\delta \mathbf{F}(t)}{\delta t} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{F}(t) \quad (2.6.5)
\end{aligned}$$

式中右边第一项表示 $\mathbf{F}(t)$ 在 S 坐标系中的时间变化率，第二项表示 $\mathbf{F}(t)$ 随 S' 坐标系一起在 S 坐标系中旋转。

如果
$$\frac{\delta \mathbf{F}(t)}{\delta t} = 0$$

则 $\mathbf{F}(t)$ 在 S' 坐标系中是恒矢量，在 S 坐标系中它以 $\boldsymbol{\omega}$ 为角速度绕 z 轴旋转。

二、在旋转坐标系中在外加磁场作用下磁化强度的运动

按式 (2.5.3)，有

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} \quad (2.6.6)$$

按式 (2.6.5) 有

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \frac{\delta \mathbf{M}}{\delta t} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} \quad (2.6.7)$$

由以上两式，得

$$\frac{\delta \mathbf{M}}{\delta t} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} \quad (2.6.8)$$

令有效磁场

$$\mathbf{B}_e = \mathbf{B} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \quad (2.6.9)$$

则式 (2.6.8) 可写成

$$\begin{aligned}
\frac{\delta \mathbf{M}}{\delta t} &= \gamma \mathbf{M} \times \left(\mathbf{B} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right) \\
&= \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_e \quad (2.6.10)
\end{aligned}$$

或写成分量式

$$\left. \begin{aligned} \frac{\delta M_x'}{\delta t} &= \gamma (M_y' B_{zx'} - M_z' B_{xy'}) \\ \frac{\delta M_y'}{\delta t} &= \gamma (M_z' B_{xy'} - M_x' B_{zx'}) \\ \frac{\delta M_z'}{\delta t} &= \gamma (M_x' B_{zy'} - M_y' B_{zx'}) \end{aligned} \right\} \quad (2.6.11)$$

比较式 (2.5.4) 和 (2.6.11), 可见在 S' 坐标系中 \mathbf{M} 的运动方程与在 S 坐标系 \mathbf{M} 的运动方程在形式上一致, 只是在式 (2.6.11) 中以 \mathbf{B}_e 代替式 (2.5.4) 中 \mathbf{B}_0 。

按式 (2.6.9) 有效磁场由两部分组成: \mathbf{B} 为外加磁场, ω/γ 为与旋转坐标系有关的等效磁场。

设稳定磁场 $\mathbf{B}_0 = k' B_0$, 射频磁场 $\mathbf{B}_1 = i' B_1$ 。有效磁场 (图 2.6.2)

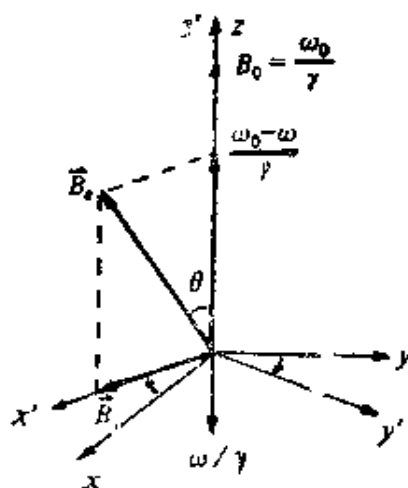


图 2.6.2 有效磁场

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_e &= \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1 + \frac{\omega}{\gamma} = i' B_1 + k' \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \\ &= i' B_1 + k' \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma} \end{aligned} \quad (2.6.12)$$

量值和方向分别为

$$\left. \begin{aligned} B_e &= \sqrt{B_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \\ \text{tg} \theta &= \frac{\gamma B_1}{\omega_0 - \omega} \end{aligned} \right\} \quad (2.6.13)$$

按式 (2.6.10) 在旋转坐标系中磁化强度 \mathbf{M} 围绕有效磁场进动 (图 2.6.3)。进动角速度

$$\omega = \gamma B_e = \gamma \sqrt{B_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad (2.6.14)$$

若在未加射频磁场时 $\mathbf{M} = k' M$, 在此过程中 \mathbf{M} 与 \mathbf{B}_0 的夹角将在 0 到 2θ 之间周期性增大又减小。 \mathbf{M} 的势能随之增大与减小, 不

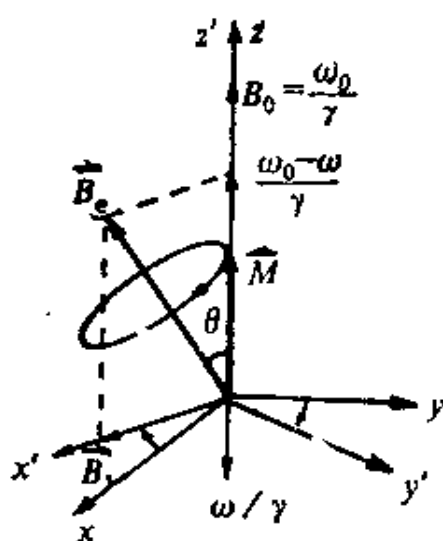


图 2.6.3 在旋转坐标系中磁化强度围绕有效磁场进动

断从射频磁场吸收或辐射能量，但在 M 绕 B_e 进动一周的全过程看， M 从射频磁场无净吸收。

当射频磁场角频率满足核磁共振条件 $\omega = \gamma B_0 = \omega_0$ 时，有效磁场

$$B_e = i' B_1$$

这时在旋转坐标系中磁化强度围绕射频磁场进动，磁化强度始终在 $y'z'$ 平面上（图2.6.4）。在实验室坐标系中，磁化强度除了围绕射频磁场进动外还要随旋转坐

标系统绕 z 轴旋转。这两种运动合成螺旋形运动（图2.3.5）。

三、在旋转坐标系中在弛豫作用下磁化强度的运动

按式 (2.5.8) 有

$$\left. \begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \right\} \quad (2.6.15)$$

在旋转坐标系中有类似的公

式

$$\left. \begin{aligned} \frac{\delta M_{x'}}{\delta t} &= -\frac{M_{x'}}{T_2} \\ \frac{\delta M_{y'}}{\delta t} &= -\frac{M_{y'}}{T_2} \\ \frac{\delta M_{z'}}{\delta t} &= -\frac{M_{z'} - M_0}{T_1} \end{aligned} \right\} \quad (2.6.16)$$

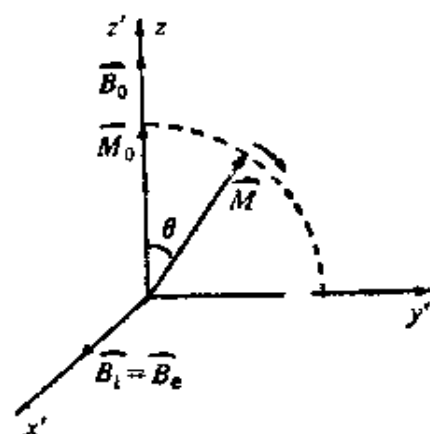


图 2.6.4 当 $\omega = \omega_0$ 时磁化强度围绕射频磁场进动

四、在旋转坐标系中的布洛赫方程

由式 (2.6.11) 和 (2.6.16) 可得在旋转坐标系中的布洛赫方程

$$\left. \begin{aligned} \frac{\delta M_x'}{\delta t} &= \gamma (M_y' B_{cz'} - M_z' B_{cy'}) - \frac{M_x'}{T_2} \\ \frac{\delta M_y'}{\delta t} &= \gamma (M_z' B_{cx'} - M_x' B_{cz'}) - \frac{M_y'}{T_2} \\ \frac{\delta M_z'}{\delta t} &= \gamma (M_x' B_{cy'} - M_y' B_{cx'}) - \frac{M_z' - M_0}{T_1} \end{aligned} \right\} (2.6.17)$$

五、实验室坐标系中的磁化强度

在旋转坐标系中按布洛赫方程求得磁化强度后还要转换为实验室坐标系中的磁化强度。由图 2.6.5 可得磁化强度在实验室坐标系和旋转坐标系的关系式为

$$\left. \begin{aligned} M_x &= M_x' \cos \omega t + M_y' \sin \omega t \\ M_y &= -M_x' \sin \omega t + M_y' \cos \omega t \\ M_z &= M_z' \end{aligned} \right\} (2.6.18)$$

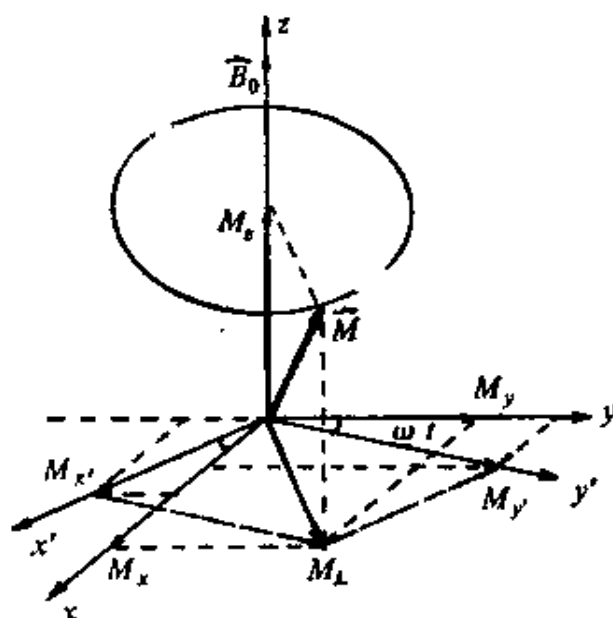


图 2.6.5 两个坐标系中磁化强度的关系

第三章 核磁共振实验方式

可以采用各种方式进行核磁共振实验，主要有连续波方式、脉冲波方式、自旋回波方式、预极化方式、双共振方式和成象方式等。

§ 3.1 连续波方式

把射频磁场连续加到样品上称为连续波方式。为了便于满足核磁共振条件，广泛采用调制方式。调制方式有调场方式和调频方式。

一、连续波方式的外加磁场

设外加磁场的具体形式为稳定磁场 $B_0 = k B_0$ 和左旋射频磁场 $B_1 = i B_1 \cos \omega t - j B_1 \sin \omega t$ ，即

$$\left. \begin{aligned} B_x &= B_1 \cos \omega t \\ B_y &= -B_1 \sin \omega t \\ B_z &= B_0 \end{aligned} \right\} \quad (3.1.1)$$

二、布洛赫方程的稳态解

在外加磁场作用下，原子核系统的磁化强度将发生变化。把外加磁场的具体形式即式 (3.1.1) 代入布洛赫方程式 (2.5.9)，有

$$\left. \begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma (M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma (-M_x B_1 \sin \omega t - M_y B_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \right\} \quad (3.1.2)$$

在射频磁场连续作用下达到稳定状态, 磁化强度 z 分量 M_z 达到稳定值。现在求微分方程在

$$\frac{dM_z}{dt} = 0 \quad (3.1.3)$$

的条件下的解, 称为稳态解。

定义

$$M_{\pm} = M_x \pm iM_y \quad (3.1.4)$$

式中 $i = \sqrt{-1}$ 。利用式 (3.1.2) 第一和第二式可写出

$$\left. \begin{aligned} \frac{dM_+}{dt} &= \gamma (iM_z B_1 e^{-i\omega t} - iM_+ B_0) - \frac{M_+}{T_2} \\ \frac{dM_-}{dt} &= \gamma (-iM_z B_1 e^{i\omega t} + iM_- B_0) - \frac{M_-}{T_2} \end{aligned} \right\} \quad (3.1.5)$$

为了消去上式中与时间有关的项, 可令

$$M_{\pm} = N_{\pm} e^{\mp i\omega t} \quad (3.1.6)$$

式中 N_{\pm} 与时间无关。把它代入式 (3.1.5), 得

$$\left. \begin{aligned} -i\omega N_+ &= i\gamma (M_z B_1 - N_+ B_0) - \frac{N_+}{T_2} \\ i\omega N_- &= i\gamma (-M_z B_1 + N_- B_0) - \frac{N_-}{T_2} \end{aligned} \right\} \quad (3.1.7)$$

化简后, 得

$$N_{\pm} = \frac{\gamma B_1 M_z}{\Delta\omega \mp i/T_2} \quad (3.1.8)$$

式中 $\Delta\omega = \omega_0 - \omega = \gamma B_0 - \omega$ 。

考虑条件式 (3.1.3), 由式 (3.1.2) 第三式, 有

$$\begin{aligned} \frac{M_z - M_0}{T_1} &= -\gamma B_1 (M_x \sin\omega t + M_y \cos\omega t) \\ &= -\gamma B_1 \left\{ \frac{1}{2} (M_+ + M_-) \sin\omega t \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2i} (M_+ - M_-) \cos\omega t \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\gamma B_1}{2i} \left\{ M_+ e^{i\omega t} - M_- e^{-i\omega t} \right\} \\
&= -\frac{\gamma B_1}{2i} \left\{ N_+ - N_- \right\} = -\frac{\gamma^2 B_1^2 T_2 M_z}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2}
\end{aligned}$$

化简后, 得

$$M_z = \frac{(1 + \Delta\omega^2 T_2^2) M_0}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (3.1.9)$$

把上式代入式 (3.1.8), 再由 M_x 的定义式 (3.1.4) 和 (3.1.6), 得

$$\begin{aligned}
M_x &= \frac{1}{2} (M_+ + M_-) \\
&= \frac{1}{2} (N_+ e^{-i\omega t} + N_- e^{i\omega t}) \\
&= \gamma T_2 M_0 \frac{\Delta\omega T_2 B_1 \cos\omega t + B_1 \sin\omega t}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (3.1.10)
\end{aligned}$$

同样可求得

$$M_y = \gamma T_2 M_0 \frac{B_1 \cos\omega t - \Delta\omega T_2 B_1 \sin\omega t}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (3.1.11)$$

可见磁化强度横向分量 M_x 和 M_y 的出现是由于在横向 (xy 平面) 加了射频磁场的缘故。

如果射频磁场 $B_1 = (\gamma^2 T_1 T_2)^{-1/2}$, $\omega = \omega_0$, 即 $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 = 1$, $\Delta\omega = \omega_0 - \omega = 0$, 代入式 (3.1.9)、(3.1.10) 和 (3.1.11), 得

$$\left. \begin{aligned}
M_x &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} M_0 \sin\omega_0 t \\
M_y &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} M_0 \cos\omega_0 t \\
M_z &= \frac{1}{2} M_0
\end{aligned} \right\} \quad (3.1.12)$$

三、旋转坐标系中布洛赫方程的稳态解

利用旋转坐标中布洛赫方程求解稳定状态的磁化强度更加方便直观。

设旋转坐标系以射频磁场角频率 ω 为角速度绕 z 轴左旋。外加磁场具体形式为稳定磁场 $B_0 = k' B_0$, 射频磁场 $B_1 = i' B_1$, 有效磁场如图2.6.2所示, 即式 (2.6.12)

$$\left. \begin{aligned} B_{x'} &= B_1 \\ B_{y'} &= 0 \\ B_{z'} &= B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \end{aligned} \right\} \quad (3.1.13)$$

把上式代入旋转坐标系布洛赫方程式 (2.6.17), 得

$$\left. \begin{aligned} \frac{\delta M_{x'}}{\delta t} &= (\gamma B_0 - \omega) M_{y'} - \frac{M_{x'}}{T_2} \\ \frac{\delta M_{y'}}{\delta t} &= -(\gamma B_0 - \omega) M_{x'} + \gamma B_1 M_{z'} - \frac{M_{y'}}{T_2} \\ \frac{\delta M_{z'}}{\delta t} &= -\gamma B_1 M_{y'} - \frac{M_{z'} - M_0}{T_1} \end{aligned} \right\} \quad (3.1.14)$$

令 $\Delta\omega = \omega_0 - \omega = \gamma B_0 - \omega$, 上式可写成

$$\left. \begin{aligned} \frac{\delta M_{x'}}{\delta t} &= \Delta\omega M_{y'} - \frac{M_{x'}}{T_2} \\ \frac{\delta M_{y'}}{\delta t} &= -\Delta\omega M_{x'} + \gamma B_1 M_{z'} - \frac{M_{y'}}{T_2} \\ \frac{\delta M_{z'}}{\delta t} &= -\gamma B_1 M_{y'} - \frac{M_{z'} - M_0}{T_1} \end{aligned} \right\} \quad (3.1.15)$$

在射频磁场连续作用下达到稳定状态, 磁化强度 $M_{x'}$ 、 $M_{y'}$ 、 $M_{z'}$ 都达到稳定值。现在求微分方程在

$$\frac{\delta M_{x'}}{\delta t} = \frac{\delta M_{y'}}{\delta t} = \frac{\delta M_{z'}}{\delta t} = 0 \quad (3.1.16)$$

的条件下的解, 称为稳态解。

把上述条件式 (3.1.16) 代入式 (3.1.15), 得

$$\left. \begin{aligned} M_{x'} &= \frac{\gamma B_1 T_2^2 \Delta \omega M_0}{1 + \Delta \omega^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \\ M_{y'} &= \frac{\gamma B_1 T_2 M_0}{1 + \Delta \omega^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \\ M_{z'} &= \frac{(1 + \Delta \omega^2 T_2^2) M_0}{1 + \Delta \omega^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \end{aligned} \right\} \quad (3.1.17)$$

如果 $\omega t = 2k\pi$ ($k=0, 1, 2, \dots$), 即两坐标系重合时, 式(3.1.10)、(3.1.11) 和 (3.1.9) 与上式一致。从稳态解可以看到当原子核系统达到平衡状态时, 在旋转坐标系中磁化强度各分量都不随时间变化。但量值与射频磁场的角频率有关, 当 ω 远离 ω_0 即 $\Delta\omega$ 很大时, $M_{x'}$ 和 $M_{y'}$ 都很小, 当 ω 接近 ω_0 即 $\Delta\omega$ 很小时, $M_{x'}$ 和 $M_{y'}$ 才有显著的数值。 $M_{x'}$ 和 $M_{y'}$ 随 ω 变化的图形如图 3.1.1 所示, 可见:

(1) $M_{x'}$ 曲线具有反对称形状

在 $\Delta\omega = \omega_0 - \omega = 0$ 处

$$M_{x'} = 0 \quad (3.1.18)$$

$$\text{在} \quad \Delta\omega = -\frac{1}{T_2} (1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1.19)$$

处具有峰值

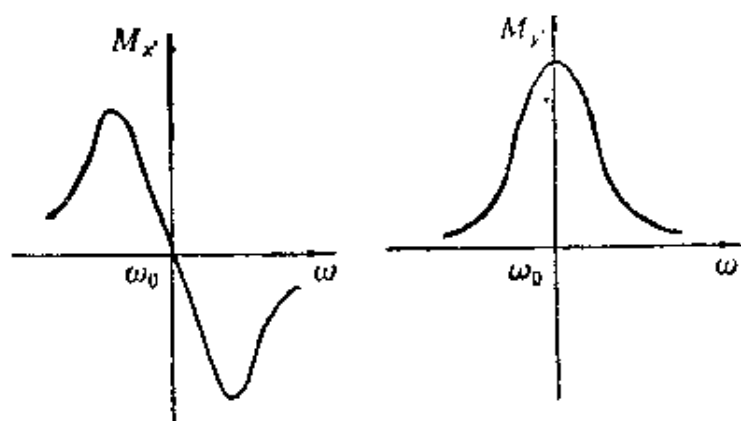


图 3.1.1 布洛赫方程的稳态解

$$M_{x'}_{\text{峰值}} = \frac{1}{2} \frac{\gamma B_1 T_2 M_0}{(1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \quad (3.1.20)$$

当饱和因子 $S = \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ 时

$$M_{x'}_{\text{峰值}} = \frac{1}{2} \gamma B_1 T_2 M_0 \quad (3.1.21)$$

可见 $M_{x'}$ 峰值与射频磁场 B_1 成正比。因为 $M_{x'}$ 与 B_1 平行, B_1 对 $M_{x'}$ 的力矩为零, 故 B_1 与 $M_{x'}$ 间不发生相互作用, 从而不交换能量。这与以上所述 B_0 产生 M_0 相似, 可以把 $M_{x'}$ 看成是 B_1 对样品产生磁化的量度。 $M_{x'}$ 产生的信号称为色散信号。

当饱和因子 $S \gg 1$ 时, $M_{x'}$ 峰值具有极大值

$$M_{x'}_{\text{峰值max}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} M_0 \quad (3.1.22)$$

(2) $M_{y'}$ 曲线具有左右对称的形状

在 $\omega = \omega_0$ 处有一个峰值

$$M_{y'}_{\text{峰值}} = \frac{\gamma B_1 T_2 M_0}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (3.1.23)$$

当饱和因子 $S = \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ 时

$$M_{y'}_{\text{峰值}} = \gamma B_1 T_2 M_0 \quad (3.1.24)$$

可见 $M_{y'}$ 峰值与射频磁场 B_1 成正比。因为 $M_{y'}$ 与 B_1 垂直, B_1 对 $M_{y'}$ 有力矩作用, 故 B_1 与 $M_{y'}$ 间发生相互作用, 从而交换能量。在共振时原子核系统从射频磁场吸收能量, 可以把 $M_{y'}$ 看成是样品共振吸收能量的量度。 $M_{y'}$ 产生的信号称为吸收信号。

当饱和因子 $S = 1$ 时, $M_{y'}$ 峰值具有极大值

$$M_{y'}_{\text{峰值max}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} M_0 \quad (3.1.25)$$

当饱和因子 $S \gg 1$ 时, $M_{y'}$ 峰值趋于零, 这时称为达到饱和。

吸收信号的半宽度

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_2} (1 + \gamma^2 B^2 T_1 T_2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1.26)$$

当饱和因子 $S \ll 1$ 时, $\Delta\omega \approx 1/T_2$; 当 S 增大时, 信号被加宽;

当 $S = 1$ 时 $\Delta\omega \approx \sqrt{2}/T_2$ 。

如果射频磁场 $B_1 = (\gamma^2 T_1 T_2)^{-1/2}$, $\omega = \omega_0$, 即 $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 = 1$, $\Delta\omega = \omega_0 - \omega = 0$, 代入式 (3.1.7), 得

$$\left. \begin{aligned} M_x' &= 0 \\ M_y' &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} M_0 \\ M_z' &= \frac{1}{2} M_0 \end{aligned} \right\} \quad (3.1.27)$$

(3) 转换回实验室坐标系

利用式 (2.6.18) 把上式磁化强度转换为实验室坐标系的表达式, 得

$$\left. \begin{aligned} M_x &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} M_0 \sin \omega_0 t \\ M_y &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} M_0 \cos \omega_0 t \\ M_z &= \frac{1}{2} M_0 \end{aligned} \right\} \quad (3.1.28)$$

以上结果与式 (3.1.12) 完全一致。

如上所述, 在稳定磁场和射频磁场作用下达到共振的稳定态时, 样品中原子核系统产生磁化。磁化强度的纵向分量保持不变。磁化强度的横向分量

$$M_{\perp} = (M_x^2 + M_y^2)^{1/2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} M_0 \quad (3.1.29)$$

其量值不变, 以角速度 ω_0 围绕 z 轴旋转。就是说磁化强度矢量与 z 轴成一角度围绕 z 轴作进动。

四、连续波实验装置

实验装置如图 3.1.2 所示。由磁铁产生的稳定磁场在 z 轴上, 射频磁场线圈在 x 轴上, 接收线圈在 y 轴上。

按电磁学公式

$$B_y = \mu_0 (H_y + M_y) = \mu_0 M_y$$

$$= \mu_0 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} M_0 \cos \omega_0 t \quad (3.1.30)$$

磁化样品产生的通过接收线圈的磁通量

$$\Phi = n B_y A \quad (3.1.31)$$

式中 n 为线圈匝数, A 为线圈截面积。在接收线圈中产生的感应电动势

$$\epsilon = - \frac{d\Phi}{dt}$$

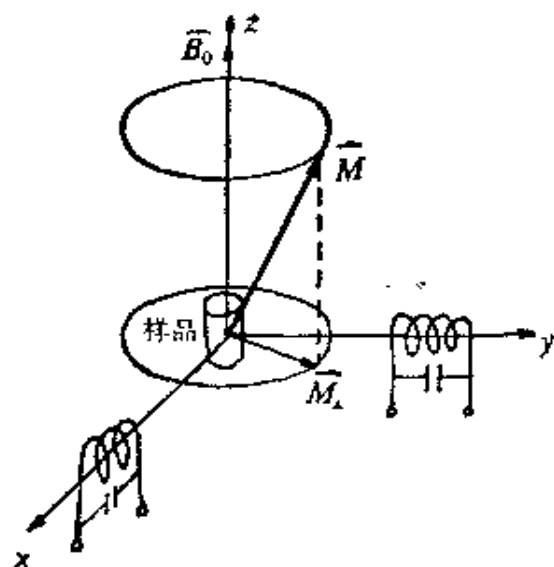


图 3.1.2 连续波方式实验装置

$$= \mu_0 n A \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \omega_0 M_0 \sin \omega_0 t \quad (3.1.32)$$

因为 ω_0 和 M_0 都与稳定磁场 B_0 成正比, 故接收到的吸收信号幅值与 B_0^2 成正比。

五、调场方式

把一个声频交变磁场叠加到稳定磁场 B_0 上对它进行调制, 称为调场方式。

设调制磁场为 $B_m \cos \omega_m t$ 。纵向磁场

$$B_z = B_0 + B_m \cos \omega_m t \quad (3.1.33)$$

设射频磁场 $B_1 = i' B_1$ 的角频率为 ω , 旋转坐标系以角速度 ω 绕 z 轴旋转。在旋转坐标系中, 有效磁场

$$B_e = i' B_1 + k' \left(B_0 + B_m \cos \omega_m t - \frac{\omega}{\gamma} \right) \quad (3.1.34)$$

量值和方向分别为

$$\left. \begin{aligned} B_e &= \sqrt{B_1^2 + \left(B_0 + B_m \cos \omega_m t - \frac{\omega}{\gamma} \right)^2} \\ \tan \theta &= \frac{\gamma B_1}{\omega_0 + \gamma B_m \cos \omega_m t - \omega} \end{aligned} \right\} \quad (3.1.35)$$

在旋转坐标系中, 磁化强度围绕有效磁场进动。进动角速度

$$\omega' = \gamma B_e = \sqrt{(\gamma B_1)^2 + (\omega_0 + \gamma B_m \cos \omega_m t - \omega)^2} \quad (3.1.36)$$

可见当稳定磁场受到调制时, 在旋转坐标系中, 磁化强度进动的角速度也要受到调制。

六、调频方式

把一个声频交变磁场叠加到射频磁场 B_1 上对它进行调制, 称为调频方式。

设调制角频率为 $A \cos \omega_m t$ 。射频磁场的角频率

$$\omega_1 = \omega - A \cos \omega_m t \quad (3.1.37)$$

旋转坐标系以角速度 ω_1 绕 z 轴旋转。在旋转坐标系中, 有效磁场

$$B_e = i B_1 + k \left(B_0 - \frac{\omega - A \cos \omega_m t}{\gamma} \right) \quad (3.1.38)$$

量值和方向分别为

$$\left. \begin{aligned} B_e &= \sqrt{B_1^2 + \left(B_0 - \frac{\omega - A \cos \omega_m t}{\gamma} \right)^2} \\ \text{tg} \theta &= \frac{\gamma B_1}{\omega_0 + A \cos \omega_m t - \omega} \end{aligned} \right\} \quad (3.1.39)$$

在旋转坐标系中, 磁化强度围绕有效磁场进动。进动角速度

$$\omega' = \gamma B_e = \sqrt{(\gamma B_1)^2 + (\omega_0 + A \cos \omega_m t - \omega)^2} \quad (3.1.40)$$

可见当射频磁场的频率受到调制时, 在旋转坐标系中, 磁化强度进动的角速度也要受到调制。

比较式 (3.1.36) 和 (3.1.40), 可见只要令 $A = \gamma B_m$, 调频和调场得到一致的结果。

七、调制方式的信号

在连续波实验中, 要求对磁场的扫描速度很慢。也就是慢慢地改变磁场使通过共振点, 以满足慢通过条件。慢通过条件是磁场通过共振点的时间要比弛豫时间大很多, 这样就可以认为磁场 B_0 是基本不变的, $(\omega_0 - \omega)$ 也是基本不变的, 磁化强度在旋转坐标系中各分量也是基本不变的。因此得到布洛赫方程的稳态解按式 (3.1.17), 当扫描磁场角频率 ω 的值远离共振点 ω_0 时, 磁

化强度的两个分量 M_x' 和 M_y' 都等于零, 这时 $M = M_0$, 系统处于平衡态。当扫描磁场角频率 ω 接近共振点 ω_0 时出现了磁化强度的横向分量 M_x' 和 M_y' 。通过共振点时, $M_x' = 0$, $M_y' = M_y'_{\text{max}}$, 离开共振点时 M_y' 值减小, M_x' 值增大然后减小, 而且在共振点两侧 M_x' 的符号相反。故在旋转坐标系中磁化强度 \vec{M} 只是稍微偏离自己的平衡位置 z' 轴, 画出一个通过 z' 轴的圆锥, 产生的横向分量画出一个通过坐标原点的圆周 (图 3.1.3)。

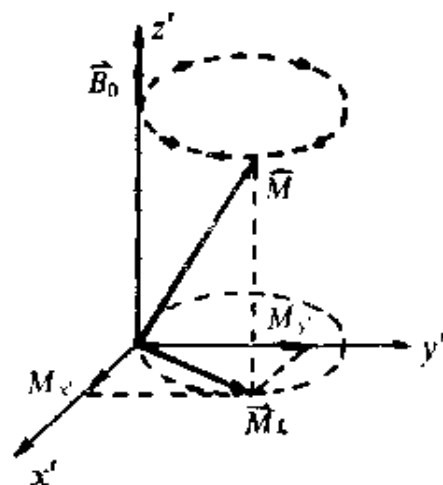


图 3.1.3 在扫描磁场作用下在旋转坐标系中磁化强度的运动

在实验室坐标系中 B_1 与 M_x' 、 M_y' 都随旋转坐标系以 ω 的角速度绕 z 轴旋转。因此在共振点附近扫描时在接收线圈中收到的是被 M_x' 或 M_y' 调制的射频信号, 进行检波就可获得 M_x' 信号或 M_y' 信号。

八、调场方式核磁共振实验装置

实验装置如图 3.1.4 所示。射频振荡器以角频率 ω 振荡并连

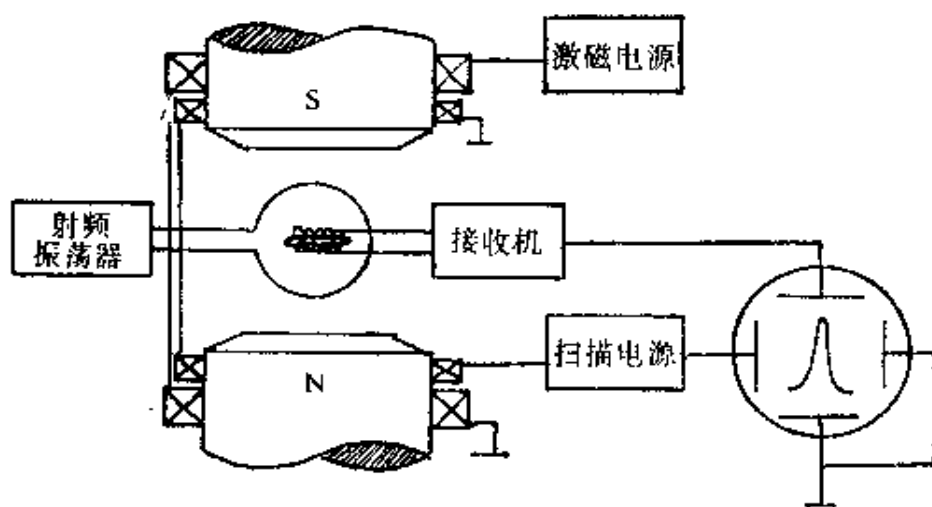


图 3.1.4 调场核磁共振实验装置

续不断地加到发射线圈上。扫描发生器产生一个锯齿波，一路加到磁铁的扫描线圈上，另一路加到示波器的水平偏转板上使同步扫描。当磁场扫描到共振点时，在接收线圈中就会感应出一个频率为 ω_0 的射频信号。这个信号经接收机放大和检波后就得到一个核磁共振信号。将它加到示波器的垂直偏转板上。因扫描是周期性的，所以在示波器上就会周期地出现核磁共振信号。

§ 3.2 脉冲波方式

把射频磁场以脉冲的方式加到样品上称为脉冲波方式。

一、射频脉冲作用前稳定磁场的作用

设稳定磁场 $B_0 = k B_0$ ，按布洛赫方程式 (2.5.9)，有

$$\left. \begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma M_y B_0 - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma M_x B_0 - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \right\} \quad (3.2.1)$$

由式 (3.2.1) 第三式得

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (3.2.2)$$

考虑到 $t \gg T_1$ ，故

$$M_z(t) = M_0$$

就是说磁化强度的 z 分量随时间 t 增长趋向其平衡值 M_0 。按式 (2.1.9) M_0 与 B_0 成正比。

现在考虑横向分量。定义

$$M_+ = M_x + iM_y \quad (3.2.3)$$

把上式对 t 微商再用式 (3.2.1) 第一、第二式代入并求解，得

$$\begin{aligned} M_+(t) &= M_+(0) e^{-t/T_2} \cdot e^{-i\gamma B_0 t} \\ &= M_+(0) e^{-t/T_2} (\cos \omega_0 t - i \sin \omega_0 t) \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

设在稳定磁场作用之前 $t=0$ 时

$$M_x(0) = M_y(0) = 0$$

故 $M_+(0) = M_x(0) + iM_y(0) = 0$

由式 (3.2.4), 得

$$M_+(t) = 0$$

故 $M_x(t) = M_y(t) = 0$ (3.2.5)

就是说磁化强度的横向分量为零。

如上所述, 稳定磁场的作用只产生磁化强度的纵向分量, $M_z = M_0$ 是一个恒量。由于磁化强度的横向分量为零, 故磁化强度没有围绕稳定磁场的进动。

二、射频脉冲的作用

设在 x 轴上加一射频磁场

$$\hat{B}_x(t) = 2B_1 \cos \omega t \quad (3.2.6)$$

式中 $t \ll T_1, T_2$ 。故不用考虑弛豫作用。

射频磁场可看成两个旋转磁场合成。我们取对磁化强度有作用的左旋磁场

$$\mathbf{B}_1 = iB_1 \cos \omega t - jB_1 \sin \omega t \quad (3.2.7)$$

现在选一绕 z 轴以角速度 ω 旋转坐标系 S' , 使射频磁场左旋分量永远在 x' 轴上。在旋转坐标系中有效磁场

$$\mathbf{B}_e = i'B_1 + k\left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right) \quad (3.2.8)$$

在共振点 $\omega = \gamma B_0 = \omega_0$, 故有效磁场

$$\mathbf{B}_e = i'B_1 \quad (3.2.9)$$

按式 (2.6.10) 在旋转坐标系中磁化强度围绕有效磁场即 x' 轴进动, 进动角速度

$$\omega'_1 = \gamma B_e = \gamma B_1 \quad (3.2.10)$$

设射频脉冲作用时间 τ , 磁化强度将转过角度

$$\theta' = \omega'_1 \tau = \gamma B_1 \tau \quad (3.2.11)$$

若 $\tau = \pi / 2\gamma B_1$, 则 $\theta' = \pi / 2$ 。就是说磁化强度 \mathbf{M} 从 z' 轴转到了 y' 轴方向。一般称这样的脉冲为 90° 脉冲 (图 3.2.1 a)。

若 $\tau = \pi / \gamma B_1$, 则 $\theta' = \pi$ 。就是说磁化强度 \mathbf{M} 从 z' 轴转到

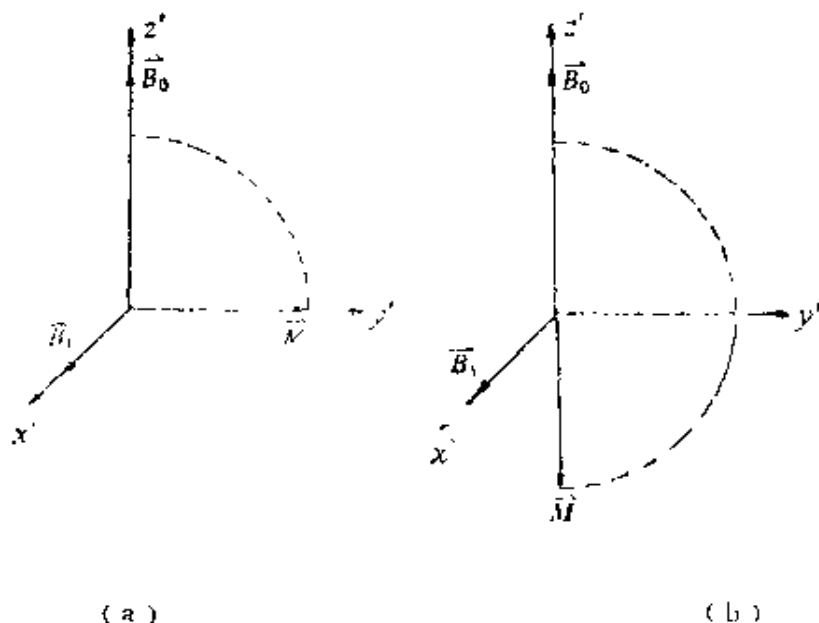


图 3.2.1 90° 脉冲和 180° 脉冲

-z 轴方向。一般称这样的脉冲为 180° 脉冲 (图 3.2.1 b)。

三、90° 脉冲作用后稳定磁场的作用

在 90° 脉冲作用下产生了磁化强度的横向分量

$$M_{x'} = 0, M_{y'} = M_0 \quad (3.2.12)$$

按实验室坐标系和旋转坐标系中磁化强度的关系式 (2.6.18), 得

$$\left. \begin{aligned} M_x &= M_0 \sin \omega_0 t \\ M_y &= M_0 \cos \omega_0 t \end{aligned} \right\} \quad (3.2.13)$$

在 90° 脉冲作用之后, $t=0$ 时

$$\left. \begin{aligned} M_x(0) &= 0 \\ M_y(0) &= M_0 \end{aligned} \right\}$$

$$\therefore M_+(0) = M_x(0) + iM_y(0) = iM_0 \quad (3.2.14)$$

在稳定磁场和弛豫作用下磁化强度的运动方程为式 (3.2.1), 把式 (3.2.14) 代入式 (3.2.4), 得

$$M_+(t) = iM_0 e^{-t/T_2} (\cos \omega_0 t - i \sin \omega_0 t)$$

由 $M_+(t)$ 定义和式 (3.2.2), 得

$$\left. \begin{aligned} M_x(t) &= M_0 e^{-t/T_2} \sin \omega_0 t \\ M_y(t) &= M_0 e^{-t/T_2} \cos \omega_0 t \\ M_z(t) &= M_0 (1 - e^{-t/T_1}) \end{aligned} \right\} \quad (3.2.15)$$

就是说在 90° 脉冲作用后产生了磁化强度的横向分量，故磁化强度围绕稳定磁场进动。由于弛豫作用，磁化强度横向分量的幅值按指数形式随时间衰减，衰减的特征时间为 T_2 ；磁化强度纵向分量随时间增长趋向其平衡值 M_0 ，增长的特征时间为 T_1 （图 3.2.2）。这种进动称为自由进动衰减。

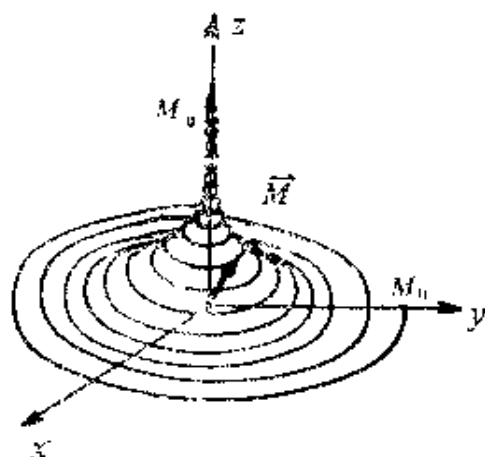


图 3.2.2 磁化强度的自由进动衰减

四、自由感应衰减信号

设接收线圈轴线沿 y 轴，由于

$$\begin{aligned} B_y &= \mu_0 M_y \\ &= \mu_0 M_0 e^{-t/T_2} \cos \omega_0 t \end{aligned} \quad (3.2.16)$$

磁化样品产生通过接收线圈的磁通量

$$\Phi = n B_y A \quad (3.2.17)$$

式中 n 为线圈匝数， A 为线圈截面积。故线圈中产生的感应电动势

$$\begin{aligned} \epsilon &= -\frac{d\Phi}{dt} = -\mu_0 n A \frac{dM_y}{dt} \\ &= \mu_0 n A M_0 \left(\omega_0 e^{-t/T_2} \sin \omega_0 t + \frac{1}{T_2} e^{-t/T_2} \cos \omega_0 t \right) \\ &\approx \mu_0 n A M_0 \omega_0 e^{-t/T_2} \sin \omega_0 t \end{aligned} \quad (3.2.18)$$

式中考虑到 $\cos \omega_0 t$ 的系数与 $\sin \omega_0 t$ 的系数之比是 $1/\omega_0 T_2$ 远小于 1，故把 $\cos \omega_0 t$ 项略去。因此得到随时间周期变化的电动势，其角频率 $\omega_0 = \gamma B_0$ ，其幅值随时间按指数形式衰减，称为自由感应衰减信号（FID）（图 3.2.3）。因 M_0 和 ω_0 都与稳定磁场成正

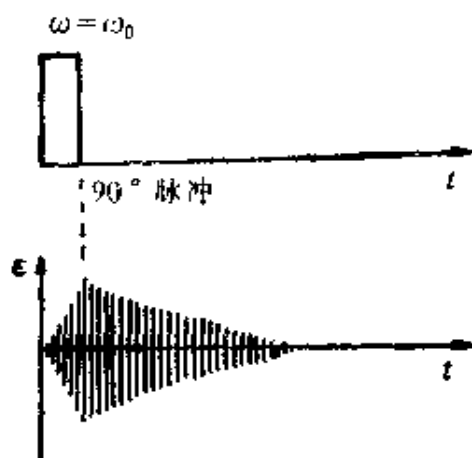


图 3.2.3 自由感应衰减信号

比，故自由感应衰减信号的最大值与稳定磁场的平方成正比。

五、脉冲波实验装置

实验装置如图 3.2.4 所示。

磁铁产生稳定磁场。射频振荡器发射的连续振荡被射频门调制变成射频脉冲加到发射线圈上。要求射频振荡器开关时间很短，以使射频脉冲的包络线成为直角形状，而且也要求脉冲宽度很小，

以便在这段时间内不发生明显的弛豫效应。在接收线圈中得到的是幅度逐渐衰减的射频信号，把它在接收机中进行放大和检波就得到自由感应衰减信号。把它送到显示记录器。

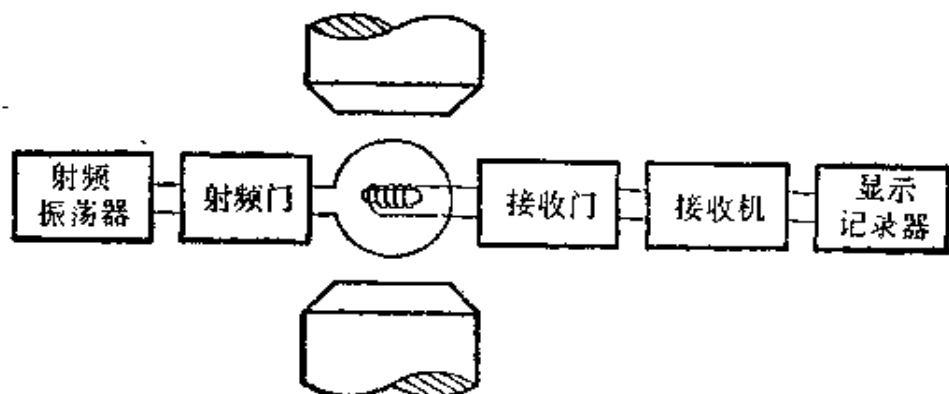


图 3.2.4 脉冲波实验装置

§ 3.3 自旋回波方式

如果样品所在处稳定磁场有很大的不均匀性，横向弛豫时间很短，难以接收核磁共振信号，这时可采用自旋回波方式。自旋回波方式就是给样品加上几个频率为 $\omega_0 = \gamma B_0$ 的射频脉冲，然后观察脉冲之间和脉冲之后的核感应信号。

一、自旋回波信号

设在样品上有稳定磁场 $B_0 = k B_0$ 作用，在垂直方向上加上频率为 $\omega_0 = \gamma B_0$ 的 $90^\circ - \tau - 180^\circ$ 脉冲序列。

如上所述，在 90° 脉冲以后产生磁化强度的自由感应衰减信号，衰减的速度决定于弛豫时间 T_2 ，其中包含两个因素：一个是原子核系统的自然弛豫，另一个是磁场非均匀性引起的弛豫。因此，如果样品处在非均匀磁场中，信号衰减很快。在 90° 脉冲以后经过时间 τ 再给样品加上一个 180° 脉冲，再经过 τ 时间就会出现第二个核感应信号，这就是自旋回波信号（图 3.3.1）。

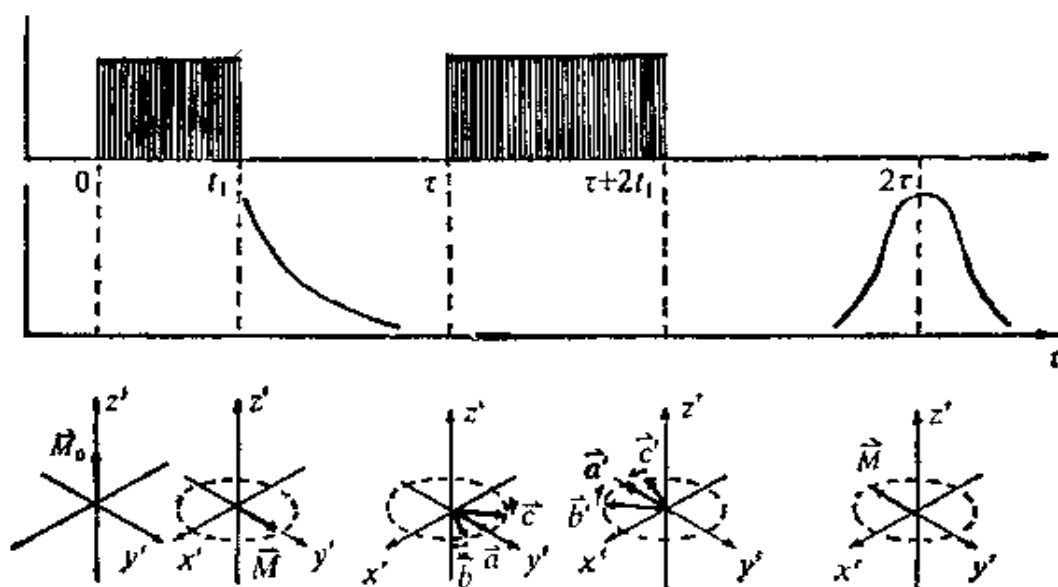


图 3.3.1 自旋回波信号

二、自旋回波原理

设在稳定磁场 $B = k B_0$ 中样品磁化强度 M_0 ，射频脉冲的角频率 $\omega_0 = \gamma B_0$ ，旋转坐标系的角速度为 ω_0 。在旋转坐标系的 x' 轴上加一个 90° 脉冲， M_0 便从 z' 轴倾倒在 y' 轴上。由于稳定磁场不均匀，脉冲过后，样品中各磁矩分别以各自稍微不同的进动频率围绕 B_0 作自由进动。由于进动频率不同，各磁矩进动的位相分散了。设频率为 ω_0 的磁矩仍在 y' 轴上（如图中 a ），频率为 $\omega_0 + \nu$ 和 $\omega_0 - \nu$ 的磁矩分别超前和落后 y' 轴（如图中 b 和 c ）。自由进动信号也就衰减了。如果在自由进动信号衰减不久，经过

τ 时间 ($T_2 > \tau > T_2^*$), 再在 x' 轴上加一个 180° 脉冲, 所有磁矩都要绕 x' 轴旋转 180° , 这时 a 、 b 、 c 分别变到 a' 、 b' 、 c' , 它们进动的频率仍保持不变。因此, 原来进动得快而在前面的 b 现在落在后面, 原来进动得慢而在后面的 c 现在跑在前面, 在继续进动时这些磁矩不是继续分散而是逐渐集中。再过 τ 时间它们又会聚集到 $-y'$ 轴上而产生自旋回波信号。

三、自旋回波实验装置

实验装置如图 3.3.2 所示。射频振荡器以角频率 $\omega_0 = \gamma B_0$ 振荡, 经过脉冲程序器产生 $90^\circ - \tau - 180^\circ$ 射频脉冲序列, 脉冲经过谐振线圈, 有射频磁场作用于线圈中的样品, 使样品各部分的磁化强度产生转动。在脉冲作用结束, 谐振线圈接收到自由感应衰减信号和自旋回波信号。信号经过放大检波后送到示波器显示。

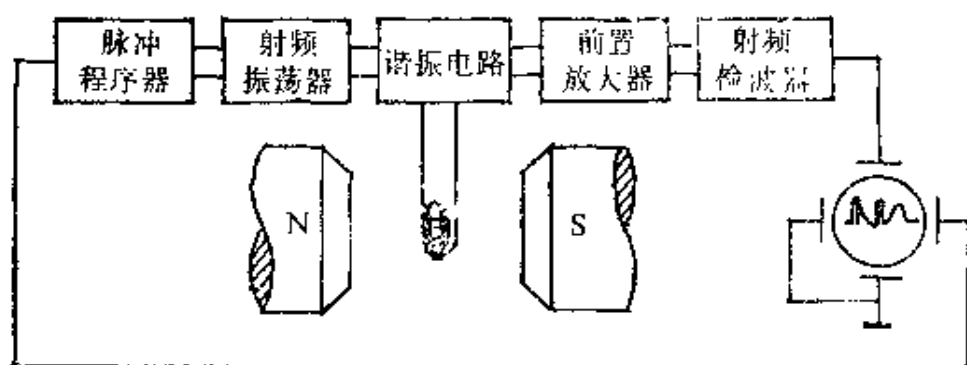


图 3.3.2 自旋回波实验装置

§ 3.4 预极化方式

如果稳定磁场很弱, 它产生的磁化强度也很小, 采用连续波方式或脉冲波方式所得核磁共振信号便很弱, 这时可采用预极化方式。预极化方式是在稳定磁场的垂直方向上加一较强的预极化磁场, 使样品产生一个较大的横向磁化强度, 然后观察撤去预极化磁场后的核感应信号。

一、预极化磁场的作用

设稳定磁场 $B_0 = k B_0$, 预极化磁场 $B_p = j B_p$, 总磁场

$$\mathbf{B} = j\mathbf{B}_p + k\mathbf{B}_0 \quad (3.4.1)$$

在总磁场和自旋-晶格弛豫作用下, 样品产生稳定磁化, 沿总磁场产生磁化强度, 按式 (2.1.9) 其数值:

$$\mathbf{M} = \frac{I(I+1)Ng^2\mu_N^2}{3kT}\mathbf{B} \quad (3.4.2)$$

式中 N 、 g 、 k 、 T 等量的意义见公式 (2.1.3) 和 (2.1.4)。因为 $B_p \gg B_0$, \mathbf{B} 的方向接近 \mathbf{B}_p , \mathbf{M} 的方向也接近 \mathbf{B}_p (图 3.4.1)。

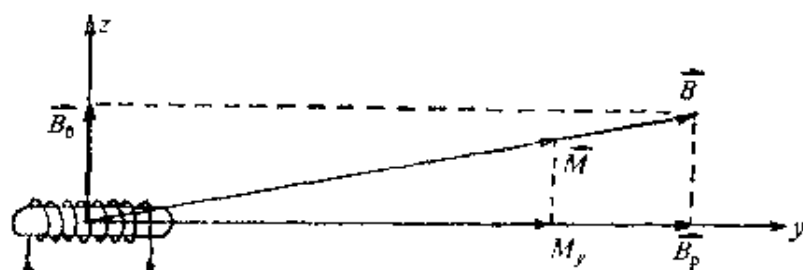


图 3.4.1 极化磁场产生很大的横向磁化强度

二、自由感应衰减信号

在预极化磁场产生稳定磁化 (极化时间 $\gg T_1$) 以后, 突然撤去预极化磁场 \mathbf{B}_p 。因时间很短磁化强度的数值和方向都来不及变化。以后这个磁化强度 \mathbf{M} 便在稳定磁场 \mathbf{B}_0 的作用下围绕 \mathbf{B}_0 进动。进动的角速度

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (3.4.3)$$

由于弛豫作用, 在磁化强度进动的同时, 横向分量逐渐减小, 纵向分量逐渐增大。按式 (3.2.15), 有

$$\left. \begin{aligned} M_x(t) &= M e^{-t/T_2} \sin \omega_0 t \\ M_y(t) &= M e^{-t/T_2} \cos \omega_0 t \\ M_z(t) &= M (1 - e^{-t/T_1}) \end{aligned} \right\} \quad (3.4.4)$$

设接收线圈轴线沿 y 轴, 由于

$$\begin{aligned} B_y &= \mu_0 M_y \\ &= \mu_0 M e^{-t/T_2} \cos \omega_0 t \end{aligned} \quad (3.4.5)$$

磁化样品产生通过接收线圈的磁通量

$$\Phi = n B_y A \quad (3.4.6)$$

式中 n 为线圈匝数, A 为线圈截面积。故线圈中产生的感应电动势

$$\begin{aligned}\varepsilon &= -\frac{d\Phi}{dt} = -\mu_0 n A \frac{dM_y}{dt} \\ &= \mu_0 n A M \left(\omega_0 e^{-t/T_2} \sin \omega_0 t + \frac{1}{T_2} e^{-t/T_2} \cos \omega_0 t \right) \\ &\approx \mu_0 n A M \omega_0 e^{-t/T_2} \sin \omega_0 t\end{aligned}\quad (3.4.7)$$

式中考虑到 $\cos \omega_0 t$ 的系数与 $\sin \omega_0 t$ 的系数之比是 $1/\omega_0 T_2$ 远小于 1, 故把 $\cos \omega_0 t$ 项略去。因此得到随时间周期变化的电动势, 其角频率 $\omega_0 = \gamma B_0$, 其幅值随时间按指数形式衰减, 称为自由感应衰减信号 (FID) (图 3.4.2)。

如果线圈轴线与稳定磁场间的夹角 θ 不是 $\pi/2$, 则在式 (3.4.5) 中磁化强度 M 应由 $M \sin \theta$ 代替, 式 (3.4.6) 中应乘上因子 $\cos(\pi/2 - \theta) = \sin \theta$ (图 3.4.3), 故式 (3.4.7) 成为

$$\varepsilon \approx \mu_0 n A M \omega_0 \sin^2 \theta e^{-t/T_2} \sin \omega_0 t \quad (3.4.8)$$

可见 θ 角的大小只影响信号的大小而不影响进动的频率。

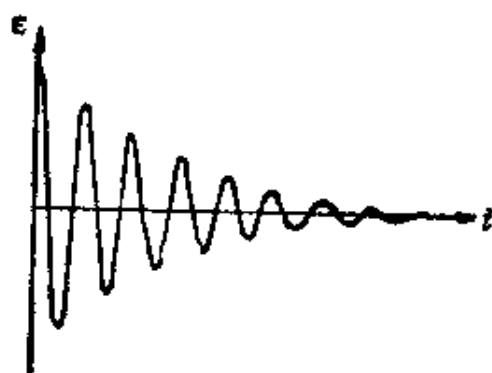


图 3.4.2 预极化自由感应衰减信号

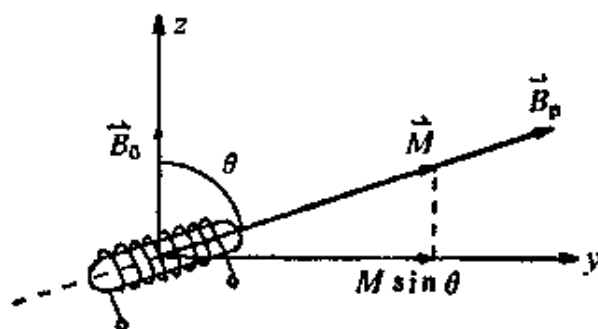


图 3.4.3 极化线圈与 B_0 不垂直情况

三、同步极化

在上述预极化时极化电流大、极化时间长, 造成消耗功率大、观测周期长。为了克服这些缺点可采用同步极化。同步极化就是使用一系列极化脉冲。选择恰当的时刻触发极化脉冲, 即当样品磁化强度和极化磁场线圈轴线一致时施加极化脉冲。并且调整极化脉冲之间的间隔, 使下一次磁化强度和极化磁场线圈轴线

一致时再施加极化脉冲。这样一来，在一系列极化脉冲的作用下，样品的磁化强度逐渐增大，这就是同步极化。

在两个极化脉冲的间隔内，样品磁化强度在稳定磁场中进动，将在线圈中产生自由感应衰减信号，在一系列极化脉冲的作用下，自由感应衰减信号逐渐增大（图3.4.4）。

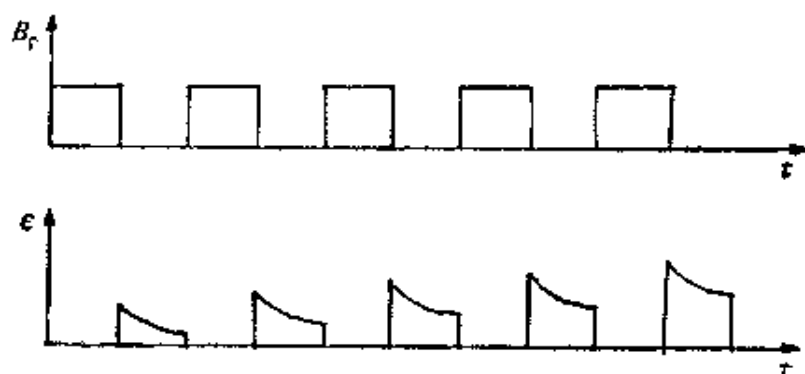


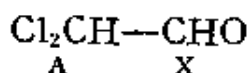
图 3.4.4 同步极化自由感应衰减信号

§ 3.5 双共振方式

双共振方式是同时用两种不同共振频率的交变磁场激发样品，使样品中两种互相耦合的自旋系统同时发生共振，这样就可以通过一个自旋系统的共振来检测或影响另一系统的共振状态。这种双共振可以发生在原子核系统之间，也可以发生在电子系统和原子核系统之间。

一、核磁双共振 (DNMR)

设在分子中具有不同自旋的原子核，或虽是同一种原子核但它们在不同的化学键位置，这两种核的共振频率不相同，在共振时彼此间将发生影响。例如在



中，氢核在分子的不同位置。由于A核和X核的耦合而产生四个能级，它的正常谱有四条谱线（图3.5.1）。A核是被观察的，X核是受到另一个射频磁场干扰的。

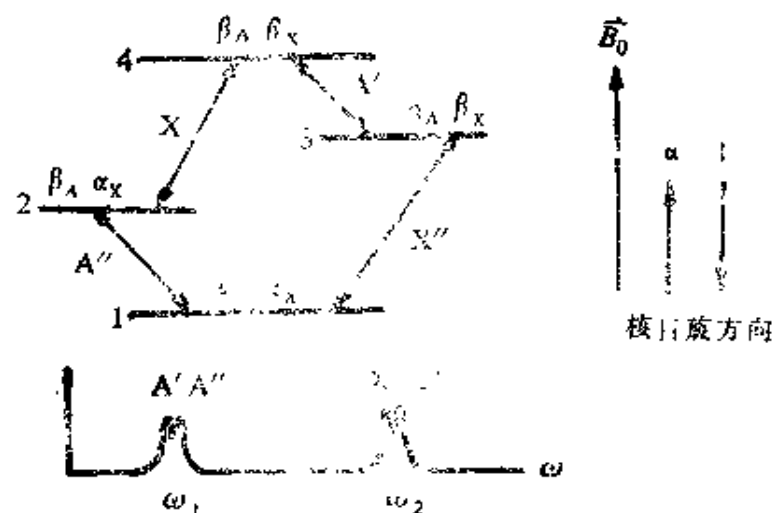


图 3.5.1 $\text{ClCH}_2\text{-CHO}$ 中 ^1H 在磁场中能级的分裂

由于干扰磁场的强度不同将有不同的作用。一般是根据所加干扰磁场的强度 γB_1 (以频率为单位) 对比自旋耦合常数 J (或谱线宽度 $\Delta\nu$) 的大小以及所引起被测谱线的变化把双共振分为下述几种:

(1) 自旋去耦 ($\gamma B_1 \gg J$)

如果用一个很强的干扰磁场 B_1 (角频率 ω_1) 把 X 核激发到共振饱和, 结果 A-X 间的耦合消去。若同时施加另一射频磁场

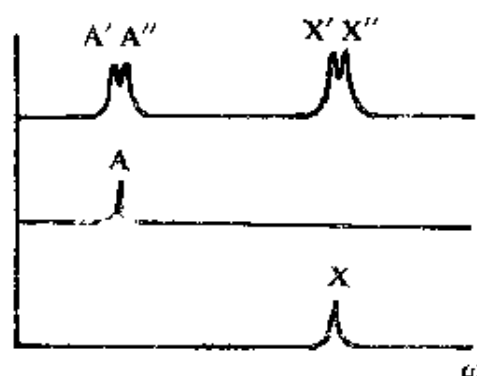


图 3.5.2 自旋去耦双共振谱线

B_1 (角频率 ω_1), 当 $\omega_1 = \gamma_A B_0$ 时, 可观测到来自 A 核的单一谱线; 反之, 若把 A 核激发到共振饱和, 可以观测到来自 X 核的单一谱线 (图 3.5.2)。这种双共振称为自旋去耦。因为原子核间的耦合常常使谱线分裂得很复杂, 或者使谱线展宽, 利用自旋去耦可以提高检测的分辨率。

(2) 核间双共振 ($\gamma B_1 \ll J$)

如果干扰磁场很弱, 干扰磁场引起的共振只改变能级上的粒

子数分布，结果引起其他能级上共振信号强度的改变。我们知道 A' 谱线的强度决定于能级 3 与能级 4 上粒子数差额 $n_3 - n_4$ 。当 ω_2 不满足这个系统中任何两个能级的共振条件时， $n_3 - n_4$ 不发生变化， A' 谱线强度不变。随着 ω_2 扫描，得到一条水平线。当 ω_2 扫到 A' 谱线时，两个交变磁场角频率相等，即 $\omega_2 = \omega_1$ ，于是产生一个差拍信号。当 ω_2 扫到 A'' 谱线时，能级 1 与能级 2 之间发生共振吸收，能级 1 和能级 2 上的粒子数将发生变化，但它不影响 $n_3 - n_4$ ，因此 A' 谱线强度不变，仍然得到一条水平线。当 ω_2 扫到 X' 谱线时，能级 2 与能级 4 之间发生共振吸收，有一些原子核从能级 2 跃迁到能级 4，使能级 4 上的粒子数增加，因此 $n_3 - n_4$ 减小， A' 谱线强度下降，于是出现一个负的信号。当 ω_2 扫到 X'' 线时，能级 1 与能级 3 之间发生共振吸收，有一些原子核从能级 1 跃迁到能级 3，使能级 3 上的粒子数增加，因此 $n_3 - n_4$ 增加， A' 谱线强度增大，于是出现一个正的信号。同理，如果监视 A'' 谱线，同时扫描 ω_1 可得到相反的情况（图 3.5.3）。这种双共振称为核间双共振。

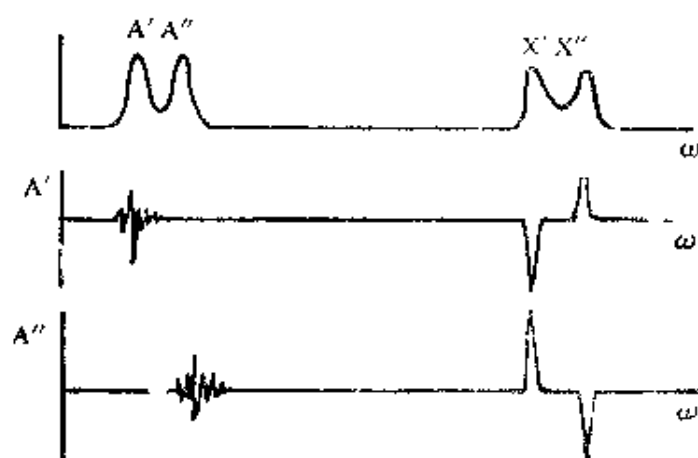


图 3.5.3 核间双共振谱线

(3) 自旋微扰 ($\gamma B_2 \approx \Delta \frac{1}{2}$)

如果加大干扰磁场强度，干扰磁场将引起能级裂距的改变，结果除使其他能级间共振强度变化外，还将引起谱线位移。这种双共振称为自旋微扰。

自旋微扰和核间双共振用来使一些复杂的波谱分析变得比较清楚。

(4) 核欧沃豪斯效应 ($\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \approx 1$)

利用核磁双共振还可以提高某些核的检测灵敏度。如果两种互相耦合的原子核，其中一种原子核共振信号强，另一种原子核共振信号弱，则可利用第一种原子核的共振激发对第二种原子核产生极化，从而使第二种原子核共振信号增强，这种现象称为核欧沃豪斯 (Overhauser) 效应。

核欧沃豪斯效应原理如图 3.5.4 所示。设 AX 系统的能级如图所示，图中“ α ”表示 A 核或 X 核处于平行于磁场的状态，“ β ”表示 A 核或 X 核处于与磁场方向相反的状态。在能级 1 和能级 2 之间的跃迁以及能级 3 和能级 4 之间的跃迁产生 A 核的谱线；在能级 1 和能级 3 之间的跃迁以及能级 2 和能级 4 之间的跃迁产生 X

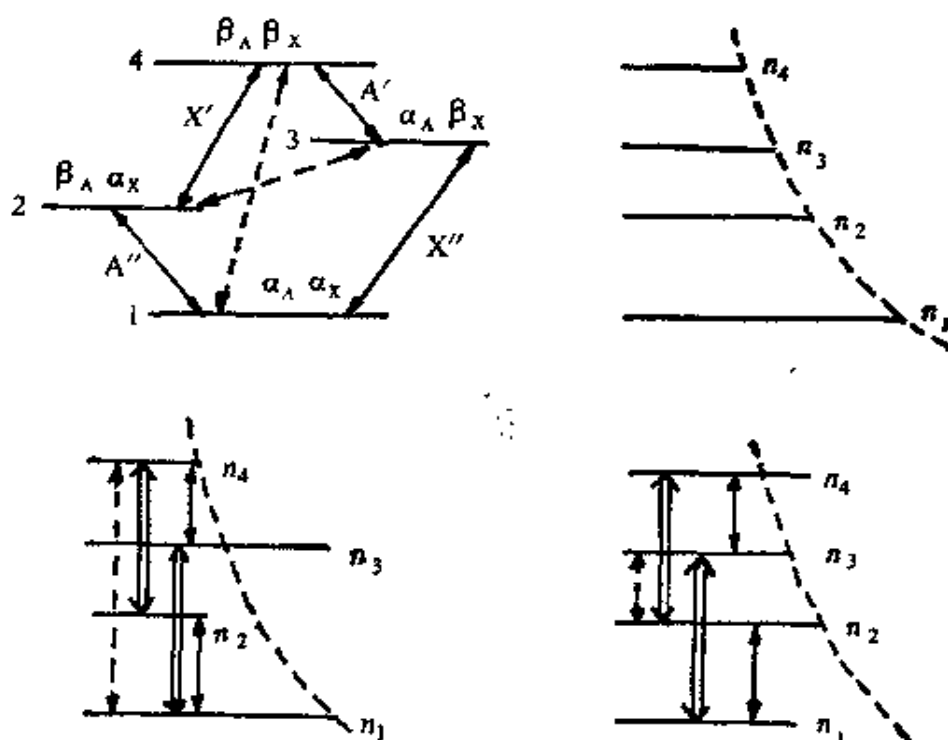


图 3.5.4 核欧沃豪斯效应

核的谱线。在平衡态时各能级上的粒子数分布服从玻耳兹曼分布，图中 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 表示相应能级上的粒子数。按式 (1.4.

11 c) 和(2.1.1), 观察A核谱线, 可以把平衡态时A核在两种状态“ α ”和“ β ”的粒子数 N_+^0 和 N_-^0 之比写成

$$N_+^0/N_-^0 = \exp[g_A \mu_N B_0 / kT] \quad (3.5.1)$$

A核谱线强度决定于这个比值。

若用较大功率的干扰磁场 B_2 作用于样品, 并且使其角频率 ω_2 满足X核的共振条件, 则X核的谱线将被饱和。图中双线箭头表示X核在能级1和能级3之间以及能级2和能级4之间产生的饱和跃迁, 因此使这些能级上的粒子数相等, 即 $n_1 = n_3$, $n_2 = n_4$ 。

如果在能级1和能级4之间存在很强的弛豫跃迁时, 能级1和能级4要维持玻耳兹曼分布, 而能级2上粒子数比玻耳兹曼分布少, 能级3上粒子数比玻耳兹曼分布多, 从而使 $(n_1 - n_2)$ 和 $(n_3 - n_4)$ 比平衡态时增大, 因而信号强度也增大。经计算得当X核饱和时, A核在两种状态“ α ”和“ β ”的粒子数 N^+ 和 N^- 之比为

$$N^+/N^- = \exp[(g_A \mu_N + g_X \mu_N) B_0 / kT] \quad (3.5.2)$$

比较式(3.5.1)和(3.5.2)可见, 当X核饱和, 对比平衡态时, 它使A核在两个状态上的粒子数增加, 这相当于A核的磁矩从 $g_A \mu_N I$ 增加到 $(g_A \mu_N + g_X \mu_N) I$ 。可见增加的倍数为

$$f = 1 + \frac{g_X \mu_N}{g_A \mu_N} = 1 + \frac{\gamma_X}{\gamma_A} \quad (3.5.3)$$

因此A核的核磁共振信号也增加了这么多倍。这种现象称为正的核欧沃豪斯效应。

如果在能级2与能级3之间存在很强的弛豫跃迁时, 能级2和能级3要维持玻耳兹曼分布, 而能级1上粒子数比玻耳兹曼分布少, 能级4上粒子数比玻耳兹曼分布多。从而使得 $(n_1 - n_2)$ 和 $(n_3 - n_4)$ 比平衡态时减小, 而且是负的, 两能级上粒子数反转, 形成负极化, 这种现象称为负的核欧沃豪斯效应。

核欧沃豪斯效应主要用来增强较弱的核磁共振信号。例如 ^{13}C 核自然丰度低, 磁矩较小, 因此核磁共振信号很弱, 不易观测。但在分子中, 由于 ^{13}C 核与 ^1H 核相距很近, 两者的弛豫效应很明

显。因此，当观测 ^{13}C 信号时，都是使 ^1H 共振发生饱和以产生正的核欧沃豪斯效应，以增强 ^{13}C 的核磁共振信号。

二、电子核磁双共振 (ENDOR)

电子系统与原子核系统间的相互作用使这两种自旋系统互相耦合。核磁共振对于电子自旋共振来说只是一个小的扰动，但电子自旋共振对核磁共振却能产生大的影响。电子自旋达到饱和共振使原子核能级上粒子数分布远离热平衡分布，或低能级上被更多的粒子占据着，对原子核产生极化作用；或高能级上被更多的粒子占据着，形成粒子数反转，对原子核产生负极化作用。

设原子核自旋量子数 $I = 1/2$ ，磁量子数 $m_I = \pm 1/2$ ；电子自旋量子数 $s = 1/2$ ，磁量子数 $m_s = \pm 1/2$ 。考虑到电子系统、原子核系统以及它们的耦合作用，在磁场中系统的能量为

$$E(m_s, m_I) = g_s \mu_B B_0 m_s - g_I \mu_N B_0 m_I + A m_s m_I \quad (3.5.4)$$

式中 g_s 是电子自旋朗德因子， μ_B 是玻耳磁子， A 为耦合系数。对于弱耦合，右边第三项可略去。

电子系统在磁场中有两个能级，由于电子系统与原子核系统的耦合作用，每个电子能级又分裂为两个能级，共有四个能级如图 3.5.5 所示。图中 α 表示平行于磁场的状态， β 表示反平行于磁场的状态， e 表示电子， N 表示核。四个能级为 $\beta_e \alpha_N$ 、 $\beta_e \beta_N$ 、 $\alpha_e \alpha_N$ 、 $\alpha_e \beta_N$ 。

交变磁场引起的能级间跃迁选择定则为

$$\left. \begin{array}{ll} \Delta m_s = \pm 1, & \Delta m_I = 0 \\ \text{或} & \Delta m_s = 0, \quad \Delta m_I = \pm 1 \end{array} \right\} \quad (3.5.5)$$

前者对应于电子自旋共振，后者对应于核磁共振。电子与核相互作用而产生的弛豫跃迁为

$$\alpha_e \beta_N \longleftrightarrow \beta_e \alpha_N \quad \text{或} \quad \alpha_e \alpha_N \longleftrightarrow \beta_e \beta_N$$

在稳定磁场中，在平衡态时各能级上粒子数的分布服从玻耳兹曼分布。按式 (2.1.1)，有

$$N_i = N \exp(-E_i/kT) \quad (3.5.6)$$

设 $N = 1$ ，并考虑到式 (3.5.4)，得各能级上核粒子数

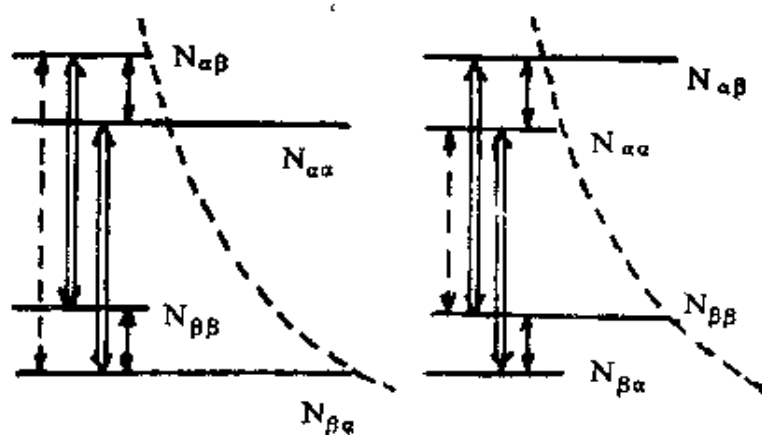
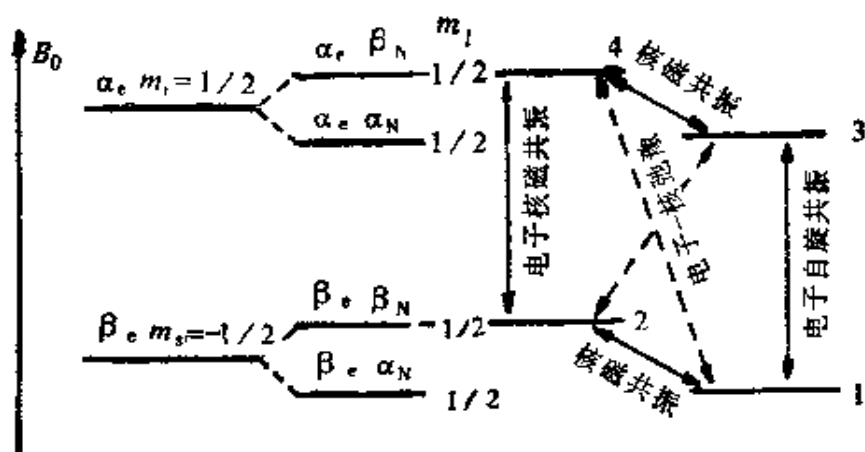


图 3.5.5 电子核磁双共振

$$\left. \begin{aligned} N_{\alpha\alpha} &= \exp[(-g_e\mu_B + g_I\mu_N)B_0/2kT] \\ N_{\alpha\beta} &= \exp[(-g_e\mu_B - g_I\mu_N)B_0/2kT] \\ N_{\beta\alpha} &= \exp[(g_e\mu_B + g_I\mu_N)B_0/2kT] \\ N_{\beta\beta} &= \exp[(g_e\mu_B - g_I\mu_N)B_0/2kT] \end{aligned} \right\} \quad (3.5.7)$$

由上式可得核自旋在 α 态和 β 态上的相对粒子数分布为

$$\begin{aligned} \frac{N_0^+}{N_0^-} &= \frac{N_{\alpha\alpha} + N_{\beta\alpha}}{N_{\alpha\beta} + N_{\beta\beta}} \\ &= \frac{\exp[(-g_e\mu_B + g_I\mu_N)B_0/2kT] + \exp[(g_e\mu_B + g_I\mu_N)B_0/2kT]}{\exp[(-g_e\mu_B - g_I\mu_N)B_0/2kT] + \exp[(g_e\mu_B - g_I\mu_N)B_0/2kT]} \\ &= \exp(g_I\mu_N B_0/kT) \end{aligned} \quad (3.5.8)$$

若用较大功率的交变磁场作用于样品，并使其角频率满足电

子自旋共振条件,产生电子自旋共振,电子自旋从能级 $\beta_e\beta_N \rightarrow \alpha_e\beta_N$ 或 $\beta_e\alpha_N \rightarrow \alpha_e\alpha_N$, 并且达到饱和, 即两能级上粒子数相等, 故有

$$\left. \begin{aligned} N_{\alpha\beta} &= N_{\beta\beta} = \frac{1}{2}N^- \\ N_{\alpha\alpha} &= N_{\beta\alpha} = \frac{1}{2}N^+ \end{aligned} \right\} \quad (3.5.9)$$

如果电子与核相互作用而产生的弛豫跃迁是 $\alpha_e\beta_N \rightarrow \beta_e\alpha_N$ 。在这一过程中电子从 α 态跃迁到 β 态而核从 β 态跃迁到 α 态。这一弛豫跃迁使能级 $\alpha_e\beta_N$ 、 $\beta_e\alpha_N$ 维持玻耳兹曼分布, 而 $\beta_e\beta_N$ 比玻耳兹曼分布少, $\alpha_e\alpha_N$ 比玻耳兹曼分布多。故能级 $\beta_e\alpha_N$ 与 $\beta_e\beta_N$ 上粒子数之差和能级 $\alpha_e\alpha_N$ 与 $\alpha_e\beta_N$ 上粒子数之差都增大。原子核在 α 态和 β 态上的相对粒子数分布为

$$\begin{aligned} \frac{N^+}{N^-} &= \frac{N_{\beta\alpha}}{N_{\beta\beta}} = \frac{N_{\beta\alpha}}{N_{\alpha\beta}} \\ &= \frac{\exp[(g_s\mu_B + g_I\mu_N)B_0/2kT]}{\exp[(-g_s\mu_B - g_I\mu_N)B_0/2kT]} \\ &= \exp[(g_s\mu_B + g_I\mu_N)B_0/kT] \quad (3.5.10) \end{aligned}$$

比较式 (3.5.8) 和 (3.5.10), 可见当电子自旋共振达到饱和时, 原子核在两个状态上粒子数的比值增加。增加的倍数

$$f = \frac{g_s\mu_B + g_I\mu_N}{g_I\mu_N} = 1 + \frac{g_s\mu_B}{g_I\mu_N} = 659 \quad (3.5.11)$$

原子核在 α 态和 β 态比值的增加, 说明有更多的原子核处于 α 态, 即方向与磁场平行, 就是说电子自旋共振产生了核自旋的极化。样品中磁化强度增大, 因而核磁共振信号也增大。这种现象称为正的电子核欧沃豪斯效应。

如果电子与核相互作用而产生的弛豫跃迁是 $\alpha_e\alpha_N \rightarrow \beta_e\beta_N$ 。在这一过程中电子从 α 态跃迁到 β 态, 而核也是从 α 态跃迁到 β 态。这一弛豫跃迁使能级 $\alpha_e\alpha_N$ 、 $\beta_e\beta_N$ 维持玻耳兹曼分布, 而 $\beta_e\alpha_N$ 上粒子数比玻耳兹曼分布少, $\alpha_e\beta_N$ 上粒子数比玻耳兹曼分布多, 故能级 $\beta_e\alpha_N$ 与 $\beta_e\beta_N$ 上粒子数之差和能级 $\alpha_e\alpha_N$ 与 $\alpha_e\beta_N$ 上粒子数之差都减小。原子核在 α 态和 β 态上的相对粒子数分布为

$$\begin{aligned}\frac{N^+}{N^-} &= \frac{N_{\beta\alpha}}{N_{\alpha\beta}} = \frac{N_{\alpha\alpha}}{N_{\beta\beta}} \\ &= \frac{\exp[-(g_I\mu_B + g_I\mu_N)B_0/2kT]}{\exp[(g_I\mu_B - g_I\mu_N)B_0/2kT]} \\ &= \exp[-(g_I\mu_B + g_I\mu_N)B_0/kT] \quad (3.5.12)\end{aligned}$$

比较式 (3.5.8) 和 (3.5.12), 可见当电子自旋共振达到饱和时, 原子核在两个状态上粒子数的比值减小。两能级上粒子数反转。增加的倍数

$$f = \frac{-g_I\mu_B + g_I\mu_N}{g_I\mu_N} = 1 - \frac{g_I\mu_B}{g_I\mu_N} \quad (3.5.13)$$

由于 $g_I\mu_B \gg g_I\mu_N$, 所以 f 为负值。这时磁化强度为负值, 它与稳定磁场方向相反, 就是说产生了负的极化。由于饱和度不同或其他弛豫的影响, 核磁共振信号可能比原来信号小或可能变成很大的负信号。这种现象称为负的电子核欧沃豪斯效应。

三、光泵核磁双共振

(1) ^3He 的性质和能级

设样品是氦的同位素 ^3He , ^3He 的原子核是由两个质子和一个中子组成, 具有核自旋量子数 $I = 1/2$ 。 ^3He 原子有两个电子, 现在只讨论一种特殊情形, 即其中第一个电子始终在 $n_1 = 1$ 、 $l_1 = 0$ 的 $1s$ 态, 而第二个电子在任意态 n_2 、 l_2 态。故合成轨道量子数 $L = l_2$ 。电子还具有自旋量子数 $s = 1/2$ 。按泡利 (Pauli) 原理: 原子中不可能有两个电子处于同一状态。处于同一轨道上的两个电子必须取相反自旋, $s_1 = 1/2$, $s_2 = -1/2$, 故合成的总自旋量子数 $S = 0$, 而总角动量量子数^① $J = L$, 称为单态。如果两个电子分别处于主量子数 n 不同的轨道上, 则它们的自旋还可以具有相同的方向, 故总自旋量子数 $S = 1$, 而电子总角动量量

① 动量矩, 又称为角动量, 一般情况下二者可通用。但在涉及量子数时, 国家标准 GB 3102.9 中规定一律用“角动量”这一名称, 即电子的“轨道〔角动量〕量子数 l_i, L ”, “自旋〔角动量〕量子数 s_i, S ”, “总角动量量子数 j_i, J ”; “核自旋量子数 I ”。(符号中下角 i 表示粒子 i 的; 大写字母表示整个系统的; 方括号是可以省略的字。)

子数 $J = L + 1, L, L - 1$ ，一共有三个值称为三重态。

电 子 1	电 子 2	L	$S = 0$ (单态)		$S = 1$ (三重态)	
			J	符号	J	符号
$1s$	$1s$	0	0	1^1S_0	—	—
$1s$	$2s$	0	0	2^1S_0	1	2^3S_1
$1s$	$2p$	1	1	2^1P_1	0, 1, 2	$3P_0, 3P_1, 3P_2$

原子的核自旋量子数 I 与电子的总角动量量子数 J 之和称为超精细结构量子数 F 。对于 ^3He 原子核， $F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I|$ 。例如对于 1^1S_0 态 $F = 1/2$ ，这时两个电子自旋相反，互相抵消，只有核自旋，称为基态；对于 2^3S_1 态 $F = 3/2, 1/2$ ，称为亚稳态。

在稳定磁场中 ^3He 原子能级按磁量子数 $m_F = F, F - 1, \dots, -F$ 分裂，称为磁子能级，如图 3.5.6 所示。可以见到由单态和三重态组成的两个能级图。跃迁或者发生在单态系统中，或者发生在三重态系统中，没有观测到在单态系统和三重态系统之间的跃迁。图中 1^1S_0 态是基态， 2^3S_1 态是亚稳态。亚稳态原子返回基态主要是通过与其他原子碰撞完成的。

(2) 光泵作用

如果在低气压 ^3He 气体中维持弱放电，则有些原子将处于激发态。在热平衡时，原子在各能级上的分布满足玻耳兹曼分布，在第 i 个能级上的原子数为

$$N_i = N \exp(-E_i/kT) \quad (3.5.14)$$

式中 E_i 为第 i 个能级的能量， N 为与系统总原子数及能级数有关的常数。可见能级越低原子数越多，能级越高原子数越少。由上式可计算两相邻能级上原子数的比值

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{N \exp(-E_1/kT)}{N \exp(-E_2/kT)} = \exp[(E_2 - E_1)/kT]$$

故 $N_2 = N_1 \exp[-(E_2 - E_1)/kT]$

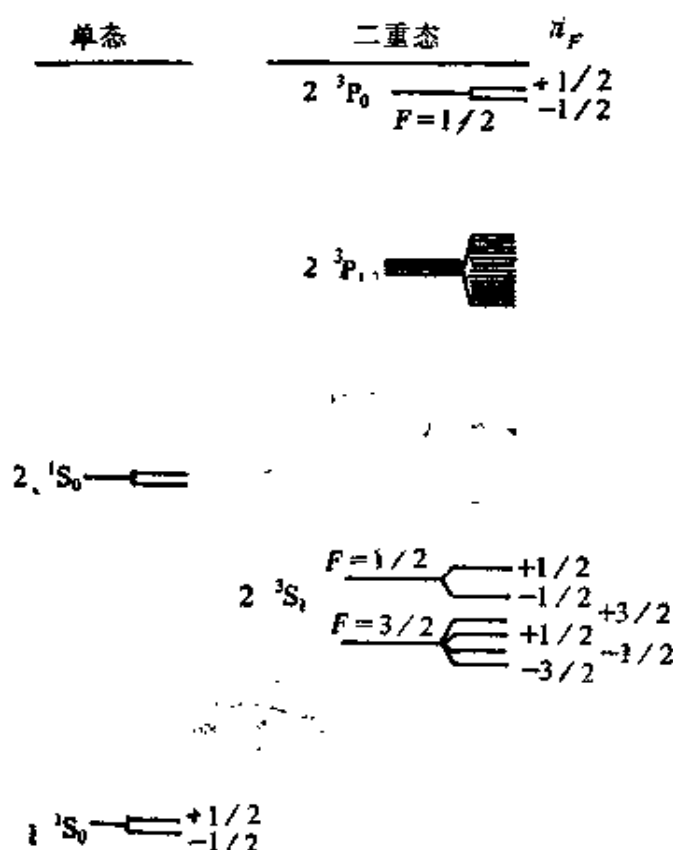


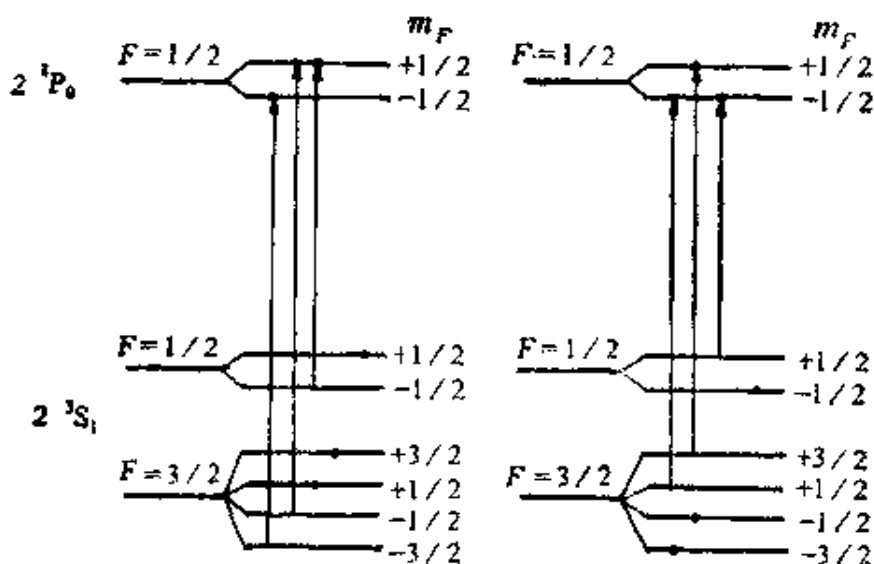
图 3.5.6 ^3He 在磁场中能级的分裂

$$\approx N_1 - N_1 \frac{E_2 - E_1}{kT} \quad (3.5.15)$$

在正常情况下，磁子能级间的能量差很小，相应地由玻耳兹曼分布所决定的磁子能级间原子数差也很小，可以认为原子在亚稳态各磁子能级上的分布是均等的。

现在说明由于光泵作用可以使亚稳态各磁子能级间的原子数有较大的差。设由氦灯发出的波长为 $1.08 \mu\text{m}$ 的右（或左）旋圆偏振光沿磁场方向入射到样品上， ^3He 原子吸收光子的能量按选择定则 $\Delta m_F = +1$ （或 $\Delta m_F = -1$ ）在亚稳态 2^3S_1 和激发态 2^3P_0 之间产生跃迁，就是说光子把 2^3S_1 态中 $m_F = -3/2$ 、 $-1/2$ （或 $m_F = 1/2$ 、 $3/2$ ）磁子能级上的原子激发到 2^3P_0 态中 $m_F = -1/2$ 、 $1/2$ （或 $m_F = -1/2$ 、 $1/2$ ）磁子能级上，其他磁子能级上的原子

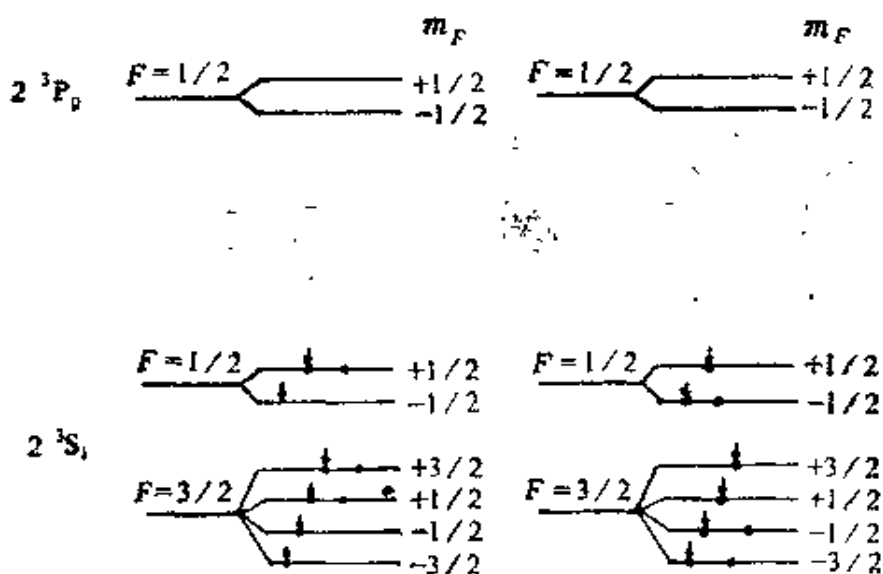
不能跃迁，如图 3.5.7 所示。在 2^3P_0 激发态上的原子寿命很短，约 10^{-8} s，又以相等几率从 2^3P_0 态自发辐射回到 2^3S_1 亚稳态各磁子能级上。结果由光的作用使亚稳态上的原子集中到 $m_F = +1/2$ 、 $+3/2$ （或 $m_F = -1/2$ 、 $-3/2$ ）的磁子能级上，如图 3.5.8 所示。光把原子集中到一些能级上的作用称为光泵作用。



(a) 右旋圆偏振光

(b) 左旋圆偏振光

图 3.5.7 氦灯 $1.08 \mu\text{m}$ 圆偏振光使 ^3He 原子的跃迁



(a) 右旋圆偏振光

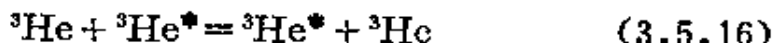
(b) 左旋圆偏振光

图 3.5.8 光泵作用

由图 2.5.8 可见右旋圆偏振光的光泵作用使亚稳态原子倾向于集中到 m_F 值大的磁子能级上；而左旋圆偏振光的光泵作用使亚稳态原子倾向于集中到 m_F 值小的磁子能级上。

(3) 基态原子的核磁矩极化

由于亚稳态和基态磁子能级间的相互耦合，基态原子和亚稳态原子将发生弹性碰撞互换能量和动量矩



式中 * 号表示亚稳态。设亚稳态原子与基态原子连续两次碰撞平均时间为 τ_2 ，若碰撞过程本身的持续时间可以忽略，则 $1/\tau_2$ 便是单位时间内平均受到的碰撞次数。由气体运动论得

$$\tau_2 = \frac{1}{\sigma v N} \approx 10^{-6} \text{ s} \quad (3.5.17)$$

式中 σ 是基态和亚稳态间的互换截面 (10^{-15} cm^2)； v 是原子热运动平均速度 (10^5 cm/s)； N 是基态原子密度 (10^{16} 原子数/ cm^3)。

同样，基态原子与亚稳态原子连续两次碰撞的平均时间

$$T_2 = \frac{1}{\sigma v n} \quad (3.5.18)$$

式中 n 是亚稳态原子密度。

因为基态和亚稳态的原子相同，在热平衡时 σv 相等。故在热平衡时有

$$n T_2 = N \tau_2 \quad (3.5.19)$$

为了保持动量矩守恒，亚稳态和基态原子动量矩互换，即亚稳态磁量子数 m_F 变化 ± 1 时，基态磁量子数 m_F 变化 ∓ 1 。例如在右旋（或左旋）偏振光作用下，亚稳态原子倾向于集中在 $m_F = +1/2, 3/2$ （或 $-1/2, -3/2$ ）磁子能级上，在这些能级上原子粒子数比玻耳兹曼分布多，故将从 $m_F = 1/2, 3/2$ （或 $-1/2, -3/2$ ）跃迁到 $m_F = -1/2, -3/2$ （或 $1/2, 3/2$ ）。亚稳态与基态互换碰撞比亚稳态吸收光子的过程快得多，亚稳态原子的动量矩很快交换给基态原子，基态上的原子便从 $m_F = -1/2$ 跃迁到 $m_F = 1/2$ （或从 $m_F = 1/2$ 跃迁到 $m_F = -1/2$ ）。这样不但亚稳态

上原子倾向于集中在 $m_F = 1/2, 3/2$ (或 $m_F = -1/2, -3/2$) 的磁子能级上, 而且基态上的原子也倾向于集中在 $m_F = 1/2$ (或 $m_F = -1/2$) 的磁子能级上。基态上原子中电子的轨道动量矩为零, 两个电子自旋相反, 互相抵消, 只有核自旋。电子总磁矩为零, 只有核自旋磁矩。这时基态上核自旋磁矩排列比较整齐, 大致与稳定磁场反方向 (或与稳定磁场同方向)。这种现象称为基态原子的核磁矩极化。

设在基态 $m_F = -1/2$ 磁子能级上的原子数为 N_1 , $m_F = 1/2$ 磁子能级上的原子数为 N_2 , 两磁子能级上原子数之差 $N_2 - N_1$, 基态极化度

$$P = \frac{N_2 - N_1}{N} \quad (3.5.20)$$

式中 $N = N_1 + N_2$ 。

设在亚稳态 $m_F = -3/2, -1/2$ 两个磁子能级上的原子数为 n_1 , $m_F = 1/2, 3/2$ 两个磁子能级上的原子数为 n_2 。为简单起见, 把亚稳态看成二能级系统。原子数之差 $n_2 - n_1$, 亚稳态极化度

$$p = \frac{n_2 - n_1}{n} \quad (3.5.21)$$

式中 $n = n_1 + n_2$ 。右旋圆偏振光使 $p > 0$, 而左旋圆偏振光使 $p < 0$ 。

(4) 亚稳态与基态平衡时核磁矩的极化

设亚稳态的光泵时间为 τ_p , 亚稳态自旋-晶格弛豫时间为 τ_r , 基态的自旋-晶格弛豫时间为 T_r , 综合上述光泵、极化和弛豫过程可表示为图 3.5.9。

设在时刻 t 亚稳态的极化度为 p , 基态的极化度为 P 。

光泵作用使亚稳态极化增加, 在 τ_p 时间内从 p 增至 1 (这时 $n_1 = 0$, $n_2 = n$), 故增加的速率为 $(1-p)/\tau_p$ 。

亚稳态的自旋-晶格弛豫作用使亚稳态极化减小, 在 τ_r 时间内从 p 减至零 (这时 $n_1 = n_2$), 故减小的速率为 p/τ_r 。

亚稳态和基态的碰撞交换作用使亚稳态极化减小, 在 τ_2 时间内从 p 减至 P , 故减小的速率为 $(p-P)/\tau_2$ 。

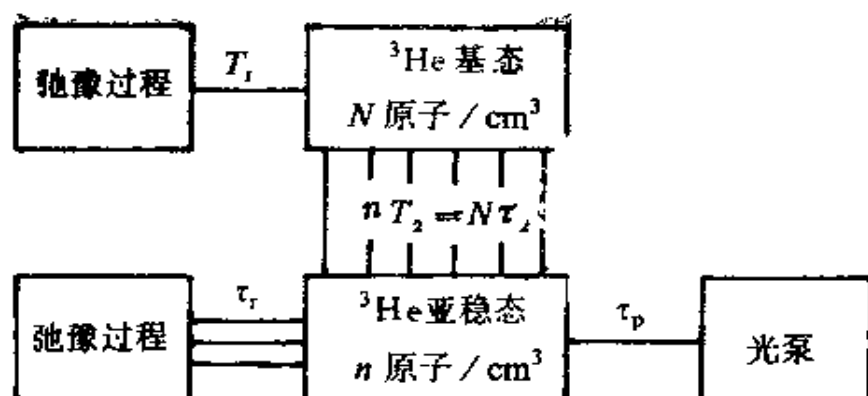


图 3.5.9 平衡极化

综合以上三个因素，亚稳态极化的速率方程为

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1-p}{\tau_p} - \frac{p}{\tau_1} - \frac{p-P}{T_2} \quad (3.5.22)$$

基态和亚稳态的碰撞交换作用使基态极化增大，在 T_2 时间内从 P 增至 p ，故增大的速率为 $(p-P)/T_2$ 。

基态的自旋-晶格弛豫作用使基态极化减小，在 T_1 时间内从 P 减至零（这时 $N_1=N_2$ ），故减小的速率为 P/T_1 。

综合以上二因素，基态极化的速率方程为

$$\frac{dP}{dt} = \frac{p-P}{T_2} - \frac{P}{T_1} \quad (3.5.23)$$

如果令 dp/dt 和 dP/dt 等于零可得稳态极化度为

$$\left. \begin{aligned} p_0 &= \frac{1}{1 + \frac{\tau_p}{\tau_1} + \frac{\tau_p}{\tau_2} \left(\frac{T_2}{T_1 + T_2} \right)} \\ P_0 &= \frac{T_1}{T_1 + T_2} p_0 \end{aligned} \right\} \quad (3.5.24)$$

如果亚稳态与基态之间是非耦合的，则 τ_2 和 T_2 将是无限大，极化度成为

$$\left. \begin{aligned} p_0 &= \frac{1}{1 + \frac{\tau_p}{\tau_1}} \\ P_0 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.5.25)$$

就是说基态原子不能产生极化。

如果 $T_2 \ll T_1$, 极化度成为

$$p_0 = P_0 \quad (3.5.26)$$

就是说基态原子达到最大极化。

如果 $\tau_p \ll \tau_r$, 极化度成为

$$p_0 \approx \frac{1}{1 + \frac{\tau_p T_2}{\tau_r T_1}} \quad (3.5.27)$$

设 $\tau_2 \approx 10^{-6} \text{s}$, $T_2 = N\tau_2/n \approx 10^{16} \times 10^{-6}/10^{10} = 1 \text{s}$, $\tau_p \approx 10^{-4} \text{s}$, $T_1 \approx 10^2 \text{s}$, 代入上式, 得亚稳态极化度

$$p_0 \approx \frac{1}{1 + \frac{10^{-4} \times 1}{10^{-6} \times 10^2}} = \frac{1}{2} \approx 50\% \quad (3.5.28)$$

可见由于 ^3He 气体有很长的弛豫时间 T_1 , 故可得到较大的极化。

§ 3.6 成像方式

一、自旋密度成像原理

通常核磁共振实验要求有一个尽可能均匀的稳定磁场 B_0 , 使样品中全部原子核受到相同磁场的作用, 同类原子核给出相同的共振频率 $\omega_0 = \gamma B_0$, 这种核磁共振信号反映样品中该类原子核的总量。

如果在稳定磁场 B_0 上叠加一个梯度场 $G_z = \partial B_0 / \partial z$, 使样品中沿梯度方向不同位置的原子核受到不同磁场的作用, 同类原子核给出不同的共振频率, 频率的差值

$$\Delta\omega = \gamma G_z \Delta z$$

式中 Δz 是样品中沿梯度方向位置的差值。这样一来就把样品中位置的变化转变为核磁共振频率的变化。反过来, 利用核磁共振频率的变化便可知原子核位置的变化。不同频率的核磁共振信号反映磁场梯度方向上样品各部分原子核密度的分布情况。

磁场梯度可以加在沿互相垂直的两个方向上或三个方向上, 使磁场强度变成空间的函数, 从而使核磁共振频率也变成空间的

函数, 从核磁共振信号可获得平面(二维)或立体(三维)的原子核密度分布图。这种方式称为自旋密度成像。

二、线性磁场梯度成像法

最简单的成像方法是线性磁场梯度成像法。

在稳定磁场 $B_0 = k B_0$ 上叠加一个线性磁场梯度 $G_z = \partial B_z / \partial z$, 只有位于垂直 G_z 方向平面中的原子核才处于同一磁场强度中, 具有相同的共振频率, 这一特定频率的核磁共振信号强度正比于该平面中的原子核粒子数。因此沿梯度场 G_z 方向的核磁共振谱就是样品沿 G_z 方向的自旋密度一维图像。

如果改变梯度的方向重复进行上述实验, 便可获得很多个一维图像, 然后使用计算机进行计算可获得二维图像(图 3.6.1)。

三、选择激励成像法

设样品位于稳定均匀磁场 $B_0 = k B_0$ 中。给样品加上一个线性磁场梯度 $G_z = \partial B_z / \partial z$ 。同时还加上一个频率较窄的射频脉冲, 它只能激励一个窄频范围内的信号, 即只能激励 z_0 位置上 Δz 范围内的原子核, 使选择区的磁化强度转到 x 、 y 平面, 而其他区域不受影响, 仍保持原来沿 z 方向的磁化强度, 故把这种脉冲称为“剪裁”脉冲。90°剪裁脉冲过后, 便可得到来自选择区的自由感应衰减信号(图 3.6.2)。

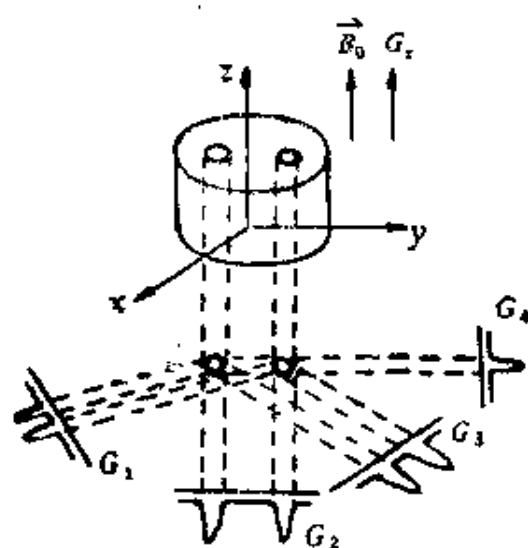


图 3.6.1 投影成像

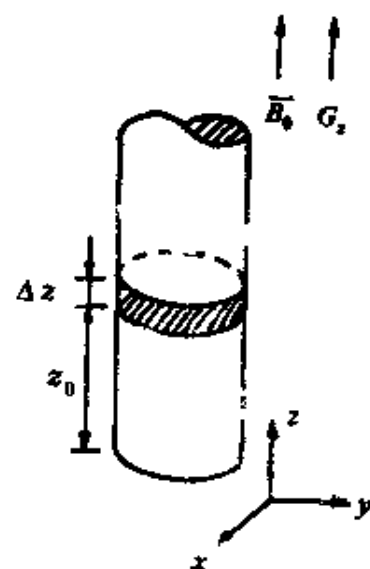


图 3.6.2 对 Δz 薄层的选择激励

如果在剪裁脉冲结束时，马上断开 G_x ，并接上梯度 $G_x = \partial B_z / \partial x$ 和 $G_y = \partial B_z / \partial y$ ，然后观察自由感应衰减信号。因为在选择区中各部分的原子核处在不同的磁场中（加上了 G_x 和 G_y ），因此进动频率不同，它们产生的自由感应衰减信号的频率也不同，而各个自由感应衰减信号的幅度决定于该处原子核密度。因此根据自由感应衰减信号经傅里叶变换后所得谱线的频率确定其位置，根据其信号强度确定该处原子核密度。这些数据在电视型的显示器上显示出来就成为原子核密度图像。

四、回波平面成像法

回波平面成像法是一种更为有效的成像方法。

设 B_0 、 G_x 和剪裁脉冲对 Δz 薄层进行选择激励。

在核磁共振的自旋回波实验中，是在 90° 脉冲之后，在时刻 $(2n+1)\tau$ 加上 180° 脉冲，然后在时刻 $2(n+1)\tau$ 就可获得一系列的回波信号。如果单独

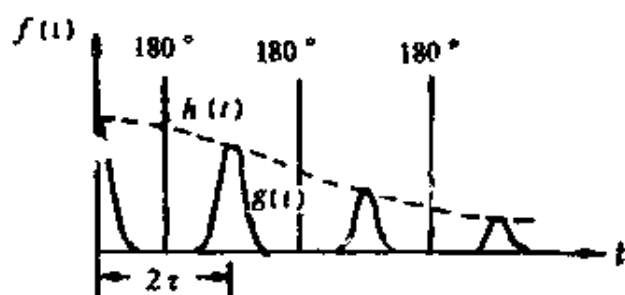


图 3.6.3 自旋回波信号

加上一个梯度场 G_y ，并使它的方向周期性地翻转，也可以得到一系列的回波信号。这些回波信号是时间的周期函数，如图 3.6.3 所示，图中实线表示自旋回波信号，虚线表示回波幅度的包迹。其表达式为

$$f(t) = h(t) \sum_{n=0}^{\infty} g(t - 2n\tau)$$

自旋回波信号的傅里叶变换是频率的周期函数，如图 3.6.4 所示。图中实线表示频率的函数，虚线表示幅度的包迹。其表达式为

$$F(\Omega) = \frac{\pi}{\tau} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left\{ G\left(\frac{n\pi}{\tau}\right) H\left(\Omega - \frac{n\pi}{\tau}\right) \right\}$$

式中 Ω 是频率。如果回波不显著衰减，可认为 $h(t) = 1$ 。在这种

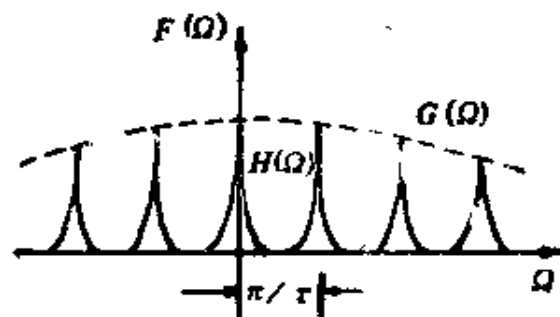


图 3.6.4 自旋回波信号经傅里叶变换后的频谱

情况下, $H\left(\Omega - \frac{n\pi}{\tau}\right)$ 变为 δ 函数 $\delta\left(\Omega - \frac{n\pi}{\tau}\right)$ 。用这种方法恢复信号, 并对全部自旋回波系列进行取样, 就使它经傅里叶变换后的频率函数成为不连续函数, 各个离散的频率之间的间隔为 $\Delta\Omega = \pi/\tau$ 。

在回波平面成像实验中, 磁场梯度和射频脉冲的时间顺序图见图 3.6.5。当 y 梯度反转时, 对信号的采样是借助附加的梯度 G_x 来实现的, G_x 展宽了分立的谱线。对于回波系列进行傅里叶

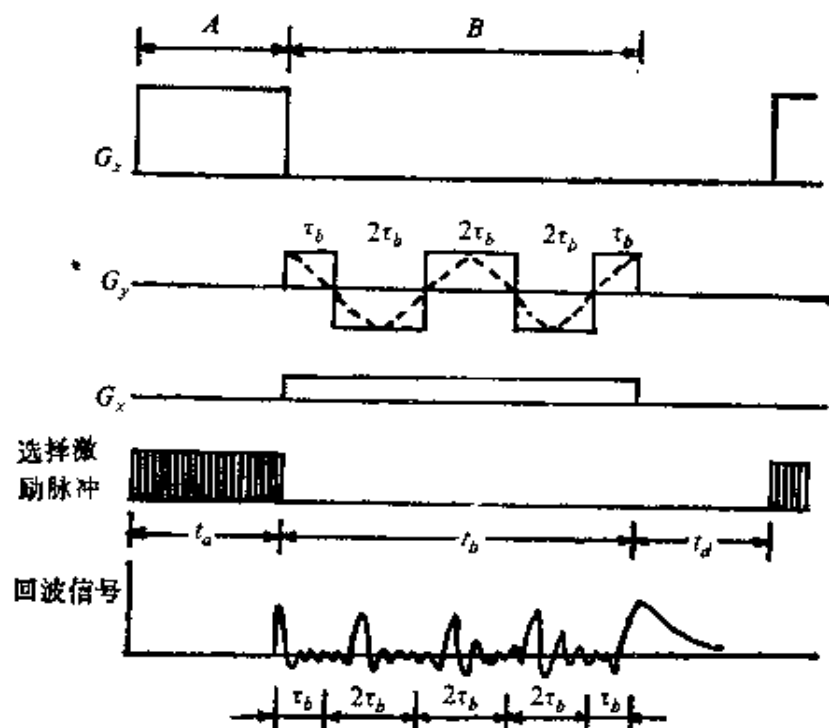


图 3.6.5 二维回波平面成像实验的脉冲和场梯度的时序图

变换就给出--组清晰的样品中自旋密度分布的截面投影。图中 G_z 表示 z 方向的磁场梯度在 A 的时间内加上, 在 B 的时间内去掉; G_y 表示 y 方向的磁场梯度是在 A 时间内去掉, 在 B 时间内加上, 并且不断地反转它的方向; G_x 表示 x 方向的磁场梯度是在 B 的时间内加上, 在 A 的时间内不加, 阴影部分表示选择激励脉冲在 t_a 的时间内加上, 回波信号在 t_b 的时间内进行检测, t_d 是延迟时间, $t_a + t_b + t_d$ 为一个周期。

五、 T_1 、 T_2 成像法

成像技术与自旋-晶格弛豫时间 T_1 和自旋-自旋弛豫时间 T_2 相结合可获得 T_1 和 T_2 的分布图。

T_1 成像法的原理是加 $180^\circ - \tau - 90^\circ$ 脉冲序列, 在 180° 脉冲作用下, 磁化强度 M_0 从 z 方向倒转到 $-z$ 方向。在 τ 时期弛豫, 不同弛豫时间的恢复曲线如图 3.6.6 所示。适当选择 τ 值, 例如

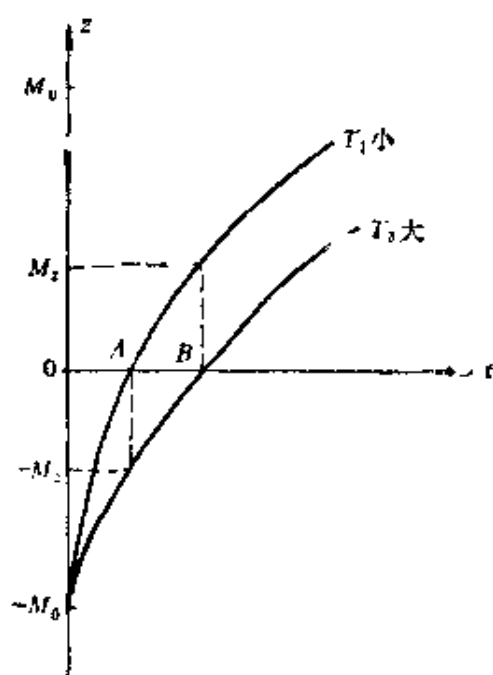


图 3.6.6 T_1 成像法

取 $\tau = OA$, 在 τ 的末时刻, T_1 小 (正常组织) 的纵向磁化强度分量为零, T_1 大 (病变组织) 的纵向磁化强度分量为 $-M_z$ 。在 90° 观测脉冲后, T_1 小 (正常组织) 的区域自由感应衰减信号很弱, 而 T_1 大 (病变组织) 的区域自由感应衰减信号较强, 得到的自由感应衰减信号图像在 T_1 大 (病变组织) 的区域出现亮区, 而在 T_1 小 (正常组织) 的区域图像很暗淡。如果取 $\tau = OB$, 得到明暗相反的自由感应衰减信号图像。

同理, 可得到 T_2 的空间分布图像。

第四章 核磁共振波谱仪

核磁共振波谱仪是利用核磁共振方法对矿物岩石等样品取得相应的谱线以便分析样品的组成和结构。

按不同的工作方式有各种核磁共振波谱仪。如连续波扫场核磁共振仪、自旋回波仪和脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪等。

本章还介绍了核磁共振岩心仪，用以对岩心样品以成像方式显示孔隙度、油水饱和度和粘度等。

§ 4.1 连续波扫场核磁共振仪

中国科学院武汉波谱公司生产的 SHZ-1 型核磁共振仪是采用连续波扫场方式。可用于观测 ^1H 、 ^{19}F 等的核磁共振信号，测量核磁共振频率、弛豫时间等。

一、连续波扫场核磁共振仪的结构

连续波扫场核磁共振仪的方框图如图 4.1.1 所示。主要由三部分组成：①探头系统；②稳定磁场系统；③观测系统。

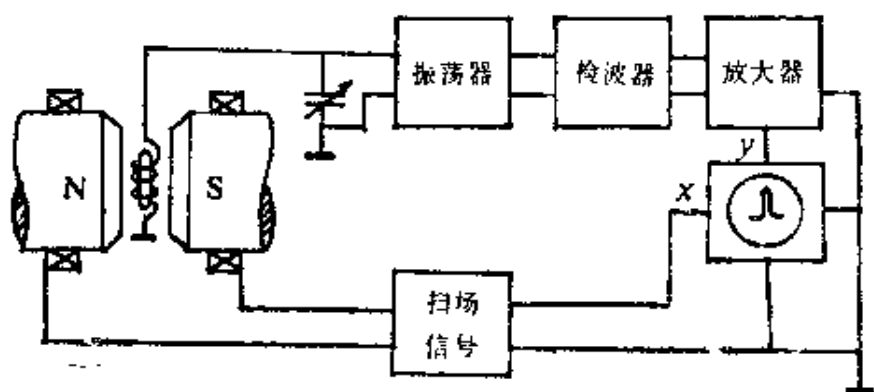


图 4.1.1 连续波扫场核磁共振仪

(1) 探头系统

探头系统由样品和射频谐振电路组成。样品放在射频线圈中。射频线圈轴线与稳定磁场方向垂直。调节可调电容器可使射频磁场频率对应于某一磁场值满足核磁共振条件，即

$$\omega = \gamma B$$

(2) 稳定磁场系统

稳定磁场系统由永磁铁、扫场线圈和扫场信号组成。

永磁铁由钕铁硼磁铁制成，其指标如下：

场强	(0.35—0.47) T
极面直径	6 cm
均匀度	10^{-4}
工作间隙	(9—16) mm 可调

在磁极上绕制扫场线圈，采用 50 Hz 交流信号，在稳定磁场上叠加一个小的 50 Hz 交变磁场，实现扫场作用。同时把扫场信号接于示波器 x 轴上，使示波器的扫描与扫场同步。因磁极间的磁感应强度与线圈中的磁场强度成正比，而磁场强度与线圈中电流成正比，但加到示波器偏向板上是线圈的电压，我们知道电压与电流间有 $\pi/2$ 的位相差，故扫描电压与扫描磁场间有 $\pi/2$ 的位相差。在中心点两侧对称处便有两个电压值对应于一个磁场值。对应于扫描磁场扫到零（即磁场为原稳定磁场值）的两个电压值相距最大。对应于扫描磁场为极大值的两个电压值在中心点重合（图 4.1.2）。

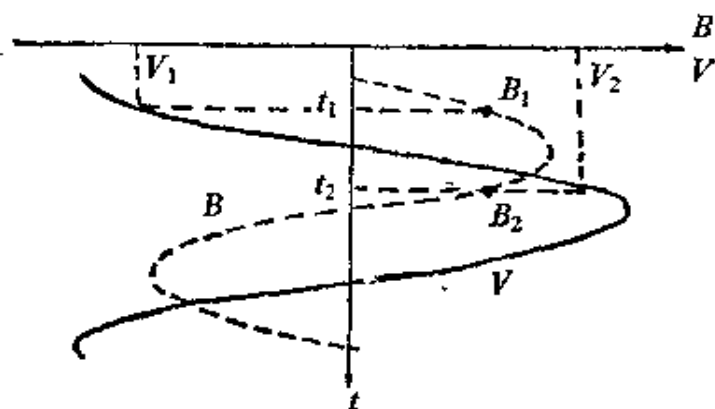


图 4.1.2 扫描磁场与扫描电压有位相差
 V_1 对应于 B_1 , V_2 对应于 B_2 , $B_1 = B_2$

扫场信号电路图如图 4.1.3 所示

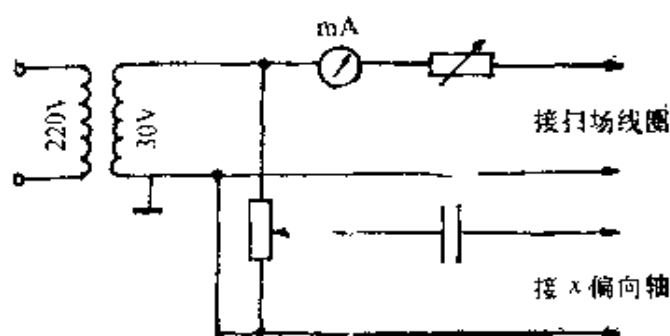


图 4.1.3 扫场信号电路图

(3) 观测系统

观测系统由射频振荡器、检波器和低频放大器组成。

当调节可调电容器 C_3 对于某一磁场值达到共振时，样品中原子核系统将吸收线圈中的射频能量，使谐振电路的 Q 值下降，导致振荡幅度下降，振荡幅度的变化由检波器检出，并经放大器放大后送到示波器 Y 轴显示。这时在示波器的荧光屏上将出现两条竖线，这就是对应于该磁场值的核磁共振信号（见图 4.1.2）。

观测系统电路图如图 4.1.4 所示。 BG_1 和 BG_2 组成差分式边限振荡器。 BG_3 为恒流源部分，调整其偏流电阻可调整 BG_1 和 BG_2 的工作状态，使它工作于接近临界状态。微调反馈电容器 C_2 有一最佳值，过大或过小都会降低共振信号的信噪比。 BG_4 和 BG_5 组成自举式射极跟随器，其输入阻抗高，大于 $2\text{ M}\Omega$ ，输出阻抗低，约几十欧。这样在接频率计测量共振频率时，可避免频率计对射频振荡器的影响。集成块 IC_1 和 IC_2 为两级运算放大器。

二、共振频率的测量

在找到核磁共振信号以后，撤去扫场同步扫描，采用示波器（10—100）Hz 扫描档扫描，这时示波器荧光屏上将出现四条稳定的信号（图 4.1.5 a）。调节可调电容器，使四条信号间的距离相等（图 4.1.5 b）。这就是对应于扫描磁场扫到零、磁场值为原稳定磁场值的共振。

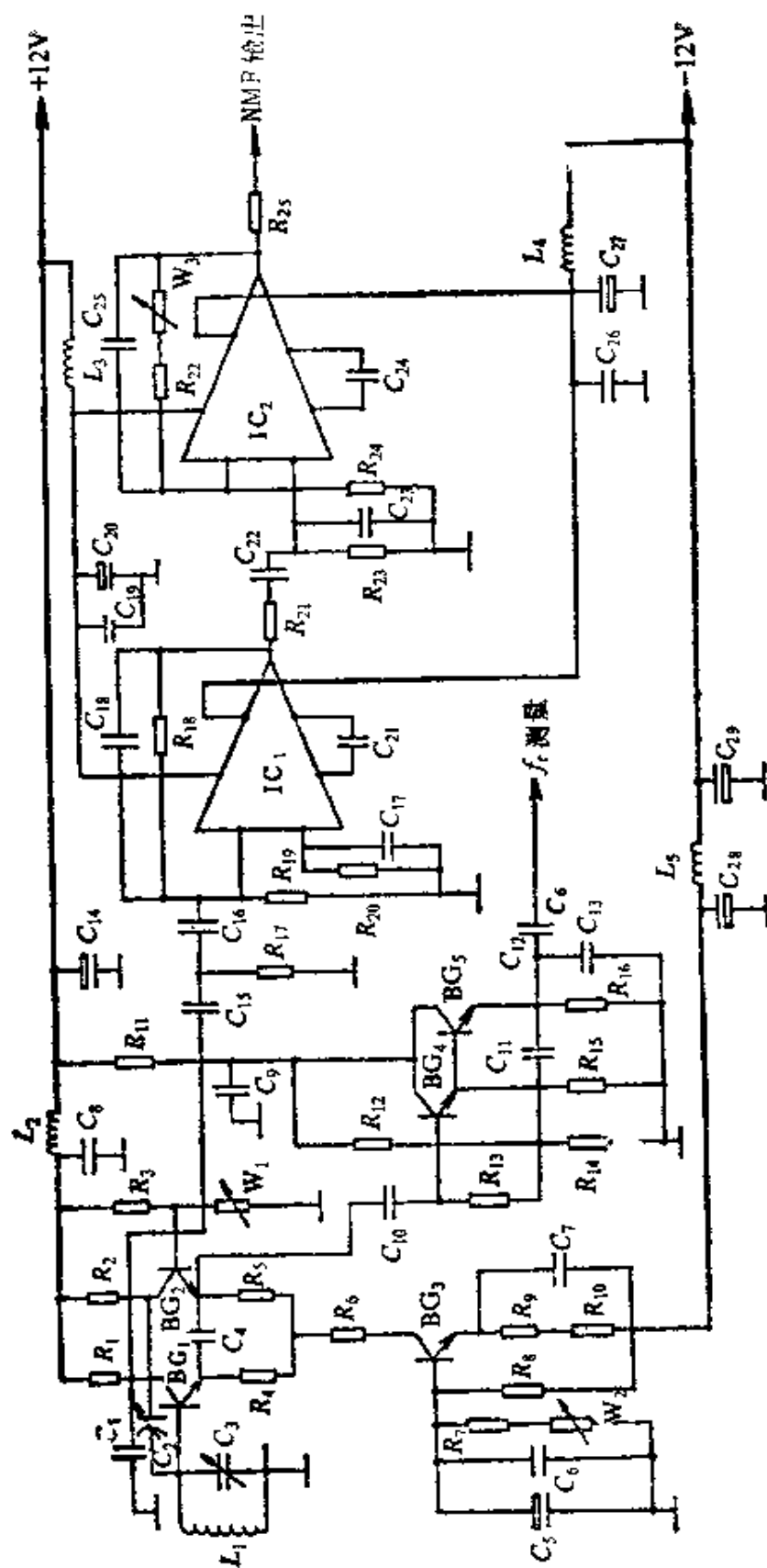


图 4.1.4 观测系统电路图

C_3 —调谐电容; W_1 —反馈调节电位器; W_2 —工作电流调节电位器; W_3 —增益调节电位器

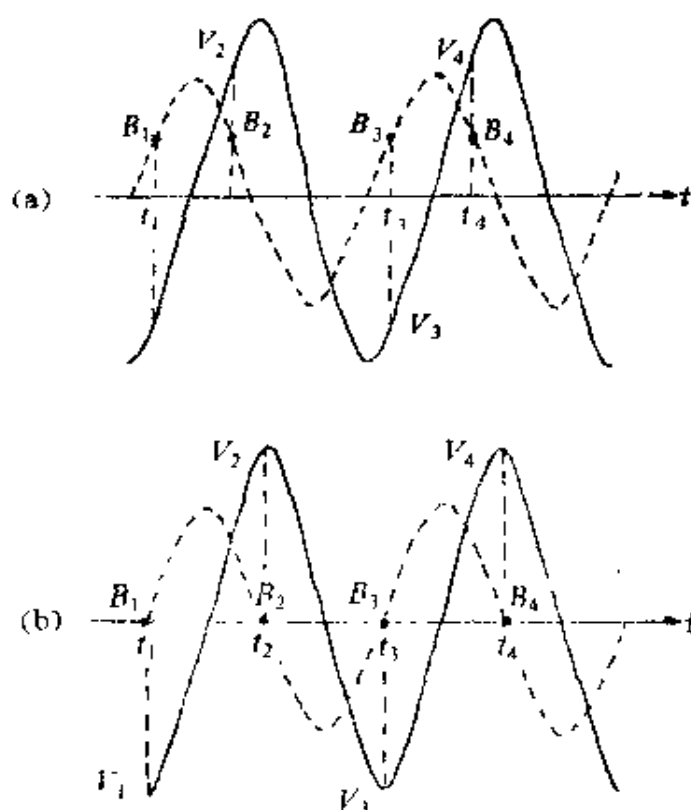


图 4.1.5 四条信号间距离相等才是对应于原稳定磁场值的共振信号

三、弛豫时间的测量

调节可调电容器，使四条信号间的距离相等。在扫场一个周期内只出现两条信号，两条信号间的距离表示半个周期。已知扫场周期为 0.02 s (频率 50 Hz)，如果扫描一周，即两段信号间的距离为 X_m (格)，则 x 轴的时间标定是 $0.02/X_m$ (秒/格)。

从信号的衰减振动包迹上测量吸收峰减少到其 $1/e$ 处所对应的 x 轴间隔 x ，可由下式计算出横向弛豫时间

$$T_2 = \frac{0.02}{X_m} x$$

§ 4.2 自旋回波核磁共振仪

吉林大学生产的 ZHP-1 型自旋回波仪是采用自旋回波方

式。可用于观测液体样品 ^1H 的自由感应衰减信号和自旋回波信号。并可利用自旋回波法测量液体样品的弛豫时间等。

一、自旋回波核磁共振仪的结构

自旋回波核磁共振仪的方框图如图 4.2.1 所示。主要由四部分组成：①探头系统；②稳定磁场系统；③射频脉冲发射系统；④信号接收系统。

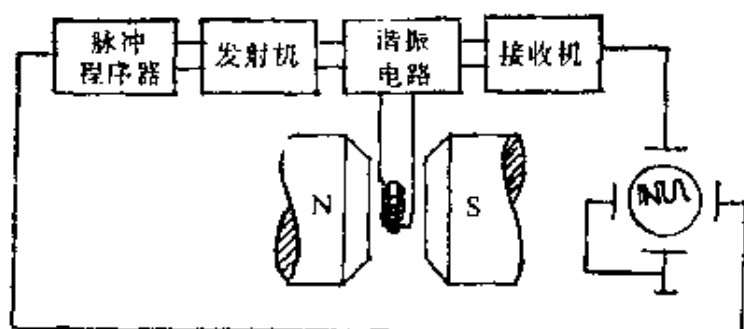


图 4.2.1 自旋回波核磁共振仪

(1) 探头系统

探头系统由样品、射频谐振电路和与振荡器、放大器相接的匹配网络（图 4.2.2）组成。样品放在射频线圈中。射频线圈轴线与稳定磁场方向垂直。

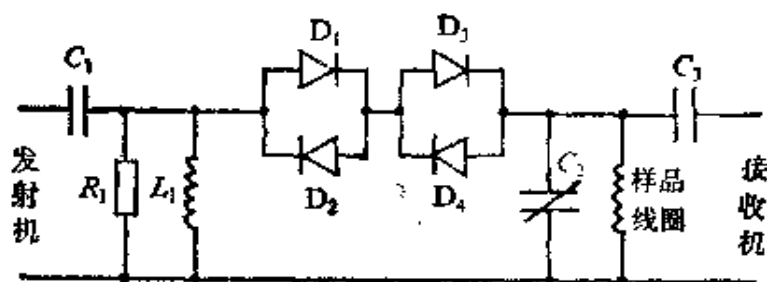


图 4.2.2 探头匹配网络电路图

采用单线圈探头，即发射和接收共用一个线圈。其功能是使射频场的能量充分耦合到样品上，同时又要保证在接收共振信号时有尽可能高的信噪比。为了获得前后沿陡峭的射频脉冲，射频线圈中由脉冲引起的瞬变必须在比自由感应衰减时间 T_2^* 短得多的时间内消失，这就要求谐振电路的 Q 值要低。而为了获得最

大的自由感应衰减信号和自旋回波信号，又要求谐振电路的 Q 值要尽可能高。为了实现在发射和接收状态下改变谐振电路 Q 值的要求，可采用交叉二极管作开关元件。在此电路中，无论在发射状态还是在接收状态，高 Q 值的射频线圈 L_2 都是谐振电路的一部分。当由振荡器送来大幅度射频脉冲时，二极管 D_1-D_4 导通，其阻抗可以忽略不计。射频脉冲加到射频线圈上，由于 R_1L_1 的并入，此时谐振电路呈现低 Q 值状态。当射频脉冲不存在时，由于自由感应衰减信号和自旋回波信号不能使二极管导通，二极管呈现高阻状态，射频线圈就成为高 Q 值状态的谐振电路的一部分。

(2) 稳定磁场系统

稳定磁场系统由电磁铁和稳流电源组成。其指标如下：

场强	0.6 T
极面直径	9.0 cm
均匀度	10^{-4}
工作间隙	20 mm
电流稳定度	不低于 $3 \times 10^{-4}/h^{-1}$ (每小时)

(3) 射频脉冲发射系统

射频脉冲发射系统由脉冲程序器和射频振荡器组成。

脉冲程序器产生 $90^\circ-\tau-180^\circ$ 脉冲序列。为了适应不同样品，脉冲序列的重复周期、两个脉冲间隔和两个脉冲宽度均可调。

脉冲程序器的方框图如图 4.2.3 所示，其工作波形如图 4.2.4 所示。主控振荡器产生方波信号（波形 A），用此方波后沿触发

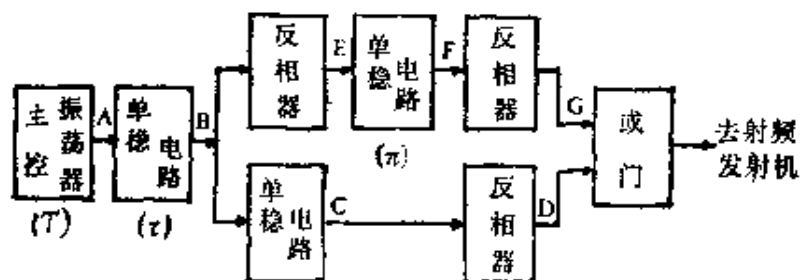


图 4.2.3 脉冲程序器方框图

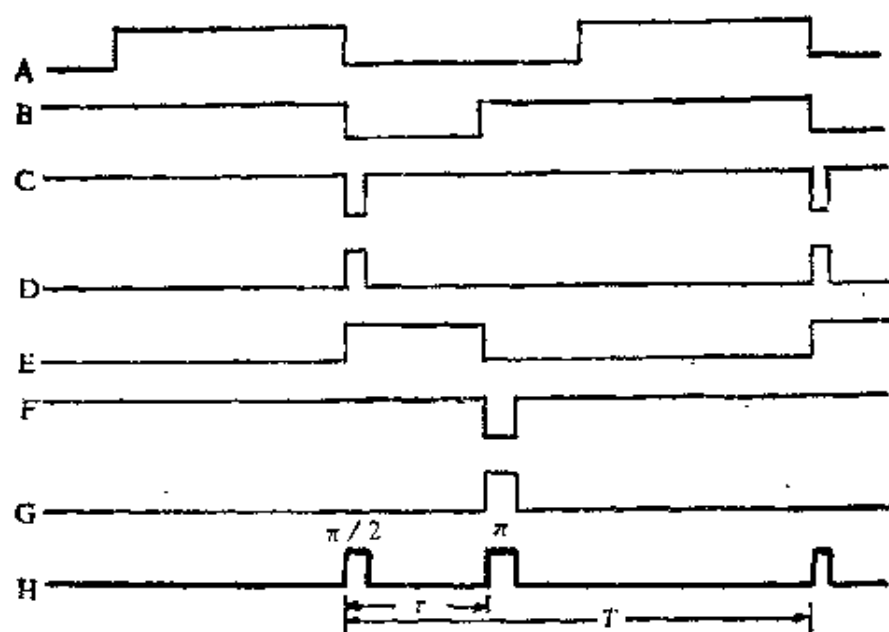


图 4.2.4 脉冲程序器波形图

单稳态电路，此单稳态电路输出的脉冲宽度为 τ （即为 90° 和 180° 两脉冲间的间隔）（波形 B）。然后分两路，一路用其下降沿触发单稳态电路（波形 C），反相后即为 90° 脉冲（波形 D）。另一路经反相后（波形 E）用其下降沿触发单稳态电路（波形 F），反相后即为 180° 脉冲（波形 G）。 90° 和 180° 脉冲经或门后形成 $90^\circ - \tau - 180^\circ$ 脉冲序列。

调节主控振荡器和各个单稳态电路的定时元件数值，则重复周期 T 、脉冲间隔 τ 、两个脉冲宽度 t_1 、 t_2 均分别可调，调节范围如下：

T	15 ms—2 s	t_1	10 μ s—100 μ s
τ	1 ms—30 ms	t_2	20 μ s—200 μ s

射频振荡器的电路图如图 4.2.5 所示。其功能是产生射频脉冲。由脉冲程序器送来的正向矩形脉冲（ 90° 、 180° 脉冲），在脉冲持续时间 t_1 、 t_2 使 BG_1 导通，此时 BG_2 形成集电极接地的哈特莱振荡器，其振荡频率主要取决于振荡线圈 T_1 的初级电感和调谐电容 C_1 ，射频频率选为 18 MHz。当 90° 和 180° 脉冲过后， BG_1 截止，振荡器停振。结果宽度为 t_1 和 t_2 、振荡频率为 18 MHz

的 90° 和 180° 射频脉冲通过推动级 (BG_3) 和功率输出级 (BG_4) 送到探头系统。电路中其他元件 (L_1-L_4 , C_2-C_4) 的选择要满足适当的阻抗匹配。

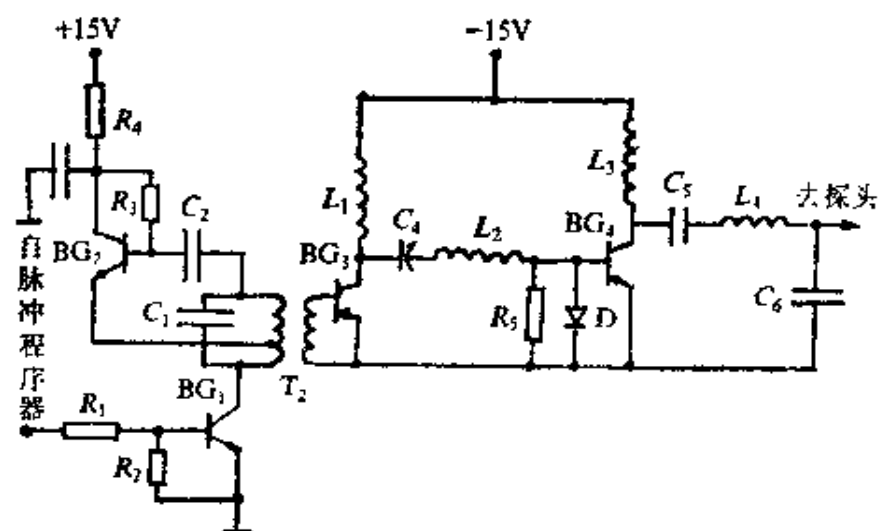


图 4.2.5 射频振荡器电路图

(4) 信号接收系统

信号接收系统由前置放大器、主放大器、检波器组成。

前置放大器采用场效应管作输入级 (图 4.2.6), 其优点是输入阻抗高, 使探头的负载不致过重。二极管 D_1-D_4 的作用是减小接收的死时间。前置放大器的电压增益为 20 dB, 带宽 1 MHz。

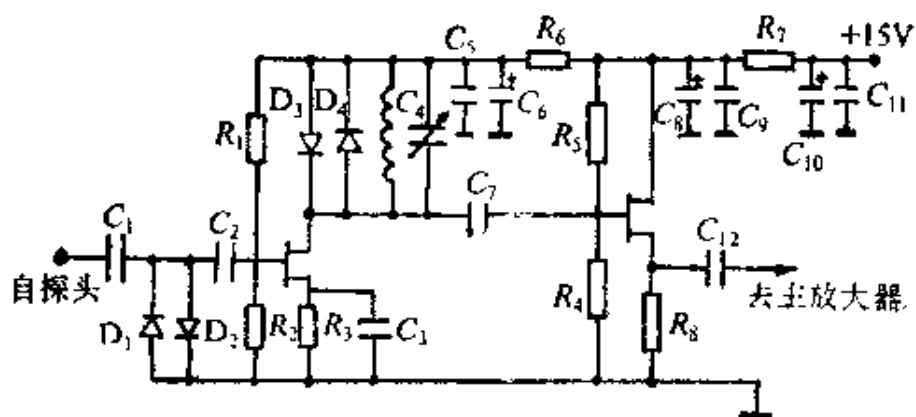


图 4.2.6 前置放大器电路图

主放大器由两级集成运放调谐放大级组成(图 4.2.7)。IC₁、IC₂ 为宽带集成运算放大器。C₃ 和 T₁ 初级为调谐在 18 MHz 的谐振电路。R₃、R₆ 为增益控制电位器。R₄ 为手动增益控制电位器, 两级总增益为 70 dB, 中心频率 18 MHz, 带宽 2 MHz。核磁共振信号经主放大器放大后, 经二极管 D₅ 检波后送至示波器显示。

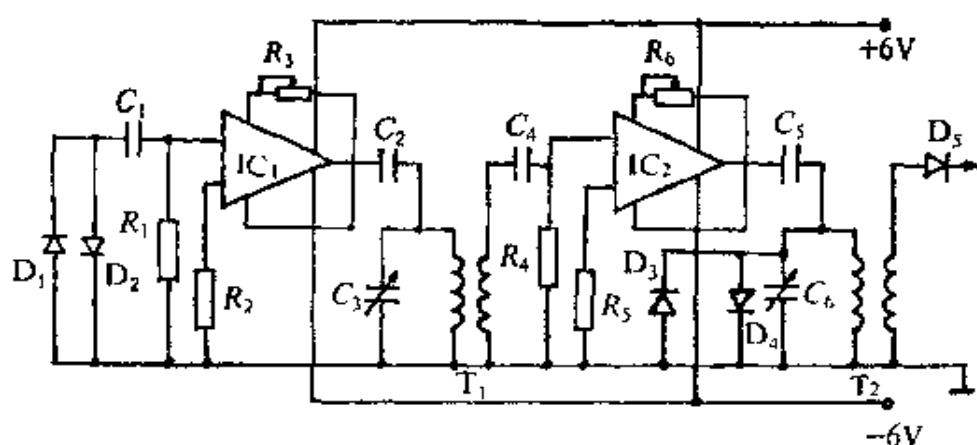


图 4.2.7 主放大器及射频检波电路图

二、观测自由感应衰减信号和自旋回波信号

调节电磁铁电流约 3 A 左右, 可以观察到 90° 脉冲过后出现的自由感应衰减信号。调节 90° 脉冲宽度, 可使自由感应衰减信号为最大。

调节 180° 脉冲宽度, 使其过后的自由感应衰减信号为最小, 这时可以观察到自旋回波。调节重复周期及主放增益, 可以使自旋回波信号最大。

三、弛豫时间的测量

(1) 反转恢复法 (180°-τ-90° 脉冲序列)

采用 180°-τ-90° 脉冲序列作用到样品上, 在 90° 脉冲之后观察 FID 信号。经过一定的恢复时间 T 以后再加上第二个改变了 τ 值的 180°、 τ 、90° 脉冲序列, 从而得到第二个 FID 信号(图 4.2.8)。根据 FID 信号幅度与脉冲间隔的关系可计算出 T_1 的数值。

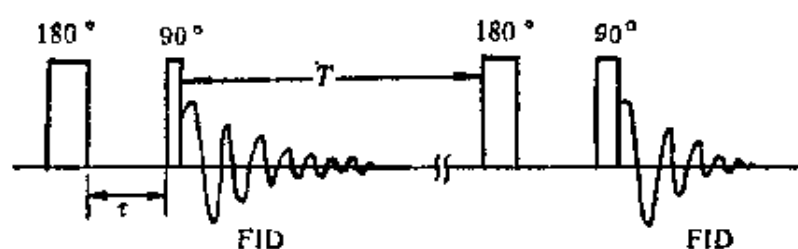


图 4.2.8 反转恢复法测 T_1

工作原理如图 4.2.9 所示。最初在稳定磁场作用下处于平衡状态样品的磁化强度 $M_z = M_0$, $M_x = M_y = 0$ 。在 z' 轴上加一个 180° 脉冲, 使样品的磁化强度被翻转到 $-z'$ 方向上, 即 $M_z = -M_0$ 。

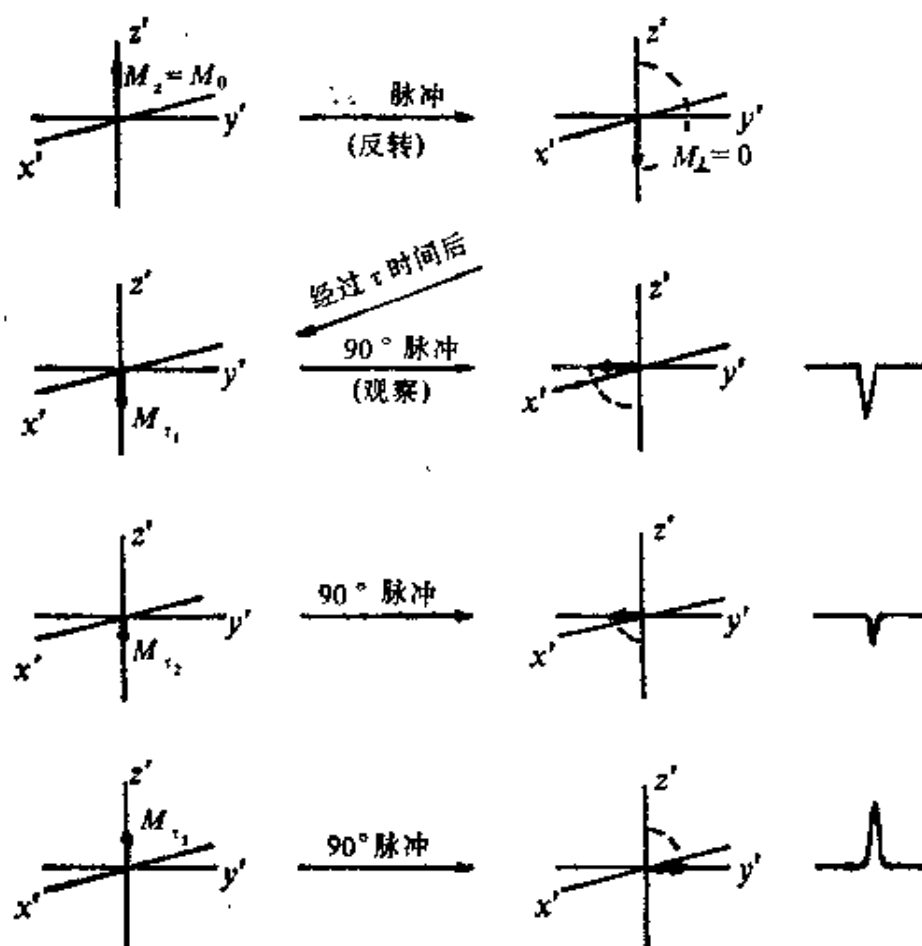


图 4.2.9 在 180° , τ , 90° 脉冲作用下磁化强度的运动

这是非平衡状态, M_z 要从 $-M_0$ 向 $+M_0$ 恢复, 即纵向弛豫过程。由式 (2.2.10) 有

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (4.2.1)$$

因 $t=0$, $M_z = -M_0$, 得微分方程的解为

$$M_z = M_0(1 - 2e^{-t/T_1}) \quad (4.2.2)$$

就是说样品磁化强度 M_z 沿 $-z$ 轴方向首先逐渐缩短, 然后变为零, 再从 $+z$ 轴方向上逐渐增加, 一直恢复到 $+M_0$ 值为止。因此在不同时刻 M_z 值不同。当 180° 脉冲过后经过时间 τ_1 , M_z 已恢复到 M_{τ_1} 的状态, 在 x' 方向上再加上一个 90° 脉冲, 使 M_{τ_1} 转到 $-y'$ 轴上。在这个 90° 脉冲过后所观察的 FID 信号的最初幅度与 M_{τ_1} 成正比而且是负值。等到 M_z 恢复到平衡状态后再重复上面的实验, 也就是再加上 180° 、 τ 、 90° 脉冲, 但要改变一下脉冲间的间隔成为 τ_2 。这时 90° 脉冲过后的 FID 信号幅度要小一些, 也是负值。等到 M_z 恢复到平衡状态后再重复上面的实验, 但要把 τ 变得更大些成为 τ_3 。这时 90° 脉冲过后的 FID 信号幅度又增大了, 而且变为正值 (图 4.2.10)。不断地把 180° 、 τ 、 90° 脉冲序列重复作用到样品上, 每次都改变一下 τ 的数值, 就可以得到样品磁化强度的幅度和方向与时间 t 的关系。

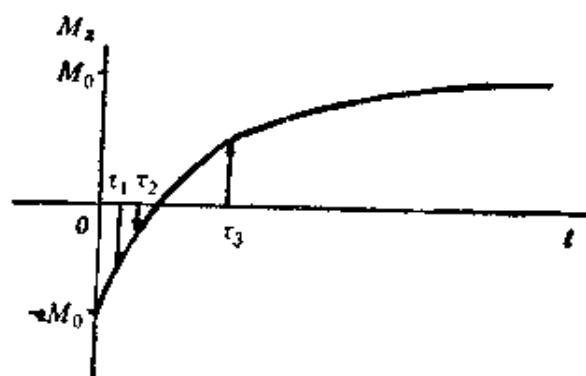


图 4.2.10 M_z 与脉冲间隔 τ 的关系

在实际工作中, 把式 (4.2.2) 变换成下式

$$\ln(A_\infty - A_\tau) = \ln 2A_\infty - \frac{t}{T_1} \quad (4.2.3)$$

式中 A_τ 表示在 τ 时刻加上 90° 脉冲以后的 FID 信号幅度, 它与 M_z 成正比。 A_∞ 表示当 τ 在极限情况下 ($\tau > 5T_1$) 90° 脉冲以

后的 FID 信号幅度，它与 M_0 成正比。由上式可见 $\ln(A_\infty - A_t)$ 与 t 成线性关系，而这一条直线的斜率为 $1/T_1$ (图 4.2.11)。因此在实验中测出 A_∞ 和 A_t ，按式 (4.2.3) 作图，根据直线的斜率求出 T_1 的数值。

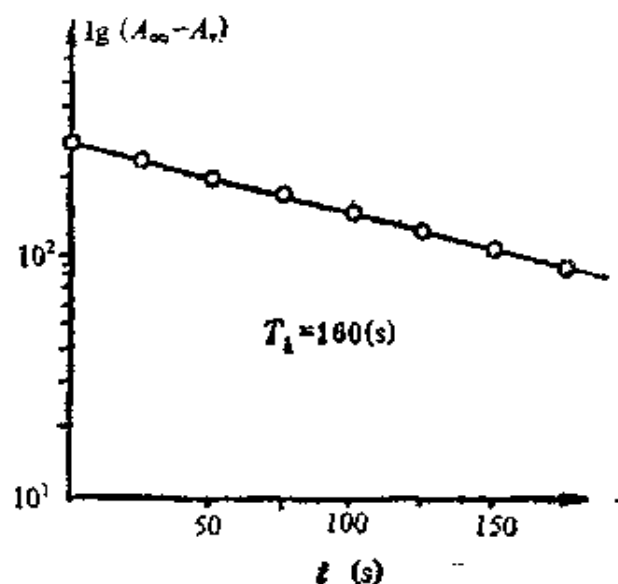


图 4.2.11 T_1 的计算方法

(2) 饱和恢复法 ($90^\circ-\tau-90^\circ$ 脉冲序列)

采用 $90^\circ-\tau-90^\circ$ 脉冲序列，在第二个 90° 脉冲之后观察 FID 信号。为了缩短时间，在第一个 90° 脉冲之后以及在 FID 信号之后加上均匀性破坏脉冲。它是用一个梯度磁场短时间内把稳定磁场的均匀性破坏，使磁化强度的横向分量更快地趋于零。然后再加上 90° 脉冲 (图 4.2.12)。

工作原理如图 4.2.13 所示。最初在稳定磁场作用下处于平衡状态，样品的磁化强度 $M_z = M_0$ ， $M_x = 0$ 。在 x' 轴上加一个 90° 脉冲，使样品的磁化强度转过 90° 到 y' 轴上。这时 $M_z = 0$ ， $M_y = M_0$ ，紧接着加一个均匀性破坏脉冲，使 M_y 迅速消失， $M_y = 0$ ，这时系统达到了饱和状态。但此时 M_z 是处于非平衡状态，由于弛豫过程的作用要向平衡状态恢复。按式 (2.2.10) 有

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

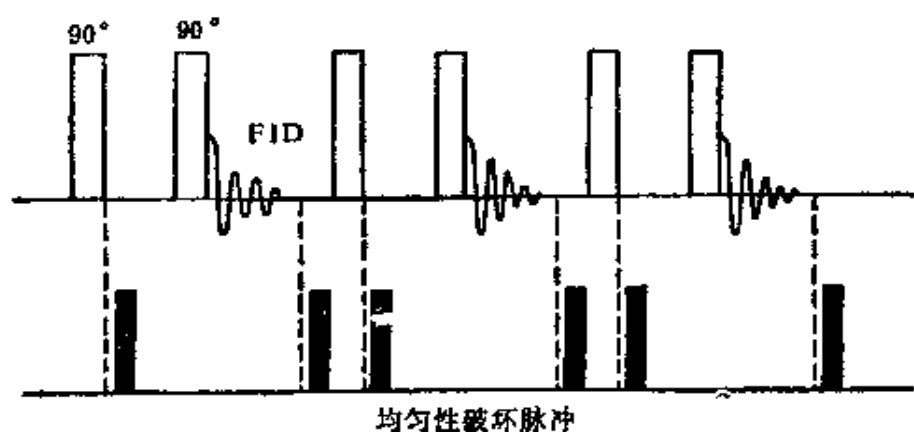


图 4.2.12 饱和恢复法测 T_1

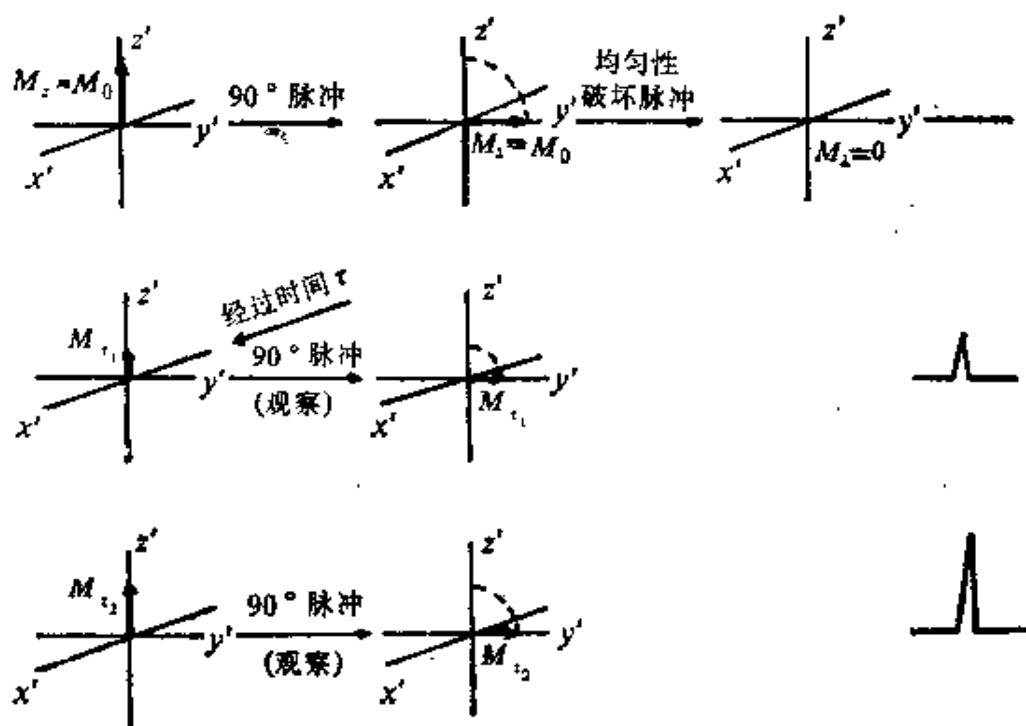


图 4.2.13 在 $90^\circ-\tau-90^\circ$ 脉冲作用下磁化强度的运动

因 $t=0$, $M_z=0$, 得微分方程的解为

$$M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (4.2.4)$$

就是说磁化强度自零逐渐增大一直到 M_0 。

当经过时间 τ_1 时, 磁化强度恢复到 M_{τ_1} , 这时再加上一个 90° 脉冲使 M_{τ_1} 转到 y' 轴上, 从而可检测到一个正比于 M_{τ_1} 的 FID 信号。在 FID 信号之后加上一个均匀性破坏脉冲, 使剩余

的 M_{\perp} 分量迅速消失。然后再加上第二个 90° 、 τ 、 90° 脉冲序列，但要改变 τ 的数值成为 τ_2 ，也就是当 M_z 恢复到 M_{z_2} 时加上 90° 脉冲，得到正比于 M_{z_2} 的 FID 信号。把这些相应于不同时刻的 FID 信号的幅度与时间 t 的关系画成曲线如图 4.2.14 所示，它表示 M_z 的弛豫过程。

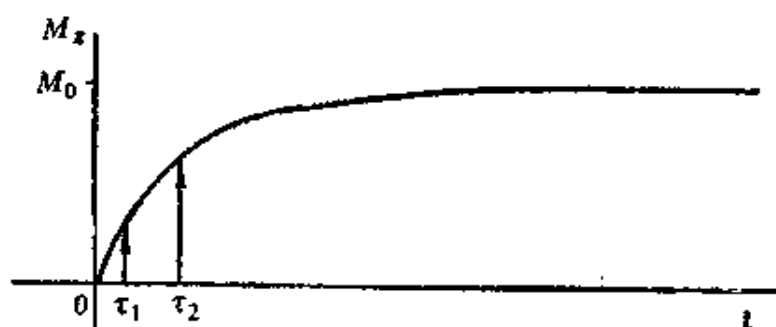


图 4.2.14 M_z 与脉冲间隔 τ 的关系

在实际工作中把式 (4.2.4) 变换成

$$\ln(A_{\infty} - A_t) = \ln A_{\infty} - \frac{t}{T_1} \quad (4.2.5)$$

由上式可知，作出半对数图可求得 T_1 。

(3) 自旋回波法测 T_1 ($90^{\circ}-\tau-90^{\circ}+180^{\circ}$ 脉冲序列)

采用 $90^{\circ}-\tau-(90^{\circ}+180^{\circ})$ 脉冲序列，观察 180° 脉冲之后的自旋回波幅度随 τ 的变化规律，以确定 T_1 的数值 (图 4.2.15)。

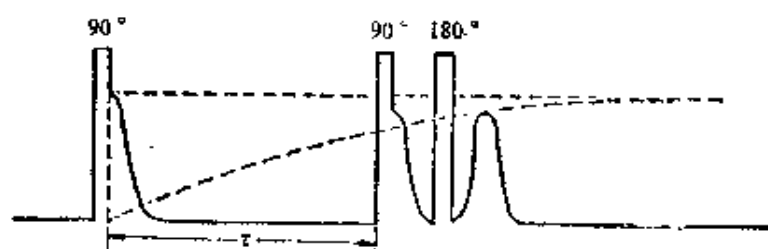


图 4.2.15 自旋回波法测 T_1

工作原理如图 4.2.16 所示。最初在稳定磁场作用下处于平衡状态，样品的磁化强度 $M_z = M_0$ ， $M_{\perp} = 0$ 。在 x' 轴上加一个 90° 脉冲，使样品磁化强度转到 y' 轴上。经过时间间隔 τ ， M_{\perp} 恢复到零， M_z 从零开始向正值方向恢复到 M_z ，这时再加上第二

个 90° 脉冲使 M_z 转到 $+y'$ 轴上。等待一个短时间，此期间由于非均匀磁场作用而 M_z 分散开，以后再加上一个 180° 脉冲，使分散开的 M_z 围绕 x' 轴旋转 180° 。再经过一个短时间，分散开的

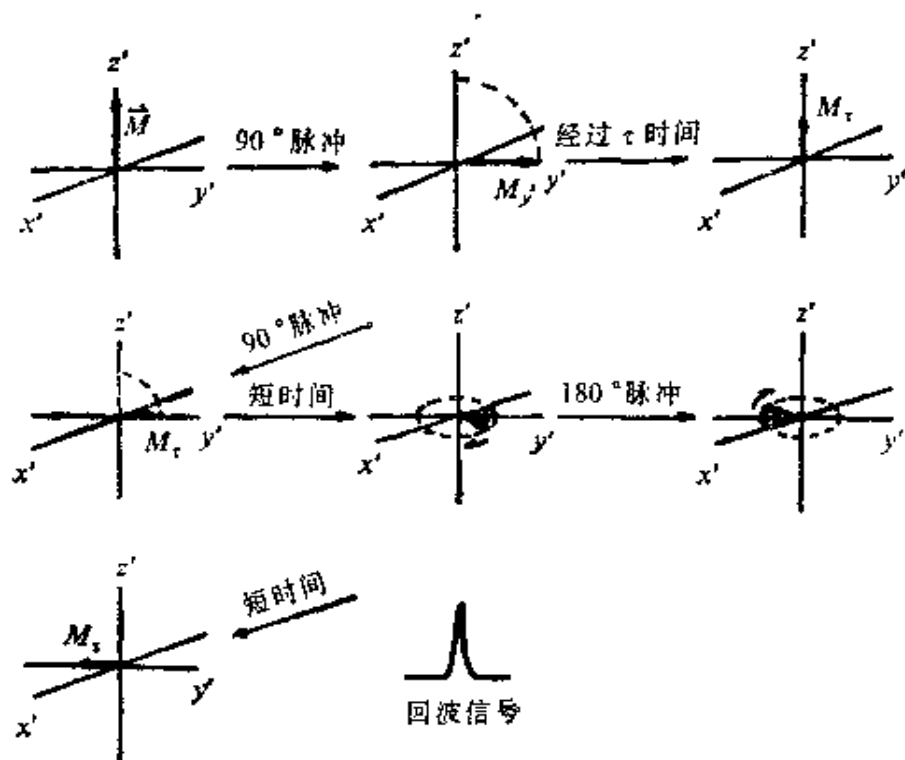


图 4.2.16 在 90° 、 τ 、 $90^\circ + 180^\circ$ 脉冲作用下磁化强度的运动

磁矩在 $-y'$ 轴上又重新集中起来，形成一个自旋回波，回波幅度与 M_z 成正比。改变 τ 的数值重复上面的实验就可根据回波幅度的变化得到 M_z 的恢复过程与时间 τ 的关系。显然这也符合式 (4.2.4) 的规律，因此也用式 (4.2.5) 作出半对数图，根据直线的斜率确定 T_1 的数值。

(4) 自旋回波法测 T_2 ($90^\circ - \tau - 180^\circ$ 脉冲序列)

采用 $90^\circ - \tau - 180^\circ$ 脉冲系列。观察 180° 脉冲之后的自旋回波幅度随着脉冲间隔 τ 的变化规律确定 T_2 的数值 (图 4.2.17)。

工作原理如图 4.2.18 所示。最初在稳定磁场作用下处于平衡状态，样品的磁化强度 $M_z = M_0$ ， $M_\perp = 0$ 。在 x' 轴上加一个 90° 脉冲，使样品磁化强度转到 y' 轴上 $M_{y'}(0) = M_0$ 。由于自

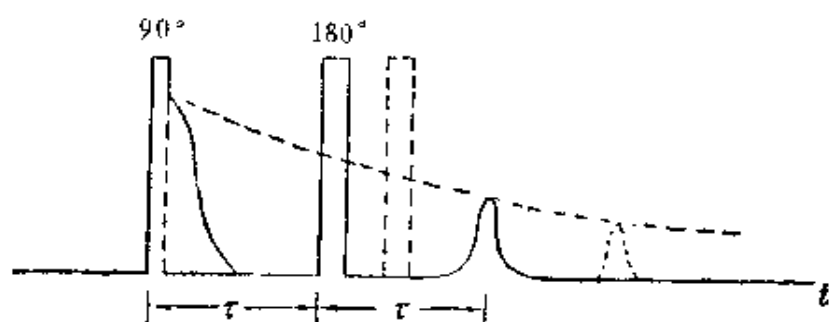


图 4.2.17 自旋回波法测 T_2

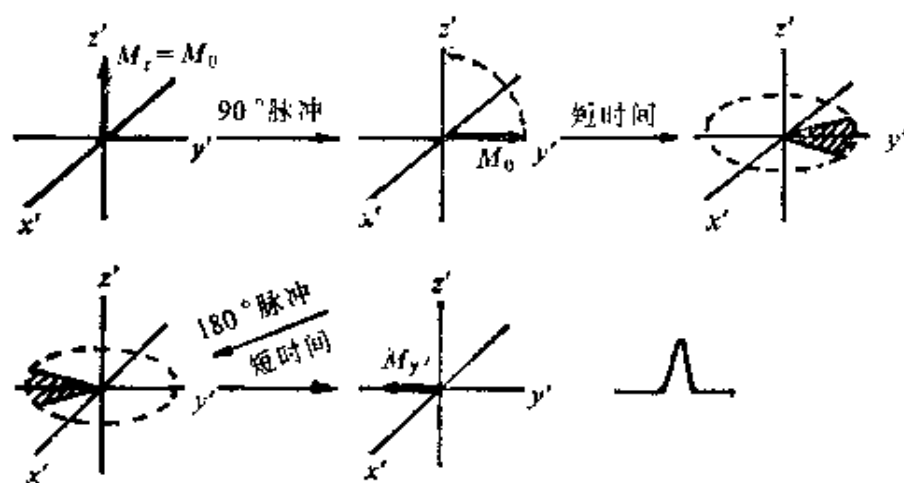


图 4.2.18 在 $90^\circ-\tau-180^\circ$ 脉冲序列作用下磁化强度的运动

旋-自旋弛豫作用, $M_{y'}(t)$ 将随着时间衰减, 按式 (2.4.5) 有

$$M_{y'}(t) = M_0 e^{-t/T_2} \quad (4.2.6)$$

在 $t=\tau$ 时刻, 由于非均匀磁场作用, 核磁矩分散开, 接着在 x' 轴上加上一个 180° 脉冲, 使分散的磁矩围绕 x' 轴旋转 180° 。在 $t=2\tau$ 时刻, 分散开的磁矩在 $-y'$ 轴上又重新集中起来, 形成一个自旋回波。自旋回波幅度与 $M_{y'}(t)$ 成正比, 这时按式 (4.2.6) 有

$$M_{y'}(t) = M_0 e^{-2\tau/T_2} \quad (4.2.7)$$

就是说随着 τ 的改变, 自旋回波幅度以时间常数 T_2 随时间按指数规律衰减。如果多次重复 90° 、 τ 、 180° 脉冲序列, 而每次把 τ 改变一些, 则可得到很多自旋回波, 回波幅度的包迹就是原子核系统由于自旋-自旋弛豫时间 T_2 所决定的指数衰减曲线 (图

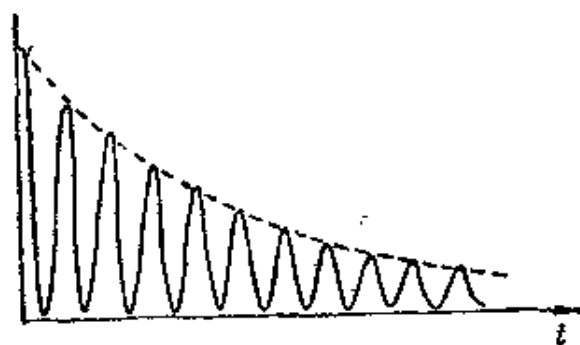


图 4.2.19 由自旋回波包迹测定 T_2

4.2.19)。

按式 (4.2.6) 可把自旋回波幅度的变化写成对数形式

$$\ln A_t = \ln A_0 - \frac{t}{T_2} \quad (4.2.8)$$

式中 A_t 是在 t 时刻的自旋回波幅度 (与 $M_y'(t)$ 成正比); A_0 是

90° 脉冲刚刚结束时的 FID 信号的

幅度 (与 M_0 成正比)。按上

式, 利用实验中得到的自旋回波

幅度的数据作出半对数图, 根据

直线的斜率求出横向弛豫时间

T_2 , 如图 4.2.20 所示。

(5) 回波序列法 ($90^\circ - \tau -$

$180^\circ - 2\tau - 180^\circ - 3\tau \dots$)

采用 $90^\circ - \tau - 180^\circ - 2\tau - 180^\circ -$

$3\tau \dots$ 的脉冲序列。观察 180° 脉冲

之后的自旋回波幅度随时间的衰减确定 T_2 (图 4.2.21)。

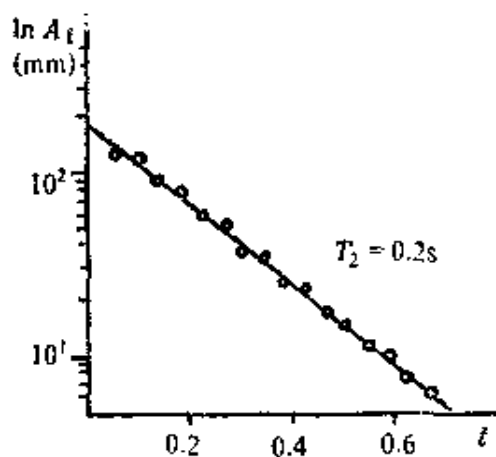


图 4.2.20 T_2 的计算

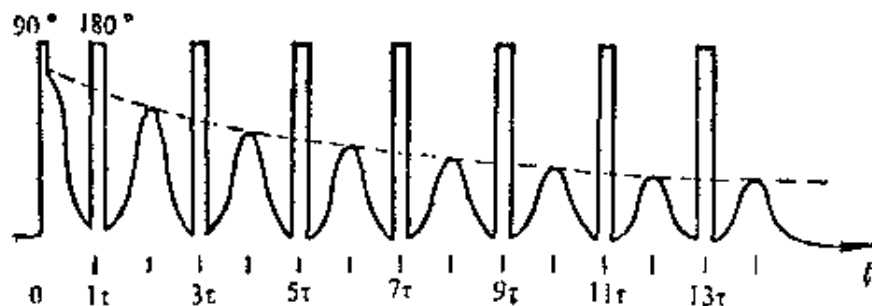


图 4.2.21 回波序列法测 T_2

按式 (2.4.5) 有

$$M_y'(t) = M_0 e^{-t/T_2} \quad (4.2.9)$$

回波幅度与 $M_y'(t)$ 成正比, 故回波幅度

$$A(n) = A_0 e^{-2n\tau/T_2} \quad (4.2.10)$$

按式 (4.2.10) 可把自旋回波幅度变化写成对数形式

$$\ln A(n) = \ln A_0 - \frac{2n\tau}{T_2} \quad (4.2.11)$$

式中 $A(n)$ 是第 n 个自旋回波幅度 (与 $M_y'(2n\tau)$ 成正比); A_0 是 90° 脉冲刚刚结束时的 FID 信号的幅度 (与 M_0 成正比)。按上式利用实验中得到的自旋回波幅度的数据作出半对数图, 根据直线的斜率求出横向弛豫时间 T_2 。

§ 4.3 脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪

中国科学院武汉波谱公司生产的 AC-80 型脉冲傅里叶变换波谱仪是采用脉冲傅里叶变换方式。主要优点是提高了仪器的灵敏度。记录一张波谱所花的时间很短, 可以记录瞬变过程和反应的中间产物等。有广泛用途。

脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪的基本方框图如图 4.3.1 所示。主要由三部分组成: ①探头系统; ②稳定磁场系统; ③信号观测系统。

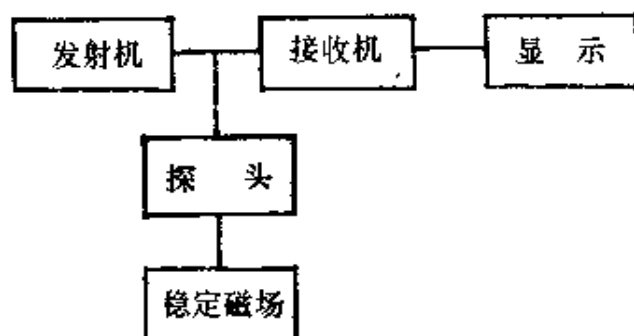


图 4.3.1 脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪方框图

一、探头系统

样品管直径为 5 mm 和 10 mm, 放在射频线圈中, 把射频功

率有效地加到样品上。在整个样品体积内射频磁场应是均匀的，稳定磁场也应是均匀的，不然将影响仪器的分辨率。用空气压缩机吹动转子旋转，转子带动样品管围绕 Y 轴旋转，从而使分辨率大大提高。这是因为在不均匀磁场中转动，周期地通过较强的磁场和较弱的磁场，原子核进动的频率周期地增加和减少，起到了平均的作用，使原子核具有同一个共振频率，克服了由于磁场非均匀性引起的谱线加宽。

射频线圈与可变电容器并联构成谐振电路，调谐到共振频率上。这个电路不仅与发射机连接，而且与接收机连接，发射与接收共用一个线圈，称为单线圈探头（图 4.3.2）。与发射机串联一

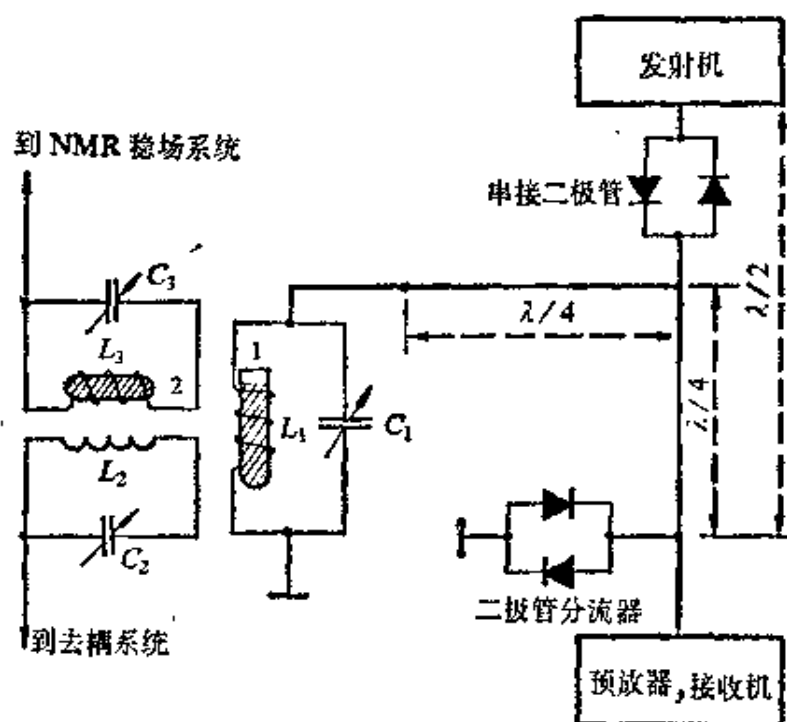


图 4.3.2 单线圈探头

对相对并联的二极管，与接收机并联一对相对并联的二极管，并采用四分之一波长的电缆把发射机、射频线圈和接收机联接起来。所接的相对并联二极管和四分之一波长的高频电缆是用来使线圈的参数对于强而短的射频脉冲以及对于弱而慢的自由感应衰

减信号同时匹配。因为在高电压作用下二极管表现零电阻，而在低电压作用下二极管表现无限大电阻。因此可以使单线圈系统在完成发射与接收两种功能时都有最佳性能。当发射时，二极管电阻为零，功率很容易加到线圈上。当接收时，二极管电阻为无限大，避免了发射机功率向接收机漏泄，而自由感应衰减信号很容易进入接收机。

二、稳定磁场系统

稳定磁场系统由电磁铁、电源、匀场线圈、磁通稳定器和场-频联锁稳定器等组成。

电磁铁直径为 23 cm，磁极间间隙 25 mm。为了不使电磁铁线圈发热采用双回路热交换器。

电磁铁磁极一般不采用圆柱形。因为柱形边缘会使磁极中心磁场不均匀（图 4.3.3 左图）。可以把磁极边缘做成圆锥形，减小间隙外部的磁通，从而提高间隙中工作区域磁场的均匀度。

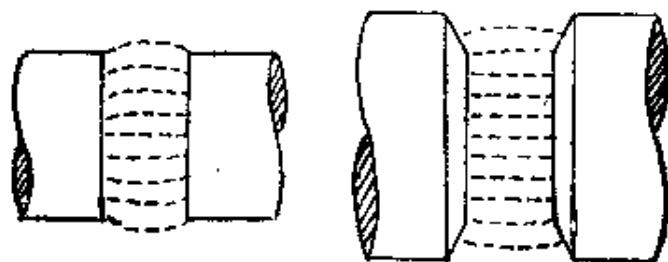


图 4.3.3 降低磁极边缘效应

为了使磁场均匀，采用 12 组匀场线圈。所谓匀场线圈就是把通有电流的线圈放到磁极中，利用这些线圈所产生的磁场补偿原来磁场本身微小的非均匀性。设原来磁场不均匀，有一个磁场梯度，调节匀场线圈的电流和方向，使它所产生的磁场梯度正好与原来磁场梯度相反，从而抵消了原来的磁场梯度，获得一个均匀的磁场。有四组匀场线圈是用来校正 x 、 y 、 z 方向上磁场的线性梯度和磁场的曲率。其他为二阶匀场线圈和三阶匀场线圈。

因为电磁铁两磁极空隙处的磁感应强度与线圈中磁场强度成正比，而磁场强度与线圈中电流成正比。故电磁铁线圈中的电流

不稳定将影响电磁铁两磁极空隙处磁场的稳定。电磁铁稳流电源的方框图如图 4.3.4 所示。电网的交流电经过整流器、滤波器、稳压器、稳流器给电磁铁线圈供电。



图 4.3.4 电磁铁电源方框图

交流电经过整流和滤波以后仍有较大的交流成分，影响电压的稳定，因此需要经过稳压。稳压器的原理如图 4.3.5 所示。如果输入电压升高时，则 A 点电压升高，在取样电阻 R 上的电压也升高。 R 的电压增量经放大器 K 放大后加到调整管 T 的基极上，基极和发射极间电压减小，集电极电流减小，于是管压降增大，使 A 点电压下降，保持稳定。

在电磁铁工作过程中，线圈逐渐变热，电阻增大。虽然稳压器能够保持输出电压不变，但按欧姆定律，电压不变，电流将随电阻变化，因此还需要稳流。稳流器的原理如图 4.3.6 所示。从稳压器来的电流经过调整管 T 、取样电阻 R_N 和电磁铁线圈。如果线圈发热回路电流减小，取样电阻 R_N 上的电压降低，与标准电压 E_N 进行比较，形成的电压差值经放大器 K 放大后加到调整管 T 的基极，使基极和发射极间电压增大，集电极电流增大，使输出电流增大，保持稳定。

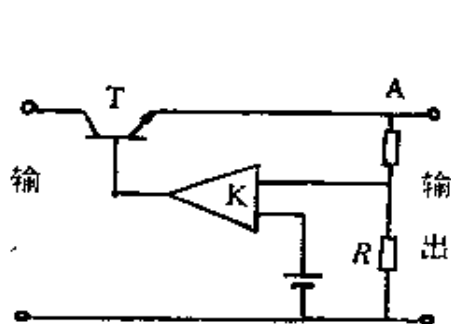


图 4.3.5 稳压器原理图

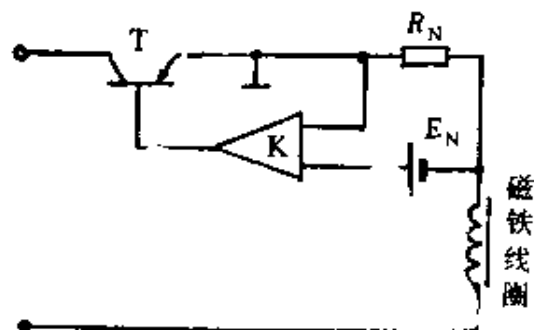


图 4.3.6 稳流器原理图

稳流器只能使电磁铁线圈电流保持稳定从而使磁场稳定,但由于其他原因引起的磁场变化却无能为力。例如磁极间距离的变化、外界铁磁物质的移动等引起的磁场变化。故需要采用磁通稳定器来稳定磁场,其原理如图 4.3.7 所示。在磁极中放置一个接收线圈 N_1 ,当磁场发生变化时,接收线圈就会感应出磁通变化的信号电压。这个电压经过运算放大器 K 放大后,以相反的方向加到补偿线圈 N_2 ,使它产生与变化磁场相反的磁场,以抵消磁场的变化,使磁通恢复到原来数值。为了提高磁通稳定器的控制能力,从补偿线圈取出一部分信号经过滤波后加到电源稳流器,控制磁铁线圈的电流。图中可变电阻 W_1 用于调节漂移, W_2 用于微调磁场, W_3 用于调节电磁铁线圈中的电流。

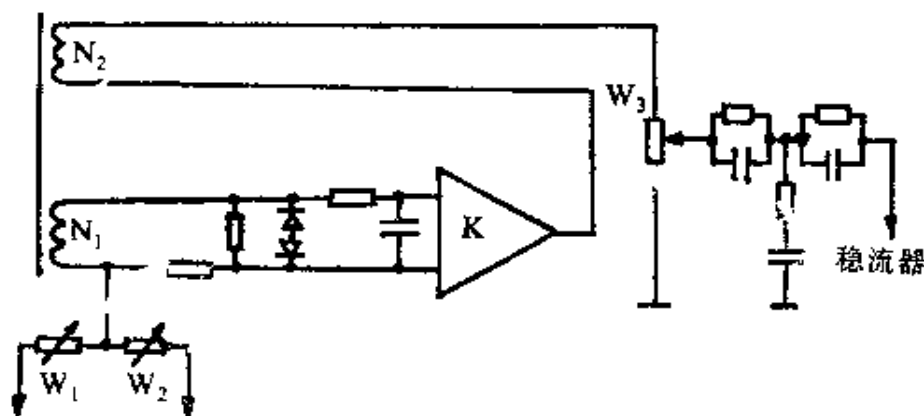


图 4.3.7 磁通稳定器原理图

为了克服磁场随时间的缓慢漂移,采用场-频联锁方法。

处在磁场中的质子只有当磁场和射频磁场角频率满足

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

时才发生核磁共振现象。利用对磁场 B_0 的低频调制能够得到质子共振的连续吸收信号(图 4.3.8)。采取小幅度的调制和相敏检波技术,可得到吸收信号的微分曲线。如果振荡器角频率 ω_0 保持不变,就可利用微分信号辨别磁场偏离共振磁场 B_0 的方向和大小,从而实现对磁场进行控制和调节,使其始终稳定在 B_0 的数值上。

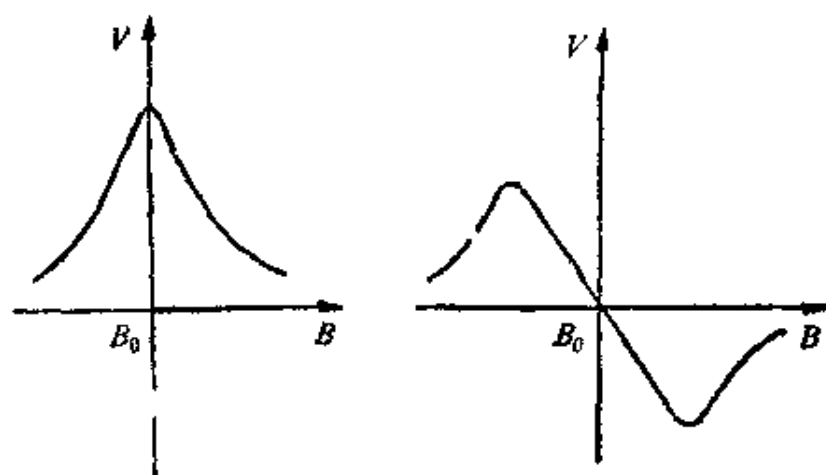


图 4.3.8 核磁共振吸收信号及其微分信号

场-频联锁稳定器的方框图见图 4.3.9。由晶体振荡器供给核磁共振高频头标准频率信号，如果满足核磁共振条件，就产生核磁共振吸收。吸收信号经高频头检波和放大，送到示波器观察。同时分送到选频放大器，放大后的信号加到相敏检波器输入端。相敏检波器的参考信号和磁场的交流调制来自同一个低频振荡器（图中未画出）。因此相敏检波后得到吸收信号的微分电压信

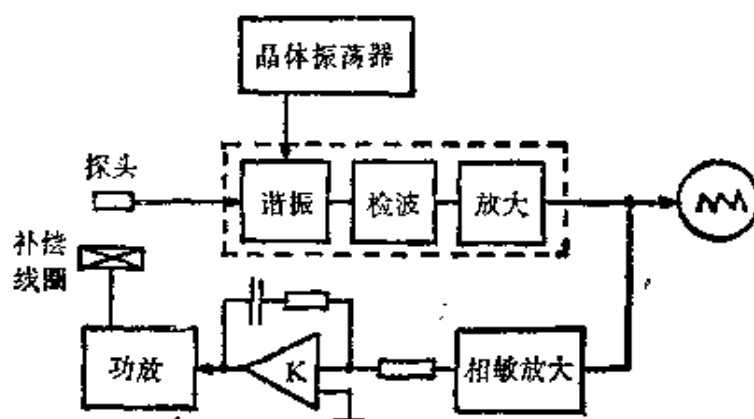


图 4.3.9 场-频联锁稳定器方框图

号。当 $B=B_0$ 时（共振点），微分电压为零；当 $B=B_0-\Delta B$ 时，微分电压为 $+\Delta V$ ；当 $B=B_0+\Delta B$ 时，微分电压为 $-\Delta V$ 。微分电压经过直流放大器 K 放大后供给补偿线圈，以校正磁场对共振点的偏离。

三、信号观测系统

信号观测系统由脉冲程序器、发射机、接收机、计算机和显示系统等组成（图 4.3.10）。

脉冲程序器给出实验中所需要的各种宽度的单脉冲以及各种宽度和各种间隔的脉冲序列。用这些脉冲控制发射门、接收门和计算机的工作。

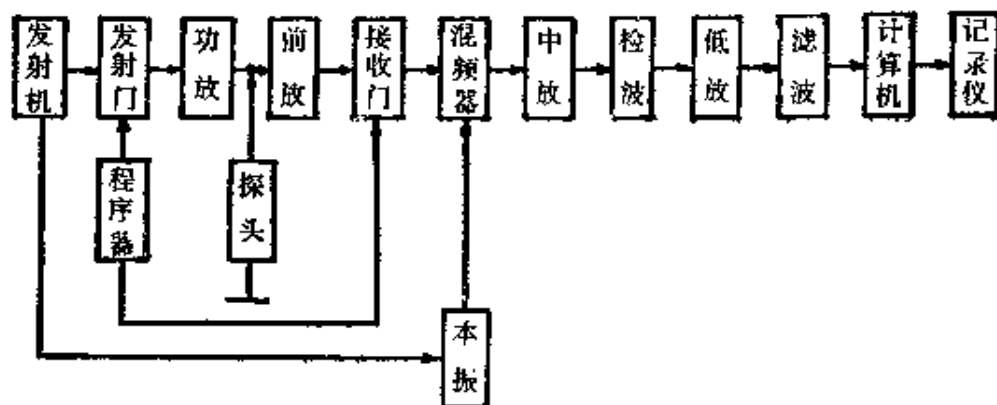


图 4.3.10 信号观测系统方框图

发射机包括射频振荡器、发射门和脉冲功率放大器。发射机产生强而短的射频脉冲作用于样品上。

接收机包括前放、接收门、混频器、中放、检波器、低频放大器和滤波器。接收机用来放大和探测由探头送来的信号，这个信号是被 FID 所调制的射频信号。经过放大、检波就得到 FID 信号，然后再对它进行低频放大。为了提高信噪比，还需要对自由感应衰减信号进行滤波，以去掉高频噪声。

计算机要求具有数据取样、累加、傅里叶变换和数据处理等功能。

显示系统包括示波器和记录仪。用来显示或记录核磁共振信号。

信号观测系统的工作原理：射频振荡器产生一定频率的连续射频振荡，通过发射门被脉冲调制成为射频脉冲，经过射频功率放大器放大后成为强而短的脉冲加到探头中的样品线圈上。当发

生核磁共振时，在接收线圈中就感应出一个被 FID 信号所调制的射频振荡。这个被 FID 调制的射频信号经过接收门加到射频放大器进行放大。为了避免发射机功率漏泄到接收机中去，当发射机工作时接收机断开；当发射机断开时接收机工作。信号经过射频放大后加到相敏检波器进行检波，去掉了射频成分就得到 FID 信号，这是一个低频信号，把它加到音频放大器进行放大，并经过低通滤波器进行滤波，然后送到计算机中，由模-数转换器转换成数字信号，由计算机进行累加。把这个经过累加的 FID 信号经过傅里叶变换和数据处理就可以得到通常的核磁共振波谱。再把它加到示波器或记录仪上就可得到波谱数据。

§ 4.4 核磁共振成像岩心仪

一、核磁共振成像岩心仪的结构

仪器的框图如图 4.4.1 所示。主要包括三部分：①磁场系统；②射频发射和接收系统；③计算机图像重建和显示系统。

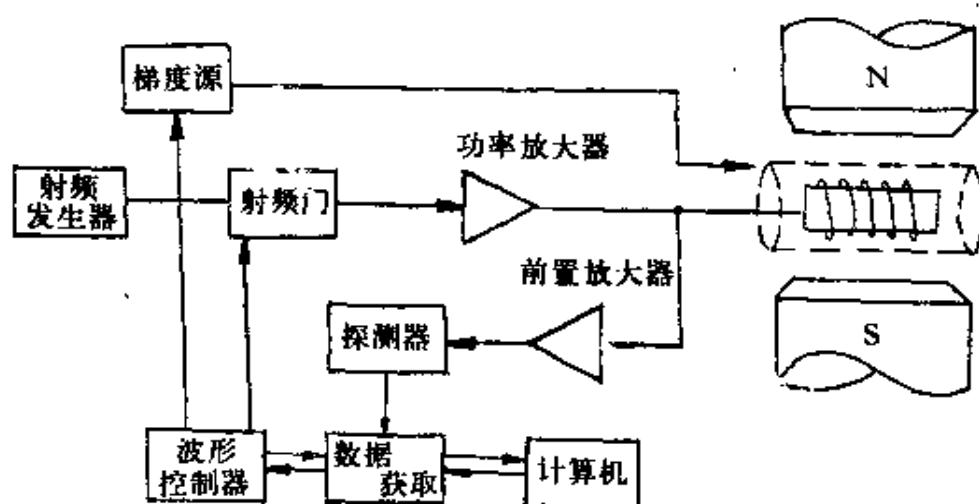


图 4.4.1 核磁共振成像岩心仪的框图

波形控制器要对磁场梯度波形、射频调制波形、射频位相及逻辑电位等信号进行控制。

波形控制、数据获取、处理、储存、图像显示等全部由计算机软件控制。

二、核磁共振成像岩心仪的应用

(1) 岩心孔隙度

核磁共振 M_0 成像主要反映氢核的浓度, 因此它可以反映岩心孔隙度的大小。

核磁共振成像中所谓流动空白效应, 对研究岩心孔隙结构很有帮助。在核磁共振图像上流动液体不产生信号, 显示黑色, 孔隙壁和液体显示灰色, 因此它可以反映连通孔隙和非连通孔隙。

(2) 油水的区分

如果孔隙中是水, 岩石表面对 T_1 影响很大; 如果孔隙中是油, 岩石表面对 T_1 影响很小。同样是氢核, 但水中氢和石油中的氢, 两者核磁共振 T_1 成像的灰度不同, 因此很明显地区分出油和水。

(3) 油水饱和度和粘度

孔隙中含氢液体的纵向弛豫时间 T_1 与液体温度、粘度有关。孔隙中自由体积内的液体对横向弛豫时间 T_2 影响很大, 因此利用核磁共振的 T_1 、 T_2 成像可以确定液体的粘度、油水饱和度。

在岩心中注入顺磁性物质, 使水的 T_2 很短, 对核磁共振信号没有贡献。如果分别获取 M_0 、 T_1 或 M_0 、 T_2 的像, 就能同时获取油饱和度和粘度/温度比两者的图像。

目前核磁共振成像技术在石油地质中应用的时间还不长, 应用面尚不广, 但已显出强大的生命力。通过成像观察储集层温度和压力下的多相液体的流动情况, 对研究储集层, 对动态油藏描述都有很大帮助。

第五章 核磁共振磁力仪

核磁共振磁力仪利用核磁共振方法测量地磁场和磁异常的量值。它可供地面、海洋和航空磁法勘探，用于普查铁矿及其他金属矿床以及油气田，圈定磁性超基性岩体、含油气沉积盆地，以及供地磁台对地磁场进行观测。

按不同的工作方式有各种核磁共振磁力仪。如质子磁力仪、电子核磁共振磁力仪、光泵核磁共振磁力仪等。

§ 5.1 质子磁力仪

北京地质仪器厂生产的 CZM-2 型质子磁力仪和 IGS-2/MP-4 型微机质子磁力仪是采用预极化方式。主要供地面磁法勘探，用于铁矿及其它金属矿床的普查、详查、地质填图，航空海洋磁测的地面日变站，地磁台的磁变观测。

一、质子磁力仪的结构

质子磁力仪的方框图如图 5.1.1 所示。主要由三部分组成：①探头系统；②极化系统；③信号接收系统。

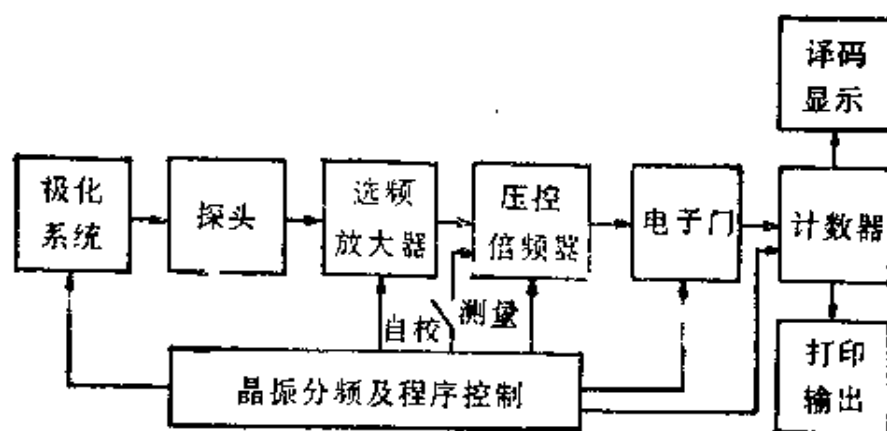


图 5.1.1 质子磁力仪方框图

11、探头系统

样品采用水或煤油等，其弛豫时间如下表

溶 液	$T_1(s)$	$T_2(s)$
水	2.3	3
煤 油	0.7	1

可见水的弛豫时间比煤油长。

样品封装在有机玻璃圆柱筒中。在圆柱筒上绕制一个线圈，作为极化和接收线圈。并在线圈两端并联可以换档（24 档）的配谐电容器组成谐振电路。设线圈电感为 L_0 ，调谐电容为 C_0 ，则谐振频率为

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_0 C_0}} \quad (5.1.1)$$

当满足核磁共振条件时，有

$$f = \frac{\gamma_p B_0}{2\pi} \quad (5.1.2)$$

由上面两式，得

$$C_0 = \frac{1}{L_0 \gamma_p^2 B_0^2} \quad (5.1.3)$$

就是说随着地磁场不同应配以不同的电容。

为了提高抗干扰能力，线圈由两个参数相同的圆柱形多层线圈反向串联组成。当外来干扰磁场同时作用于两个线圈时，因两个线圈反向串联，磁通方向相反，干扰感应电动势在输出端刚好抵消。

三、极化系统

当按动一次工作微动开关，在程序控制器的控制下极化开关电路（图 5.1.2）开始工作。当极化脉冲高电平加到 BG_1 的基极时， BG_1 饱和，其集电极电位变低，使 BG_2 饱和，同时使 BG_3 导通，其导通电流流过极化线圈，产生几个 mT 的极化磁场。

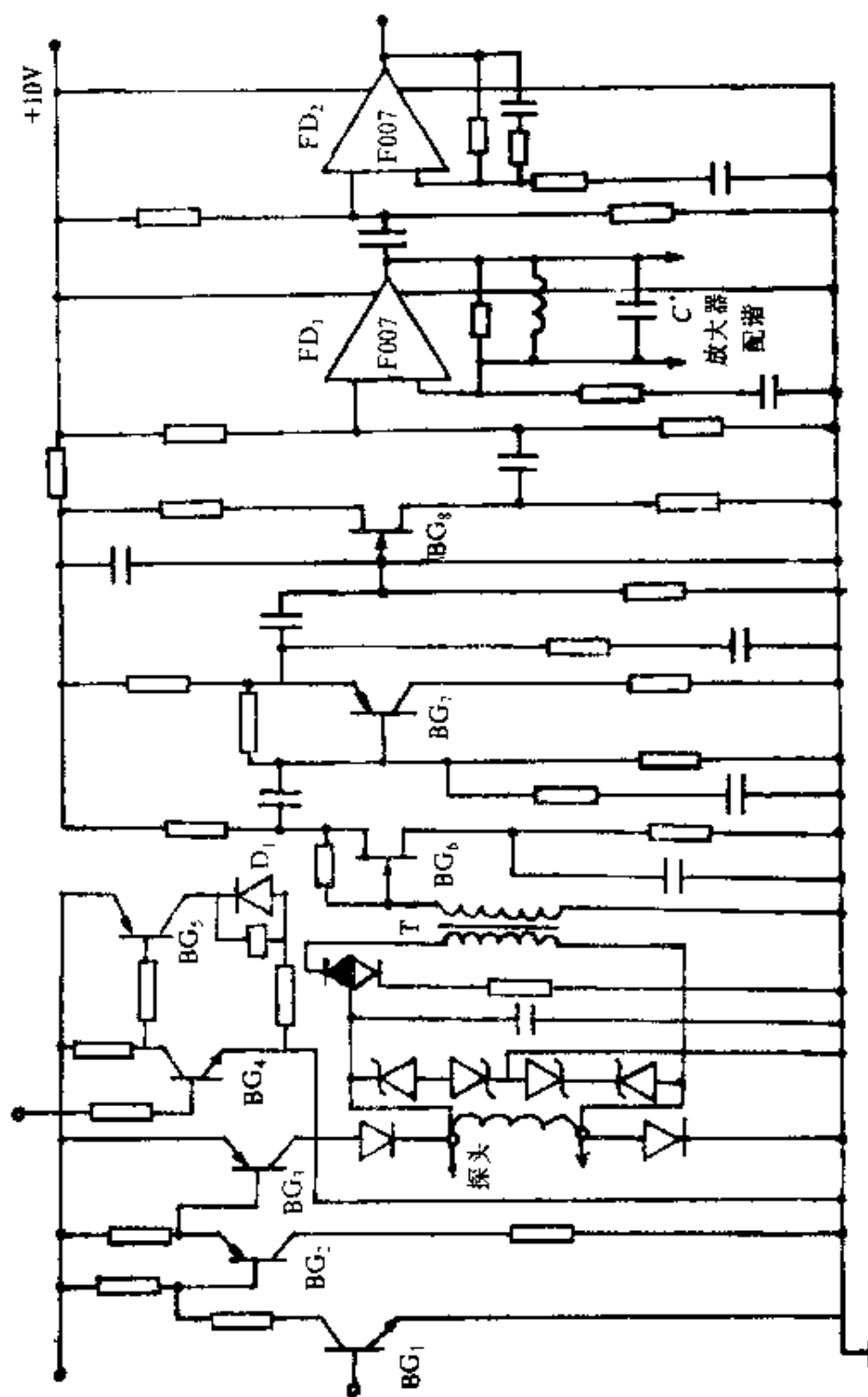


图 5.1.2 极化和放大电路图

经 4 秒左右, 当极化脉冲由高变低时, BG_1 截止, 使 BG_2 、 BG_3 截止, 极化电流断开。

极化磁场使样品磁化, 产生与地磁场大致垂直的磁化强度。

四、接收系统

磁化强度围绕地磁场进动, 在接收线圈中产生自由感应衰减信号, 按式 (5.1.2), 信号的频率与地磁场成正比, 故测量地磁场问题归结为测量信号的频率。实际上接收系统是一个特殊的数字式频率计 (图 5.1.1 中除“探头”和“极化系统”以外的其它部分)。适当选择倍频数及门时间, 可以实现直读地磁场值。按式 (5.1.2), 有

$$B_0 = \frac{2\pi}{\gamma_p} \cdot f$$

设测量 γ_p 和 f 的误差分别为 $\Delta\gamma_p$ 和 Δf , 按误差理论, 地磁场值的相对误差

$$\frac{\Delta B_0}{B_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\gamma_p}{\gamma_p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta f}{f}\right)^2} \quad (5.1.4)$$

如果测量频率的相对误差

$$\frac{\Delta f}{f} \ll \frac{\Delta\gamma_p}{\gamma_p} \quad (5.1.5)$$

$$\text{则} \quad \frac{\Delta B_0}{B_0} \approx \frac{\Delta\gamma_p}{\gamma_p} = 2.8 \times 10^{-6} \quad (5.1.6)$$

式中利用了我国国家标准局 1982 年公布的质子磁旋比数据

$$\gamma_p = (2.675\,198\,7 \pm 0.000\,007\,5) \times 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$$

可见当地磁场 $B_0 = 60 \mu\text{T}$ 时其误差已达 $\Delta B_0 \approx 0.168 \text{ nT}$, 故频率的测量要求其相对误差达到 10^{-6} 数量级^①。

下面简要介绍接收系统的单元线路及其工作原理。

(1) 前置放大器

● 由 1986 年国际推荐值 $\gamma_p = (2.675\,221\,28 \pm 0.000\,000\,81) \times 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$, 可算得 $\frac{\Delta\gamma_p}{\gamma_p} = 3.0 \times 10^{-7}$ 。则当频率测量精度高于 10^{-7} 数量级时, 对地磁场 $B_0 \approx 60 \mu\text{T}$ 的绝对测量精度可达 0.018 nT 。

图 5.1.2 中与极化线圈并联的二极管 D_3 — D_6 是为了使反向感应电压限在 4V 左右。为保证前放部分的安全使用, 在前放入口设置继电器, 用以控制前放信号的通断。在极化电流断开后的 6 ms, 磁化强度围绕地磁场进动, 在接收线圈 (与极化线圈共用一个线圈) 中产生的自由感应衰减信号才进入前放, 由 BG_4 、 BG_5 带动继电器动作。

前置放大器采用变压器和场效应管作前级放大, 以提高输入阻抗。再经低噪声放大器放大, 由场效应管源跟随器输出给选频放大器。为了提高放大器的低频幅度, 以便使测程加大, 在前放中加有由 C_3 、 R_{13} 及 C_5 、 R_{18} 组成的频率提升网络, 实现展宽仪器测程的目的。

主要性能:

增益	≥ 500 倍
带宽	1.3 kHz—3.1 kHz
选择性	$\Delta f = (150 \pm 50)$ Hz

(2) 选频放大器

选频放大器由配谐电路和两级放大器组成。

配谐电路由跨接于第一级放大器输出和输入两端的 L 与 C 组成。通过改变 C (由波段开关控制, 共分 24 档) 来改变谐振频率。

在第一级放大器上用了选频网络, 当在谐振频率上时, LC 电路的阻抗 Z_0 非常大。当自由感应衰减信号频率偏离谐振频率时, Z_0 将下降。 R_{26} 并接于 LC 电路中, 实际的反馈电阻为 R_{26} 与 Z_0 并联值, R_{26} 具有调节增益和改变带宽双重作用。 R_{30} 为第二级运算放大器的反馈电阻, 用以调节增益。

主要性能:

增益	≥ 1500 倍
带宽	(1.36—2.96) kHz
选择性	$\Delta f = (25—90)$ Hz
输出不失真幅度	≥ 2.1 V

(3) 倍频器

倍频器是为了提高测量精度和直读地磁场。倍频器的方框图如图 5.1.3 所示。

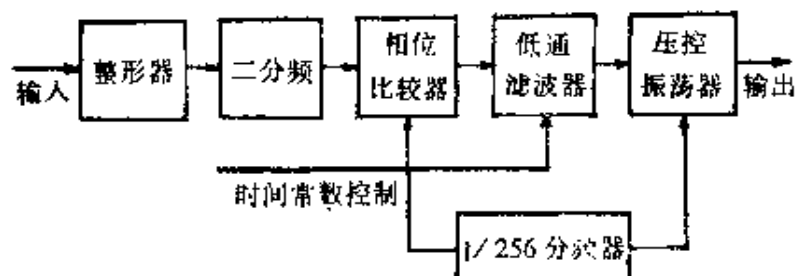


图 5.1.3 倍频器方框图

经放大后的自由感应衰减信号送入整形器，整形器由一级开环运算放大器来实现。将信号整形为具有固定幅度的矩形脉冲，其频率仍为 f_p 。

由于整形器输出的脉冲宽度随信号的大小不同而有差异，这将影响倍频器的精度。经过一级二分频使整形后的信号变为频率为 $f_p/2$ 的对称方波，方波宽度只与频率有关而与信号的大小无关，故可以提高倍频精度。

相位比较器由四个与非门组成异或门逻辑形式。1/256 分频器由两个四位二进制加法计数器组成，实现 256 次分频。将二分频送来的信号与压控振荡器输出的经 256 次分频后的方波信号进行相位比较，并输出一个频率为 f_p 、宽度随两者的相位差而改变的方波。

从相位比较器输出的脉冲经滤波（积分）后成为三角波。再加到比例积分滤波器进行低通滤波，输出一个与脉冲宽度对应的直流电压 V 。这直流电压与信号频率成比例关系。

用随信号频率不同而变化的直流电压去控制压控振荡器的振荡频率 f_{pm} 。压控振荡器输出的振荡频率 f_{pm} 随压控电压线性变化。由于锁相环路的控制作用使 f_{pm} 为信号频率的 K 倍，实现 K 倍频。

倍频器主要性能：

倍频器倍率 128 倍
 输入信号频率 (1.3—3.1) kHz
 输入信号幅度 (0.3—3) V

若电子门开启时间为 t ，倍频器输出频率为 f_{pm} ，则显示器读数

$$N = f_{pm} \cdot t = K \cdot f_p \cdot t \quad (5.1.7)$$

由地磁场 B_0 与信号频率 f_p 的关系，按式 (5.1.2)，有

$$B_0 = 2\pi f_p / \gamma_p \quad (5.1.8)$$

式中 $\gamma_p = (2.6751987 \pm 0.0000075) \times 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ 。故、

$$B_0 = 23.486799 f_p \text{ nT} \quad (5.1.9)$$

如果要显示器的读数 N 直接显示地磁场值 B_0 ，即 $B_0 = N$ ，则

$$K \cdot f_p \cdot t = 23.486799 f_p$$

即 $K \cdot t = 23.486799$

若选择倍频器的倍频系数 $k=64$ ，则电子门的开启时间

$$t = \frac{23.486799}{64} = 0.3669812 \text{ s}$$

实际电路中取 $K=128$ ，因此在计数器前面增加一级二分频。输入计数器的频率为 $f_{pm}/2$ ，相当于 $K=64$ ，故显示值为地磁场值。

按式 (5.1.7) 和 (5.1.8)，得

$$B_0 = \frac{2\pi}{\gamma_p} \frac{N}{Kt} \quad (5.1.10)$$

设测量 γ_p 和 t 的误差分别为 $\Delta\gamma_p$ 和 Δt ，按误差理论，地磁场值的相对误差

$$\frac{\Delta B_0}{B_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\gamma_p}{\gamma_p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2} \quad (5.1.11)$$

因为 $\Delta\gamma_p/\gamma_p = 2.8 \times 10^{-6}$ ，故要求 $\Delta t/t$ 达到 10^{-6} 数量级。电子门开启时间的误差 $\Delta t \approx 0.367 \times 10^{-6} \text{ s}$ 。

五、自校信号的工作原理

由晶振经 9 级二分频获得频率为 2.0926875 kHz 的自校信号。

当自校与测量开关掷至自校档时，自校信号通过两个与非门进行二分频，再经相位比较器及低通压控等进行倍频。

因为自校频率为 2.0926875 kHz，所以自校读数为 49152。

六、质子磁力仪性能

(1) 北京地质仪器厂生产的 CZM-2 型质子磁力仪的性能：

量程 (32 000—70 000) nT 分 24 档

灵敏度 1 nT/字

测量精度 定点重复测量误差 ≤ 2 nT

测量均方误差 ≤ 1.5 nT

(2) 北京地质仪器厂生产的 IGS-2/MP-4 型质子磁力仪是一种带微处理机的高分辨率仪器。仪器的性能：

总场的量程是 (20 k—100 k) nT；

分辨率为 0.1 nT；

可进行总场和垂直梯度测量；

可手动调谐和自动调谐；

自动存储测量数据；

不用外加微机进行自动日变校正；

输出至微机完成数据处理；

直接在数字打印机上打印数据表格和剖面图。

§ 5.2 电子核磁共振磁力仪

电子核磁共振磁力仪是采用电子核磁双共振方式。

一、欧沃豪斯质子磁力仪

欧沃豪斯质子磁力仪的方框图如图 5.2.1 所示。主要由三部分组成：①探头系统；②超高频振荡器及高频振荡器；③接收系统

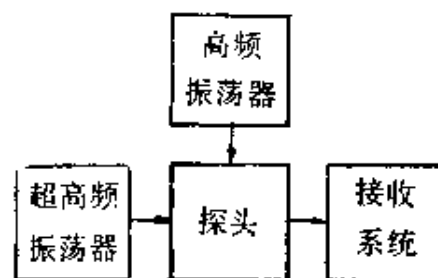


图 5.2.1 欧沃豪斯质子磁力仪的方框图

(1) 探头系统

样品早期采用亚硝基重亚硫酸钾 $K_2[NO(SO_3)_2]$ 的水溶液。当这些盐类在水中溶解时，形成

钾正离子和亚硝基重亚硫酸根负离子。这些负离子具有电子自旋磁矩，而溶剂的水中的氢具有质子自旋磁矩，因此在样品中存在着两个自旋系统：一个电子自旋系统，一个质子自旋系统。这两个系统有强的耦合。

这种样品的优点是具有大的极化系数和窄的电子共振线宽。缺点是其水溶液中的自由基不稳定，每灌一次只能用几小时。如果在溶液中添加碱性介质如 K_2CO_3 作为稳定物质，则在室温下可以维持一个月性质不变。

(2) 超高频和高频振荡器

超高频振荡器产生满足电子自旋共振条件的频率（约几十 MHz）的电磁振荡。通过绕在样品管上的射频线圈，产生射频磁场，使电子自旋系统产生共振，电子自旋从低能级跃迁到高能级上，并达到饱和。由于电子自旋系统和质子自旋系统的耦合弛豫作用，质子自旋从高能级跃迁到低能级，磁化强度沿稳定地磁场方向，产生了极化。这就是电子核欧沃豪斯效应。

质子极化程度可用增益系数

$$A = \frac{M}{M_0}$$

表示，式中 M_0 为稳定磁场作用下质子的磁化强度， M 为欧沃豪斯效应作用下质子的磁化强度。 A 值可达数百。设地磁场 $B_0 = 0.5 \times 10^{-4} \text{ T}$ $A = 800$ ，则 M 相当于用 $400 \times 10^{-4} \text{ T}$ 的直流磁场极化样品的效果。

高频振荡器在垂直于地磁场方向上加一射频磁场，使磁化强度偏离地磁场，则按式 (3.1.12)，磁化强度将围绕地磁场进动。

(3) 接收系统

磁化强度围绕地磁场进动，将在接收线圈中感应出核磁共振信号。经过前置放大器放大，用频率计测定这个信号的频率，按核磁共振条件，便可得地磁场值。

二、振荡式电子核磁共振磁力仪

振荡式电子核磁共振磁力仪的方框图如图 5.2.2 所示。主要

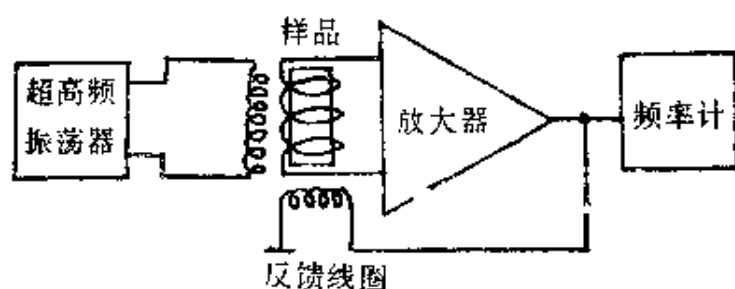


图 5.2.2 振荡式电子核磁共振磁力仪方框图

由四部分组成：① 探头；② 超高频振荡器；③ 放大器；④ 频率计。

工作原理是超高频振荡器通过线圈在样品中产生超高频磁场。这磁场使样品中电子自旋系统在地磁场中产生电子自旋共振，达到饱和。样品中电子自旋系统和核自旋系统的耦合弛豫作用，使核自旋从低能级跃迁到高能级，形成粒子数反转，产生负极化，这就是负电子核欧沃豪斯效应。

在地磁场和自旋-晶格作用下，负极化向正极化弛豫，产生磁化强度横向分量，磁化强度围绕地磁场进动。由于负欧沃豪斯效应继续起作用，故磁化强度能够继续围绕地磁场进动。信号经过放大移相后反馈到反馈线圈，这个射频磁场又产生磁化强度的横向分量，故在平衡态有稳定的核磁共振信号输出，形成一个振荡器。由频率计测量信号的频率，便可得地磁场值。

三、双样品电子核磁共振磁力仪

双样品电子核磁共振磁力仪的方框图如图 5.2.3 所示。主要由四部分组成：① 探头；② 超高频振荡器；③ 放大器；④ 频率计。

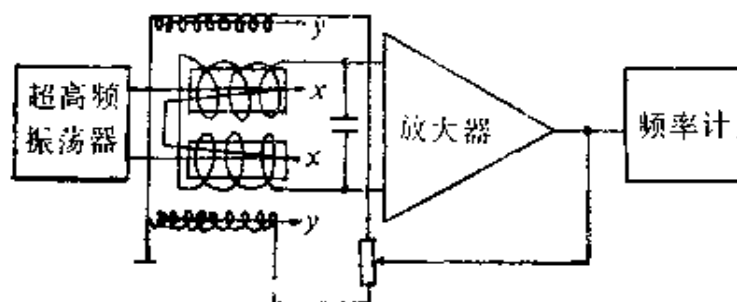


图 5.2.3 双样品电子核磁共振磁力仪

工作原理是超高频振荡器通过线圈在两个样品中产生超高频磁场。这磁场使样品中电子自旋系统在地磁场中产生电子自旋共振，达到饱和。其中第一个样品由于电子自旋系统和核自旋系统间的耦合弛豫作用产生负的电子核欧沃豪斯效应，核磁共振信号经过放大反馈到反馈线圈，形成一个振荡器。第二个样品由于电子自旋系统和核自旋系统间的耦合弛豫作用产生正的电子核欧沃豪斯效应，在核磁共振信号的激励下产生很强的核磁共振，形成一个欧沃豪斯质子磁力仪。在两个样品上的线圈获得两倍于单个样品线圈的核磁共振信号，振荡频率为拉莫尔频率，经放大后由频率计测量。

这一对具有相反欧沃豪斯效应的样品是由三丙酮二胺硝基氧 (Triacetonediamine nitroxide 缩写为 TANO) 和二甲氧基甲烷 (Dimethoxymethane 缩写为 DME) 配制而成。例如一种为在纯 DME 中含有 1 mmol (毫摩尔) TANO 溶液，一种为在 73% 容积 DME 和 27% 容积水中含有 1 mmol TANO 溶液构成一对样品；或一种为在 73% 容积 DME 和 27% 容积水中含有 1 mmol TANO 溶液，一种为在 88% 容积甲醇和 12% 容积水中含有 1 mmol TANO 溶液构成一对样品；或一种在纯 DME 中含有 1 mmol TANO 溶液，一种为在纯甲醇中含有毫克分子 TANO 溶液构成一对样品。这些样品具有较高的稳定性。

四、电子核磁共振磁力梯度仪

电子核磁共振磁力梯度仪是利用两台振荡式电子核磁共振磁力仪，使其中一台固定不动，另一台沿测线移动；或者保持两台相对位置不变，沿测线同时移动，然后把两台磁力仪的输出频率进行差拍，并用频率计进行记录，可得两台磁力仪间磁力梯度值。

§ 5.3 光泵核磁共振磁力仪

光泵核磁共振磁力仪是采用光泵核磁共振方式。

一、感应式光泵核磁共振磁力仪

利用 ^3He 基态原子核极化产生的磁化强度在地磁场中进动，在接收线圈中感应出核磁共振信号的方法称为感应法。感应式光泵核磁共振磁力仪的方框图如图 5.3.1 所示。

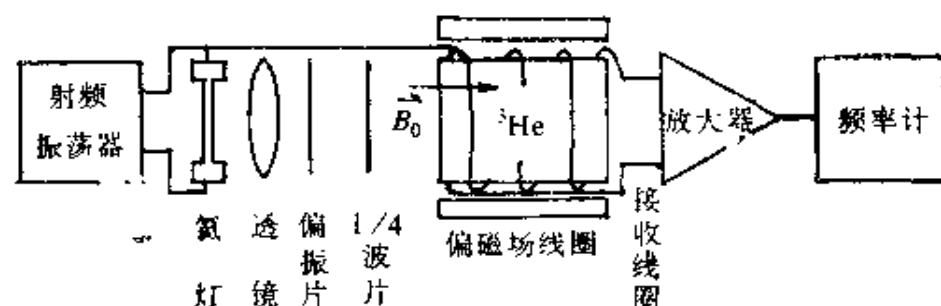


图 5.3.1 感应式光泵核磁共振磁力仪方框图

工作原理是射频振荡器把氦灯激发发光，并使 ^3He 室电离。光经过偏振片和 $1/4$ 波长片成为左旋偏振光，沿着与地磁场方向成一夹角的路线照射到 ^3He 室中，基态中原子倾向于集中在 $m_F = -1/2$ 磁子能级上。基态原子的磁矩就是 ^3He 核磁矩 μ 。设单位体积中基态原子数为 N ，其中有 N_1 处于 $m_F = -1/2$ 磁子能级上，其磁矩方向与地磁场方向相同；有 N_2 处于 $m_F = 1/2$ 磁子能级上，其磁矩方向与地磁场方向相反。基态极化度 $P = (N_1 - N_2)/N$ ，故基态磁化强度 $M = (N_1 - N_2)\mu = NP\mu$ 。开始时 ^3He 基态原子磁化强度平行于地磁场如图 5.3.2 所示。

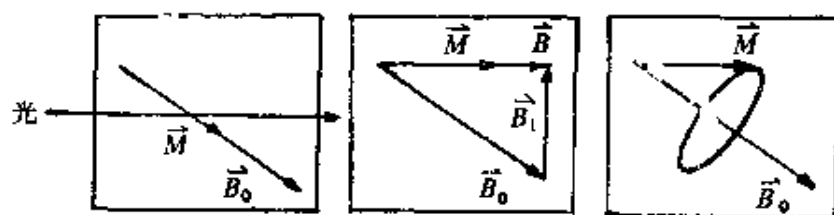


图 5.3.2 感应法原理图

其次在样品上缓慢地加一与光束方向垂直的偏磁场 B_1 ，并调节其大小，使总磁场 $B = B_0 + B_1$ 与光束平行。这时基态原子磁化强度便与总磁场平行。

最后把偏磁场 B_1 迅速撤去。磁化强度便开始围绕地磁场 B_0 进动，进动的频率与地磁场成正比，即 $\omega_0 = \gamma B_0$ 。在接收线圈中将感应出同样频率的信号，将这信号放大，用频率计测量信号的频率便可得地磁场值。

二、光学检测式光泵核磁共振磁力仪

利用 ^3He 基态原子核在极化过程中吸收光的特点进行检测的方法称为光学检测法。光学检测式光泵核磁共振磁力仪的方框图如图 5.3.3 所示。

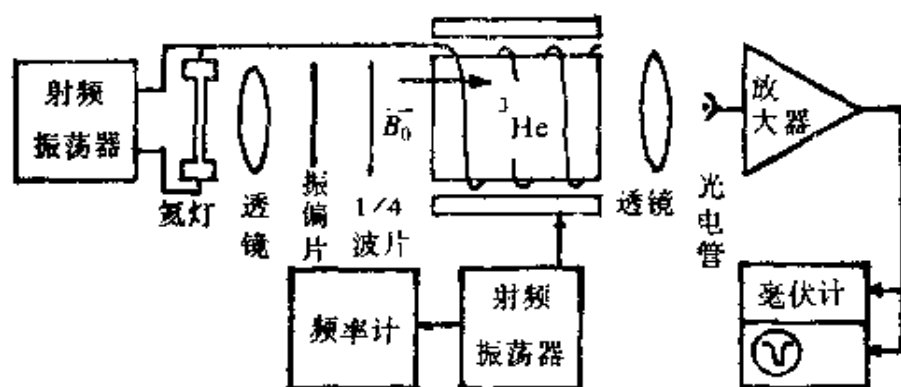


图 5.3.3 光学检测式光泵核磁共振磁力仪方框图

工作原理是射频振荡器把氦灯激发发光，并使 ^3He 室电离。光经过偏振片和 $1/4$ 波长片成为左旋偏振光，沿着地磁场 B_0 方向照射到 ^3He 室中，亚稳态上原子倾向于集中在 $m_F = -1/2$ 和 $-3/2$ 磁子能级上，基态上原子倾向于集中在 $m_F = -1/2$ 磁子能级上，这时光泵作用停止，原子不再吸收光，此时 ^3He 室是透明的。若在 ^3He 室中加一与地磁场垂直的射频磁场，在核磁共振条件下，使基态原子从 $m_F = -1/2$ 跃迁到 $m_F = 1/2$ 磁子能级上，这时碰撞交换重新恢复，亚稳态光泵作用又开始进行，并吸收入射光，此时 ^3He 室不是透明的。故当光电管检测到光强最弱时，射频磁场的频率便等于核磁共振频率，即 $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$ 。用频率计测量射频磁场的频率便可得到地磁场值。

三、自激式光泵核磁共振磁力仪

利用 ^3He 基态原子核极化使光束强度被调制，并经过放大、

反馈构成一个振荡器的方法称为自激式光泵核磁共振磁力仪。自激式光泵核磁共振磁力仪的方框图如图 5.3.4 所示。

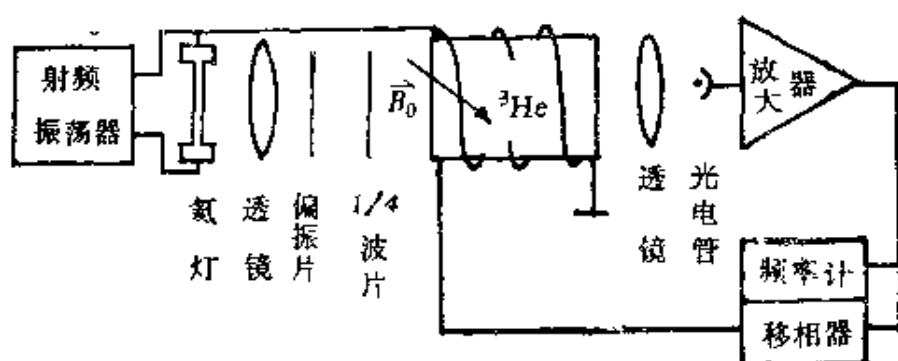


图 5.3.4 自激式光泵核磁共振磁力仪方框图

工作原理是 ^3He 样品室的轴线与地磁场成 45° ，把地磁场分为与光束平行的分量和与光束垂直的分量。射频振荡器把氦灯激发发光，并使 ^3He 室电离。光束经过偏振片和 $1/4$ 波长片成为右旋偏振光。沿着地磁场平行分量方向照射到 ^3He 室中，亚稳态上原子倾向于集中在 $m_F = 1/2$ 和 $3/2$ 磁子能级上，基态上原子倾向于集中在 $m_F = 1/2$ 磁子能级上，形成粒子数反转，产生负极化。由于地磁场和自旋-晶格作用，负极化向正极化弛豫，产生磁化强度横向分量，磁化强度围绕地磁场平行分量进动。这个进动的磁化强度对于地磁场垂直分量来说有时是纵向磁化强度有时是横向磁化强度，交替变化着，变化的频率就是磁化强度进动的频率。当磁化强度是横向时，相当于基态原子倾向于集中在 $m_F = 1/2$ 磁子能级上，这时光泵作用停止，原子不再吸收光， ^3He 室是透明的；当磁化强度是纵向时，相当于基态原子倾向于集中在 $m_F = -1/2$ 磁子能级上，这时碰撞交换重新恢复，亚稳态光泵作用又开始进行，并吸收入射光， ^3He 室不是透明的。故光电管接收到的是磁化强度在地磁场中进动的信号。把这信号放大和移相，反馈到 ^3He 室上的线圈，构成一个自激式振荡器。用频率计测量振荡的频率便可得地磁场值。

第六章 核磁共振测井仪^①

核磁共振测井仪是利用核磁共振方法获得石油自由流体指数、地层孔隙度、渗透率、残余油饱和度等数据，直接划分石油储集层，确定地下可采石油储量。

按不同的工作方式有各种核磁共振测井仪。如布朗核磁共振测井仪、斯仑贝谢核磁共振测井仪(NML)、斯里契特核磁共振测井仪、阿拉莫斯核磁共振测井仪、自旋回波核磁共振测井仪、核磁共振成像测井仪(MRIL)等。

核磁共振测井方法最大的特点是不受岩石骨架成分的影响，也不破坏动态平衡和孔隙结构，解释直观，没有多解性。核磁共振测井独立应用的重要用途之一是：在常规测井曲线上储集层构造指示不清的复杂层段上鉴别储集层。核磁共振测井同其他地球物理测井结合可以定性定量地解决复杂的地质问题。

1960年布朗(Brown)和甘森(Gamson)在美国采矿冶金和石油工程师学会(AIME)石油学报上发表了《核磁测井》文章。以地磁场为稳定磁场，采用预极化方式，开创了第一代核磁共振测井仪器。并且开始现场试验，成功地解释了一些地层评价问题。同时，美国阿特拉斯(Atlas)钻井公司也开始了核磁共振测井的工业性应用。但是由于仪器和操作上的许多问题阻碍了核磁共振测井的广泛应用，始终未列入常规测井系列。

1979年赫里克(Herrick)等在美国石油工程师学会(SPE)第54届年会上报导了美国斯仑贝谢(Schlumberger)公司对核磁共振测井仪改进的文章。推出了第二代核磁共振测井仪器。新的仪器操作更可靠，信号不受尖峰噪声的影响，信号的全波形数字

① 国家自然科学基金资助项目。

记录与现代计算机分析一齐,可从该信号中得到更多的信息。他们在 NMT-B 型的基础上设计了 NMT-CA 型仪器,并于 1978 年在油田开始应用。1987 年肯得勒 (Chandler) 等在美国测井分析家学会 (SPWLA) 第 28 届年会上报导了新的 NMT-CB 型核磁共振测井仪。从此核磁测井技术才成为常规测井手段。

在采用预极化方式中,由于强大的预极化磁场不能立刻撤消,测量的死时间较长,有很多信息被丢失。为了克服这个困难,斯里契特 (Slichter) 提出了一种强迫进动技术。

第一代和第二代核磁共振测井仪都是以地磁场作为稳定磁场。虽然地磁场是均匀的,但是它太弱,又是到处都存在。故可能出现井眼泥浆产生的信号压倒有用的地层信号的现象。因此需要加入一些磁性物质抑制井眼泥浆产生的信号。这一处理办法不仅费时而且费钱。

1982 年美国洛斯·阿拉莫斯 (Los Alamos) 国家实验室杰克逊 (Jackson) 等申请专利,提出远程核磁测井技术,采用人工稳定磁场代替地磁场。由于人工磁场比较强,故可采用脉冲波方式,直接接收距井眼某一距离处地层中流体的核磁共振信号,并且可以避开井眼泥浆的影响。阿拉莫斯核磁共振测井技术突破了采用地磁场作为稳定磁场的框框,开拓了第三代核磁共振测井仪器。

1977 年贝那 (Bene) 等提出了自旋回波核磁共振测井方法。

1990 年来勒 (Miller) 等在美国石油工程师学会 (SPE) 第 65 届年会上发表文章,介绍美国努玛 (NUMAR) 公司的自旋回波磁共振成像测井仪 (MRIL) 及其野外的应用。1991 年科特斯 (Coates) 等又在美国测井分析家学会 (SPWLA) 第 32 届年会上发表文章,介绍该仪器在野外应用的情况。

§ 6.1 布朗核磁共振测井仪

R. J. S. 布朗 (Brown) 自 1961 年起就有《核磁测井的仪器

和方法》等一系列专利发表。

一、布朗核磁共振测井仪的结构和原理

1960年布朗提出的核磁共振测井仪是利用地磁场作为稳定磁场，采用预极化方式。仪器结构主要有三部分：①极化和接收线圈；②前置放大器；③井上测井系统（图6.1.1）。

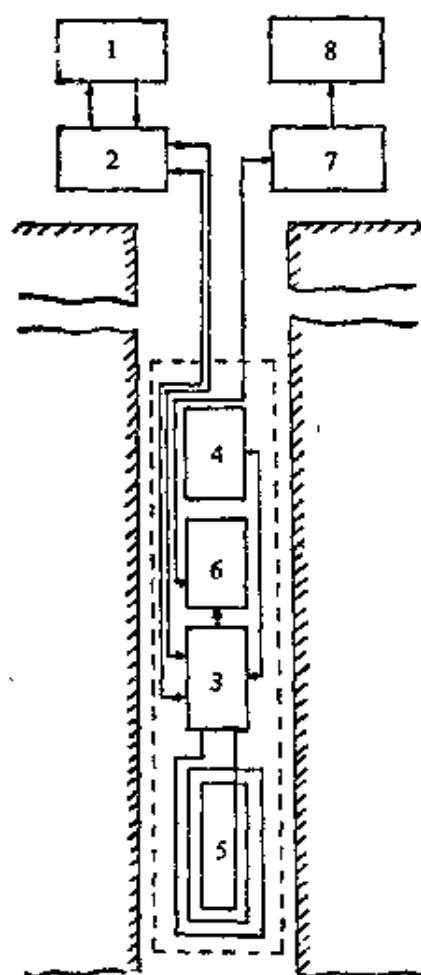


图 6.1.1 布朗核磁共振测井仪的结构

1—计时器；2—主控制器；3—开关电路；4—极化电源；5—线圈；6—前放；7—接收机；8—记录仪及示波器

工作原理是首先使一个强电流通过极化线圈，在地层中产生极化磁场，并在极化磁场方向上建立磁化强度。在极化时间 T_p 之后，把极化磁场迅速撤去，只剩下地磁场。于是磁化强度围绕地磁场进动，并在接收线圈（与极化线圈共用一个线圈）中感应出自由感应衰减信号。这个信号的频率约 2 kHz，衰减的时间常数决定于地层和流体性质。在接收信号期间，线圈与前置放大器连接，信号经前置放大器放大后由电缆送到井上接收机。从极化操作到接收操作由于有电的干扰需要有一个延迟时间，在进动开始以后 (15—40) ms 的时间内不能观测到信号。这段时间称为死时间。在死时间之后所得信号幅度的衰减通常近似为指数的，并且可由衰减时间常数和通过死时间

外推到进动开始的初幅度来表示（图6.1.2）。

二、改进型布朗核磁共振测井仪的结构

1973年布朗把核磁共振测井仪改进成图6.1.3所示的结构。

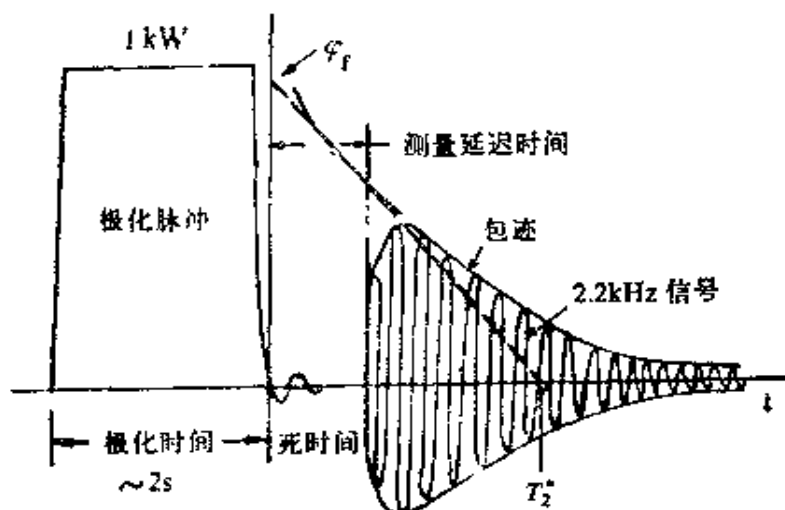


图 6.1.2 信号的包迹和自由流体饱和和孔隙度 ϕ_f

一个非磁性井下探测器 12，其中装有极化线圈 13，由 14 a、14 b 组成的接收线圈 14，电缆 15 包含有导线 17 a、17 b、18 a、18 b、18 c、18 d，把极化线圈 13 和接收线圈 14 接至开关电路 22、电流反转编码器 23，连于数字测井系统 20（包括极化电源 21）。深度位移码盘 24 用来记录探测器 12 的深度。

改进后的布朗核磁共振测井仪主要的特点是：①减小地层中磁铁矿等磁性颗粒产生的局部磁场的影响，保持地磁场的均匀性。方法是采用反向预极化方式。就是先接通反向极化电流产生一极化磁场 $-B_p$ ，延续约 $(1-20)$ ms。然后再接通正向极化电流产生一极化磁场 $+B_p$ （图 6.1.4）。这样就可使磁铁矿粒退磁，不影响地磁场的均匀性；②用两个线圈接收信号，两个信号分别送到开关电路进行比较，以提高对薄层的分辨能力。

三、与微机联机的布朗核磁共振测井仪

1987 年布朗获得了一批专利，涉及到为减少测井所用时间而设法快速消除剩余磁化强度的方法，以及将核磁共振测井仪与计算机联机等有关问题。

一般 NML 仪器在井中停留的时间是由方法本身及其实现这一方法的电路系统所决定。例如对于周期性的 NML 操作，需要设计具有一系列的极化时间和信号采集时间间隔的序列。而且在

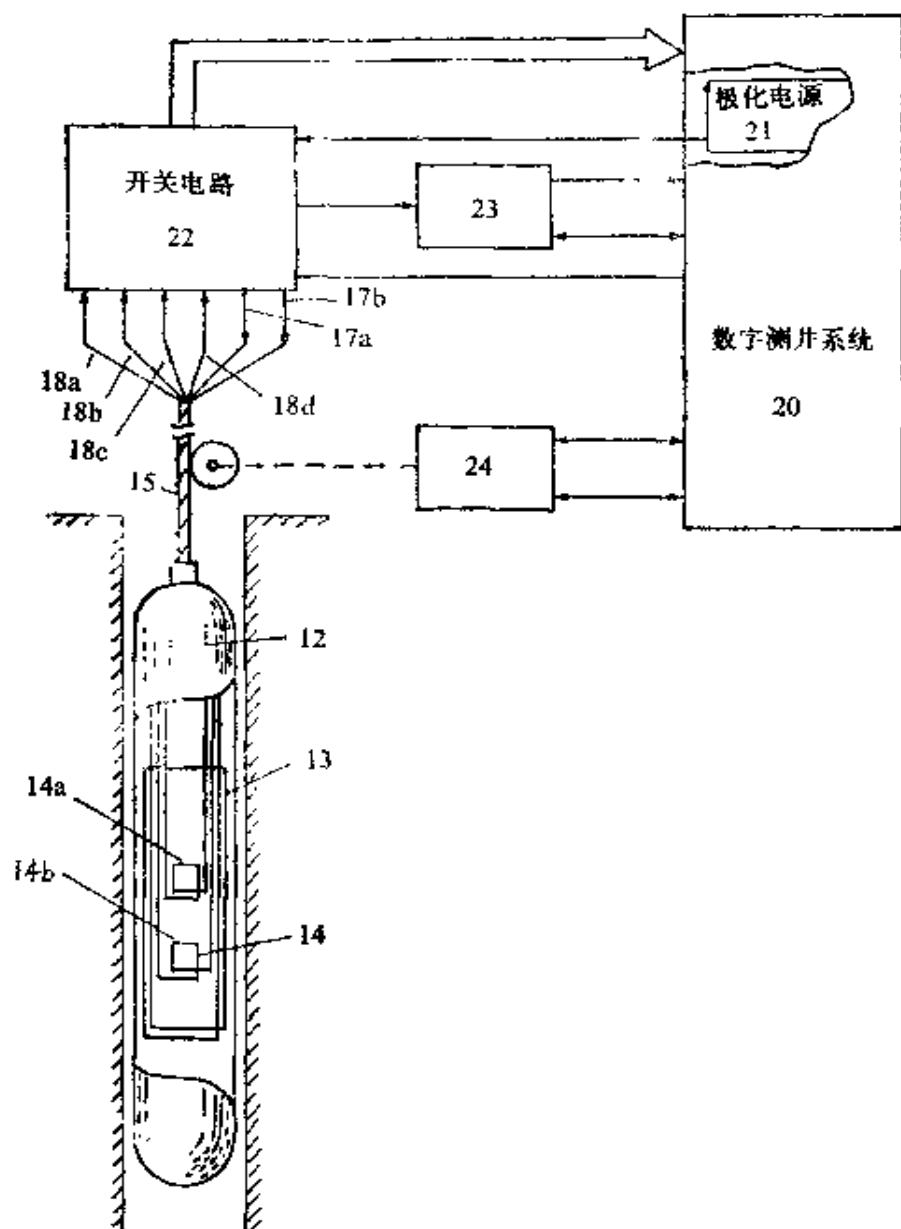


图 6.1.3 改进型布朗核磁共振测井仪的结构

两个循环之间插入一个退极化间隔，使剩余磁化强度有足够的时间弛豫到零，时间间隔的安排是：每个 NML 循环，极化时间为几十分之一秒，信号采集时间是十分之一秒，而退极化时间为 2 秒。当把 NML 仪与计算机联机时，这个退极化时间之长实在不能容忍，这就提出了如何迅速消去剩余磁化强度的问题。

布朗利用一系列假极化循环来快速消去剩余磁化强度。在比信号采集时间 100 ms 还要短的退极化时间内可将剩余磁化强度

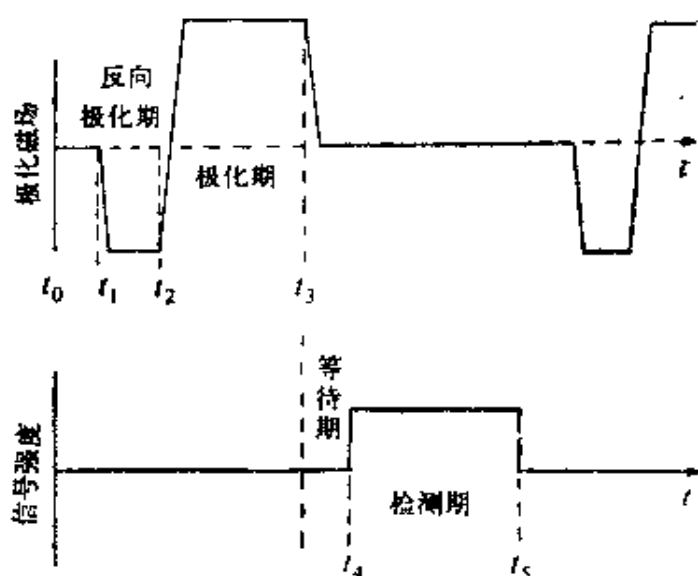


图 6.1.4 加一反向预极化磁场使磁性矿粒退磁

减小到几乎等于零。就是说这个退极化周期降低到原来的 $1/20$ ，而测井操作速度起码可以比过去提高一倍。

假极化是采用一种减幅振荡磁场，并采取突然改变线圈电路参数的方法，在开始阶段使线圈电路 Q 值较通常高，在最后阶段使线圈电路 Q 值较通常低，这样就能消除剩余磁化强度而且不受到减幅振荡磁场断开时的影响。

四、井眼信号的消除——泥浆的处理

井眼里泥浆中充满流体，它们与地层流体一样被极化，其共振信号与地层的信号叠加在一起。为了避免井眼流体的影响，就需要对泥浆进行处理。对泥浆处理就是在泥浆中添加顺磁离子，其局部磁场使井眼中地磁场不均匀，而泥浆信号迅速衰减。例如含有锰顺磁离子的水信号，由于水的扩散保证每个氢核有机会去靠近锰离子，从而使其信号迅速衰减。由于锰离子不溶于石油中，故石油的信号不受影响。

含有简单顺磁离子的溶液不适用于钻探泥浆，因为这些离子倾向于从碱性泥浆中析出或被泥浆中原料表面的阳离子交换而消失。

泥浆添加物是采用螯合顺磁离子水溶液，它能够保持在悬浮

状态而不改变泥浆的其他性质。利用螯合作用可阻止顺磁离子被固体表面吸附。络合物如乙二胺四醋酸 (EDTA) 就具有这种螯合作用。有两种方案可供选择：一种方案是把乙二胺四醋酸钠和硫酸锰混进泥浆中；另一种方案是把含有锰的 EDTA 的水溶液混进泥浆中。

五、信号幅度——自由流体指数

极化磁场断开后，磁化强度开始进动时刻所感应的信号幅度

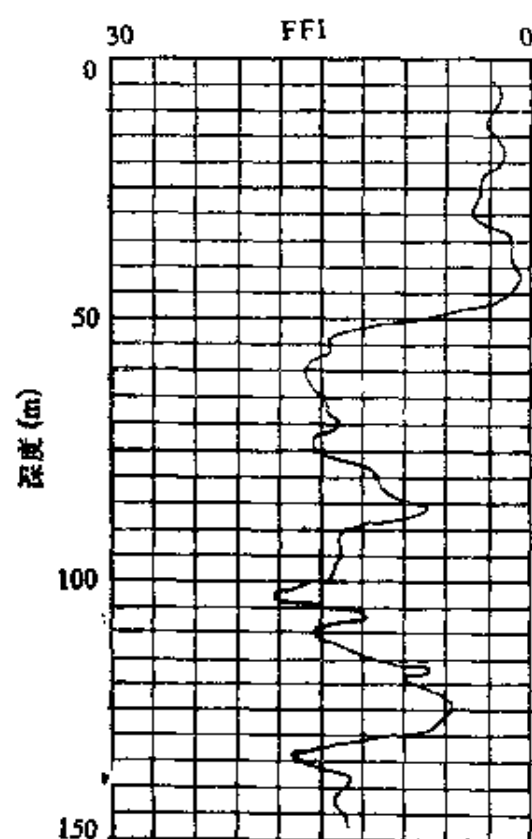


图 6.1.5 由自由感应衰减信号外推的 FFI 曲线

直接与地层的细孔和槽沟中液体的能够自由定向极化质子的总数成正比。因为非常接近或吸附在固体（如砂、泥颗粒）表面的质子被束缚住不能自由定向极化，或弛豫时间很短，对信号没有贡献。在细孔和槽沟中对信号有贡献的流体是可以自由流动的，这些流体称为自由流体，而单位体积中含氢自由流体的体积分数（%）称为自由流体指数 (FFI)。因此把按指数衰减的信号曲线外推到进动开始时刻的信号幅度与 FFI 成正比（图 6.1.2），这个幅度称为自由流体饱和孔隙度 ϕ_f 。连续的自由流体曲线反映

地层中自由流体数量的变化（图 6.1.5）。

六、热弛豫——油和水的区分

（1）高磁场热弛豫

在极化磁场和自旋-晶格弛豫作用下，样品的磁化强度随时间增长而逐渐建立起来。极化磁场极化时间不同所产生的磁化强度量值也不同，设极化时间 T_p 所产生的磁化强度 $M(T_p)$ ，对应的

信号电压为 $V(T_p)$ 。如果极化时间很长，所产生磁化强度将接近它的平衡值 $M(\infty)$ ，如图 6.1.6 中虚线所示。通常将量 $M(\infty) - M(T_p)$ 规格化在 $T_p = 0$ 时为 1，并绘制在半对数纸上显示弛豫的性质，即

$$\frac{M(\infty) - M(T_p)}{M(\infty) - M(0)} = \frac{V(\infty) - V(T_p)}{V(\infty) - V(0)} = \alpha(T_p) \quad (6.1.1)$$

采用不同极化时间 T_p 可得一组 $\alpha(T_p)$ 数据，对于指数弛豫它们组成一条直线。

(2) 低磁场热弛豫

极化磁场作用了足够长的时间后便建立起最大可能的磁化强度。在极化期间之后极化磁场降到一个更低的值，然而仍比地磁场强，足以防止磁化强度绕地磁场进动。

在第二个期间 T_L ，磁化强度 $M(T_L)$ 按指数减小到与较低极化磁场相对应的平衡值 M

(∞) 如图 6.1.7 中虚线所示。变更 T_L 然后观测一系列信号便可获

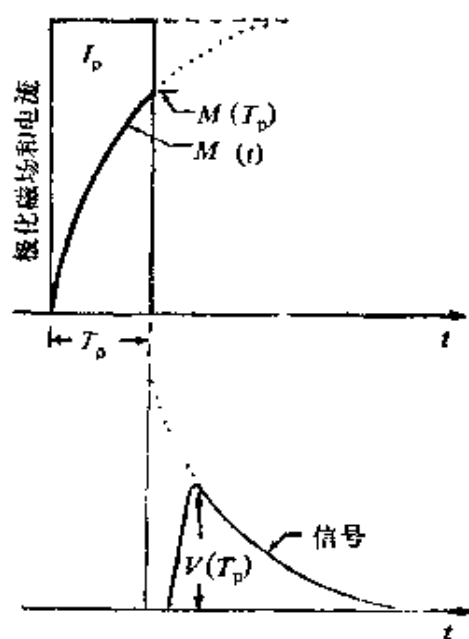


图 6.1.6 高磁场热弛豫

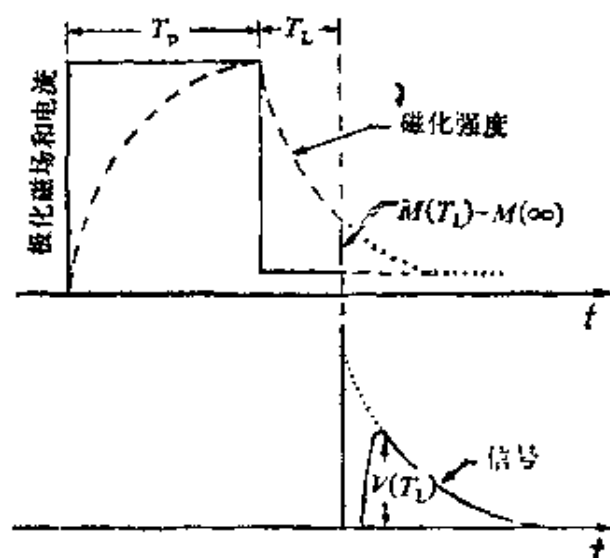


图 6.1.7 低磁场热弛豫

得热弛豫曲线。与图 6.1.6 讨论的方法相同, 在这种情况下只是 $M(\infty)$ 较 $M(T_L)$ 小, $V(\infty)$ 较 $V(T_L)$ 小, 甚至小到可以忽略。量

$$\frac{M(T_L) - M(\infty)}{M(0) - M(\infty)} = \frac{V(T_L) - V(\infty)}{V(0) - V(\infty)} = \alpha(T_L) \quad (6.1.2)$$

也是绘制在半对数纸上。如果弛豫是简单指数, $\alpha(T_L)$ 曲线是一条直线。

(3) 油和水的区分

如果在地层中油和水一起存在。由于在湿相的表面效应和流体整体弛豫不同, 它们具有不同的弛豫时间, 如上所述绘制的弛豫曲线便不是一条直线。图 6.1.8 说明不同流体的典型曲线。

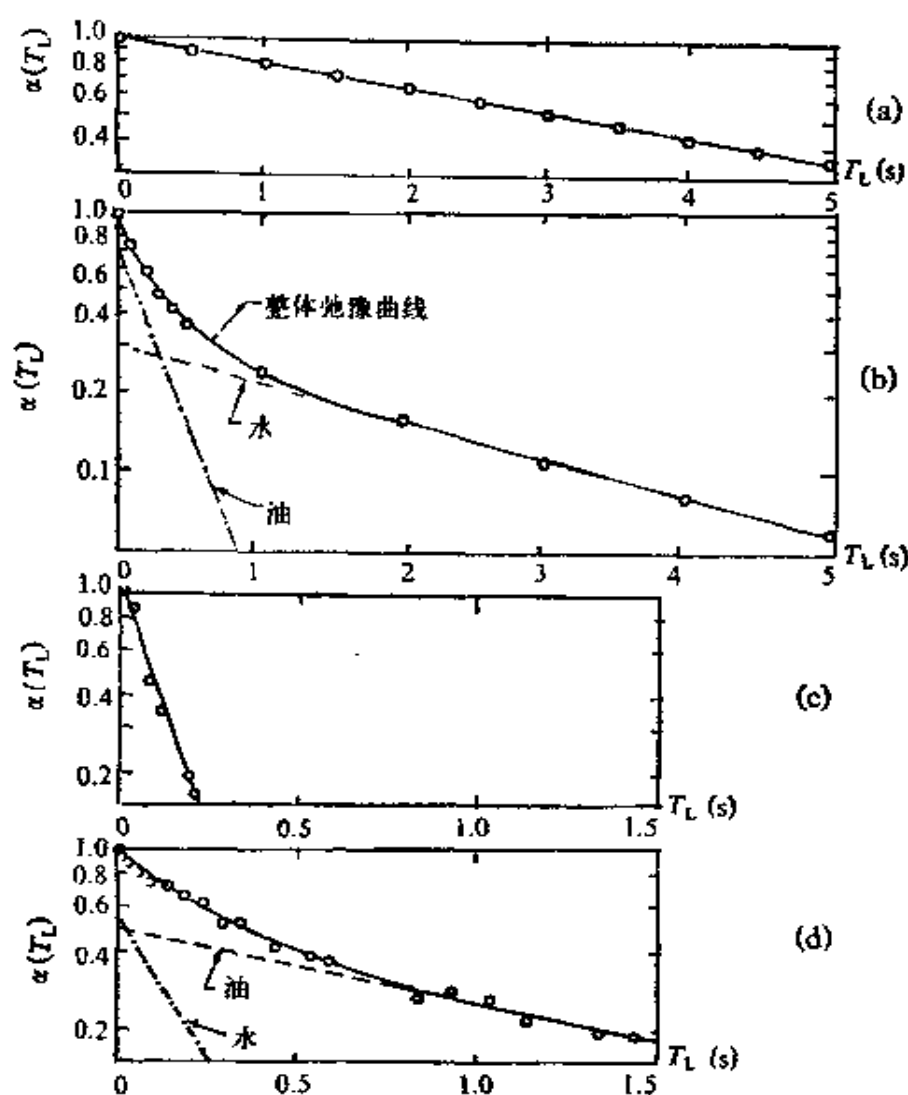


图 6.1.8 热弛豫曲线

图 6.1.8 (a) 是水的整体弛豫曲线, 给出长的弛豫时间。

图 6.1.8 (b) 是包含 30% 水的天然石油整体弛豫曲线。油和水可清楚区分, 它们的比率可从图中直接确定, 即 30% 水和 70% 油。

井下观测可得到关于油和水的相似数据。图 6.1.8 (c) 是在加利福尼亚井下含水粉砂质砂中水的短弛豫时间。水整体弛豫时间减小很多是由于表面效应造成的。

图 6.1.8 (d) 是在加利福尼亚含油区 NML 所得弛豫曲线。弛豫曲线的两部分指示两种流体: 油和水的存在。水的弛豫时间由于与岩石表面的相互影响显著地减小。油的弛豫时间由于岩石表面原来就被水润湿, 故不受到岩石表面的影响。

§ 6.2 斯仑贝谢核磁共振测井仪

在 70 年代初, 美国斯仑贝谢 (Schlumberger) 公司对核磁共振测井仪进行了大量改进, 推出了 NMT 型核磁测井仪, 进行了野外实验和提供商业服务。

一、NMT-CA 型核磁共振测井仪的结构

斯仑贝谢公司的核磁共振测井仪也是利用地磁场作为稳定磁场, 采用预极化方式。

井下仪器包括探测器, 电子拾音器, 辅助的测径器, 以及两个使探测器处于中心的对中器。仪器结构如图 6.2.1 所示。

井上仪器包括仪器电子模块, 控制操作单元。一个计算机化测井系统在软件控制下驱动仪器工作。图 6.2.2 所示方框图表示系统中每个部分的作用。

探测器包括两个反向连接的线圈。这种线圈使从远处来的环境噪声在两个线圈中感应出大小相等方向相反的信号而互相抵消。而从近处来的 NML 信号, 因极化磁场也相反, 在两个线圈中感应出大小相等方向相同的信号而互相加强 (图 6.2.3)。并且容许探测器在基准探井中定标。探测线圈有两个功能:

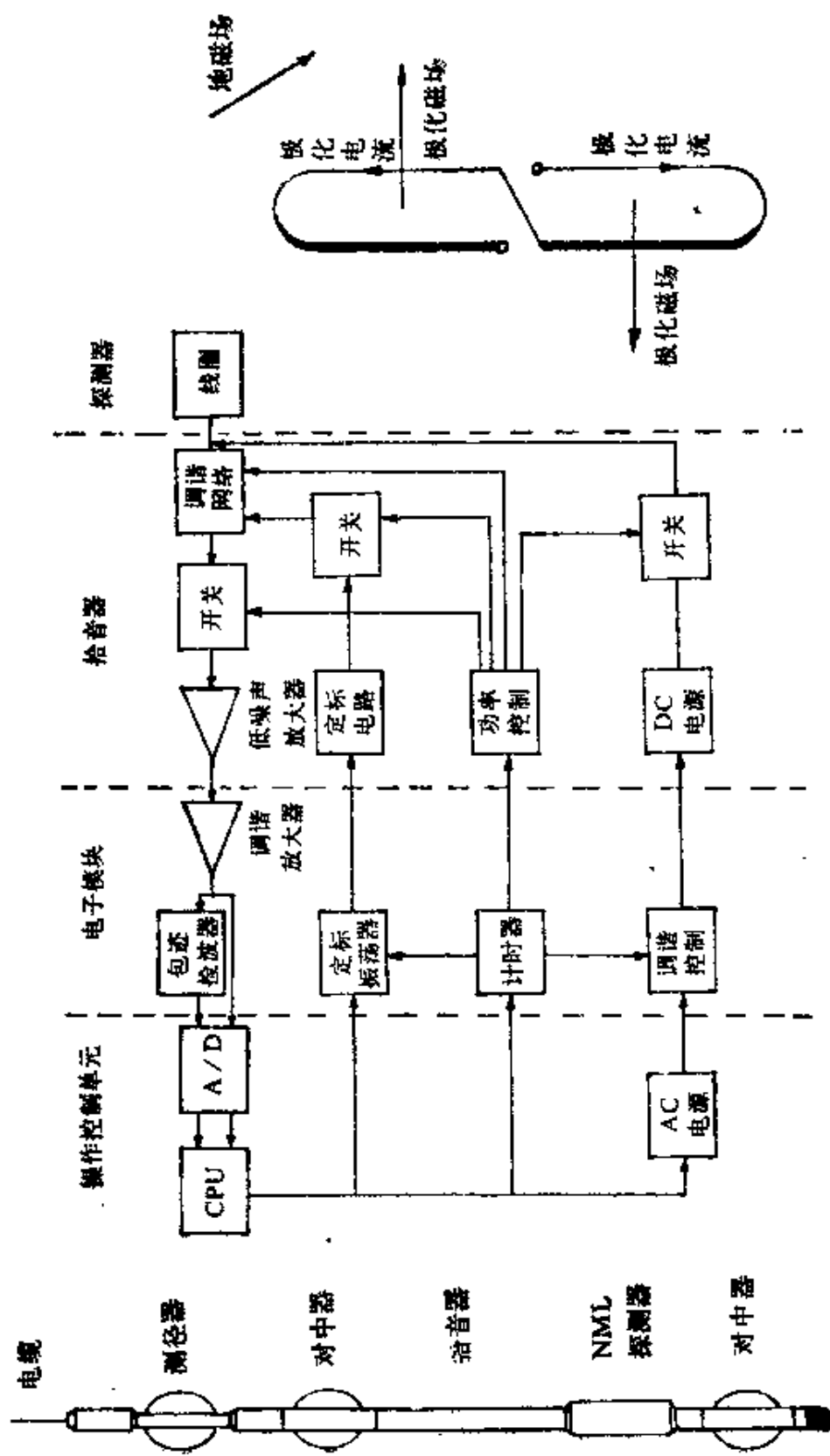


图 6.2.1 井下仪器结查

图 6.2.2 仪器方框图

图 6.2.3 探测线圈结构

① 由拾音器提供直流电流产生极化磁场。极化时 探测线圈消耗功率约 1 kW;

② 用同一个线圈检测质子进动信号,并使信号进入拾音器的前置放大器。线圈两端感应信号的数量级约 $0.1\mu\text{V}$ 。

早期斯仑贝谢 NML 仪器把线圈装在侧壁压紧装置中,现在探测器处于钻孔中心以降低颤噪声、离井壁的偏距灵敏度和有差异的粘附问题。现在线圈增加了铜线的截面积以改善信噪比。为了压力补偿和冷却,用油充满探测器。

仪器组合成五个子系统:

(1)电源 由控制操作单元提供交流电给拾音器,经过变压和整流,在极化期输到探测线圈,以产生极化磁场;

(2)计时 计时脉冲由控制操作单元发出并被拾音器接收,用来推动开关,接通极化电源,启动井下放大器。重要的是保护好灵敏部件不受极化电流损坏;

(3)放大 由质子进动在探测器上感应的信号必须放大到能够用测井电缆传输到地面仪器的电平。与 0.2 自由流体孔隙度 ϕ_f 对应的信号峰值电压大约为 $1\mu\text{V}$ 。因此需要一个高增益、低噪声、稳定的放大器。在拾音器中的前置放大器放在杜瓦瓶里以限制温度漂移。放大器具有输入噪声电压小于 $2\text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ (在 2 kHz 时),带宽设置为 200 Hz,增益超过 100 dB。在极化期间,计时电路断开放大器输入和线圈调谐网络间的开关,以保护放大器不受极化电流损坏。

(4)调谐 线圈并联一个电容器调谐到当地的拉莫尔频率。对于给定的拉莫尔频率,恰当的电容器由控制操作单元确定并自动转接。调谐范围是从 1300 Hz 到 2600 Hz,因此仪器几乎在地球上任何地方都可应用。

(5)定标 定标电路包括为了选择恰当调谐电容器以及整个系统增益的定标。拾音器从电子模块接收到频率为拉莫尔频率的正弦波,然后将它衰减并耦合到调谐网络。控制操作单元能够选择恰当电容器以达到最好的调谐,并且基于已知的定标输入信号

电平使系统增益标称化。

电子模块连接控制操作单元和井下仪器。除了提供拾音器所需的计时和定标信号以外,电子模块还对自由感应衰减信号进行放大和波形加工,并监视电源系统状态。在电子模块中的调谐放大器具有可调的增益和带宽以完成调谐和定标工作。放大器的输出波检波后送到控制操作单元进行数字化和处理。波形本身也可以随意地由控制操作单元数字化并记录在磁带上。另外拾音器监视极化电流以及若干错误情况,如果危险的情况被检测到,将由控制操作单元关闭电源电路。

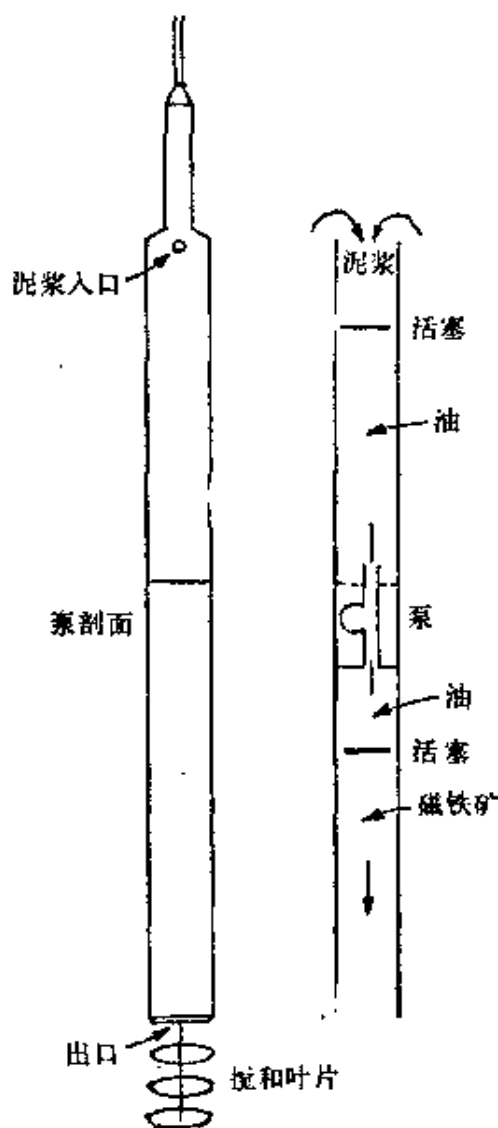


图 6.2.4 磁喷射器结构

二、NMT-CB 型 核磁共振测井仪的结构

1987年斯仑贝谢公司报导了从NMT-CA型得到的经验和用户反馈的意见设计了NMT-CB型核磁共振测井仪。它的结构与前者相似,但还具有以下特点:

(1)与伽玛射线仪组合

NMT-CB与伽玛射线仪组合在一起,以便与其他测井曲线提供精确的深度对照。伽玛射线仪提供一个供对比用的非标准化输出。测径器与NMT-CB一起操作要产生串音,因此测径器读数要从仪器的其他套管柱传输,据此资料进行的井眼校正是不可缺少的,因为地层信号随着井眼大小的增加而降低。

(2)磁喷射器

以前泥浆添加剂是把磁性填充材料加入地面泥浆而用钻具循环完成的。NMT-CB采用磁喷射器直

接把添加剂混进泥浆中。

磁喷射器的结构如图 6.2.4 所示。操作原理是当通电时驱动发动机使油从上油室至下油室传送，当活塞处于较低位置时排出添加剂。在泵的作用下，添加剂从磁喷射器中泵入泥浆中然后用搅和叶片使添加剂与泥浆充分混合。

磁喷射器有几个优点，它需要较少的井场工作以及较少的装配时间。另外，磁喷射器容许把添加剂放置在所需的井段上，因此添加剂的费用减少，特别是在深井中。

(3) 通过改进仪器硬件改善仪器的可靠性

以前的 NMT-CA 仪器的现场经验表明其质量不可靠，甚至在最好的情况下，仪器硬件大约每进行 5 次作业就要坏一次。对仪器的可靠性方面进行重新设计势在必行。重新设计的 NMT-CB 仪器经一年的现场实验，同时进行了四十多次作业，都未出现硬件故障。较大的硬件改进有下面几方面：

(1) 改善井上极化电流开关

NMT-CA 的难题是井上电源控制线路的偶然失灵，这将导致在故障期间把很大的极化电流加至井下线路。结果是过载和井下元件损坏。NMT-CB 用两种方法处理这个问题：第一种方法，坚固井下元件，如果在故障时间内极化电流被偶然地施加时短时间能承受，以便仪器自检控制。这种坚固性在实验室测量中已得到证明；第二种方法，井上线路监视极化电源，如果极化电源在故障时间内被接通，则停止所有电源供电。装有新性能元件和线路的仪器经受考验再也没有发生故障。

(2) 消除噪声脉冲

旧的 NMT-CA 仪器被周期性的和难以捉摸的噪声脉冲所困扰。这些脉冲的来源是在前置放大器电路板上产生的非常大的极化电压所感应的低电平静电放电。很长的充电时间（几分钟）与导致周期性的这个影响相结合，使这个噪声脉冲特性变化不定。重新设计的 NMT-CB 仪器改善了电路板，已经消除了这种噪声。

(3) 改进探测器的铁磁流体

本来铁磁流体被用于充满液体的探测器，并不损害探测器的信号。但用旧的 NMT-CA，铁磁流体有时还能对测量信号产生影响。在 NMT-CB 中，对铁磁流体作了改进，在 200℃ 超过 250 小时的情况下，铁磁流体也是不变的。

(4) 改进极化期间的测量

更加准确的井上计时线路允许测量到 0.1 ms 的极化时间，它推进了短（低于 200 ms） T_1 弛豫时间的准确特性测量。

(5) 改善了极化线圈的温度额定值

因为极化线圈产生极化磁场和探测质子进动，所以它是一个精密元件。NMT-CA 线圈是不可靠的，在 10 支仪器中，极化线圈就被更换了 19 次。这些故障是由高的线圈温度引起的，由于极化期间使用了大功率的电源（大约 1 kW），远大于周围环境温度为 100℃ 的实验室实验温度。克服高温问题是改进线圈绝缘材料增加导线的绝缘厚度，并用绝缘胶布包上。这样改进的 NMT-CB 线圈在 275℃ 的实验室实验四个星期之后都没有损坏；而旧线圈在同样的温度下，仅两天时间就损坏了。

改进的线圈又为线圈故障井下检查的改进所补充。从前，线圈故障在井场是不易检测的，因为它们通常包括几部分线圈短路，而不是一个容易检查的开路。因此，在测量信号振幅时探测到衰减迹象总是困难的（例如大约 20%）。目前，作为井下刻度部分的是测量调谐线路的品质因数 Q ，而调谐线路由线圈和调谐电容组成。NMT-CB 检查线圈短路故障的原理是能量被耦合进短路线圈并快速消耗掉，导致了 Q 值降低。对于每一个不同频率的试验信号， Q 值测量由测量调谐线路的振幅响应来完成。在半功率点处， Q 值是以振幅响应曲线宽度的百分数计算的，同时作为刻度记录被打印。

三、测量模式

有三种测量模式，分别叙述如下。

(1) 标准模式

井下仪器每移动 15.24 cm (0.5 ft) 便产生一个极化脉冲, 采用最大功率并保证足够时间使地层流体中质子充分极化。延迟一段时间 (约等于死时间) 以后接收自由感应衰减信号。这个信号可由示波器显示并用胶片记录。此波形对于 1024 个采样点按 0.1 ms 的间隔被数字化。首先由软件完成窄频带滤波, 然后对波形进行检查, 去掉与相邻波形非常不相似的波形, 最后波形被拟合为一条包迹 (图 6.2.5), 可写成 $C \cdot e^{-t/T_2^*}$ 。从包迹可计算自由流体饱和孔隙度 ϕ_f 和 T_2^* 。

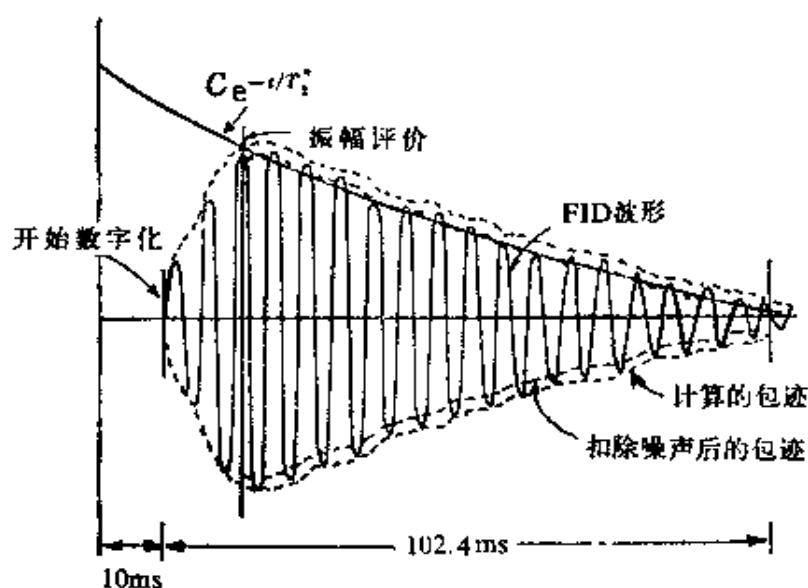


图 6.2.5 FID 波形

当连续测量时便可得到一条 FFI 曲线, 如图 6.2.6 所示。

(2) T_1 连续模式

采用三个非饱和极化脉冲, 每个脉冲的宽度是前面脉冲的两倍, 即极化时间按 1、2、4 的比例。 T_1 是由随脉冲宽度按指数增加的信号估算出来的, 而 ϕ_f 是由无限宽度的脉冲所产生的信号幅度外推而得。

(3) T_1 静止模式

当井下仪器在井眼中保持静止时, 采用成倍宽度的系列脉冲作用于岩层。这一技术由于采用信号叠加平均和成倍脉冲宽度而能更精确地决定 T_1 和 ϕ_f 。 T_1 可以用做附加的渗透率指示。

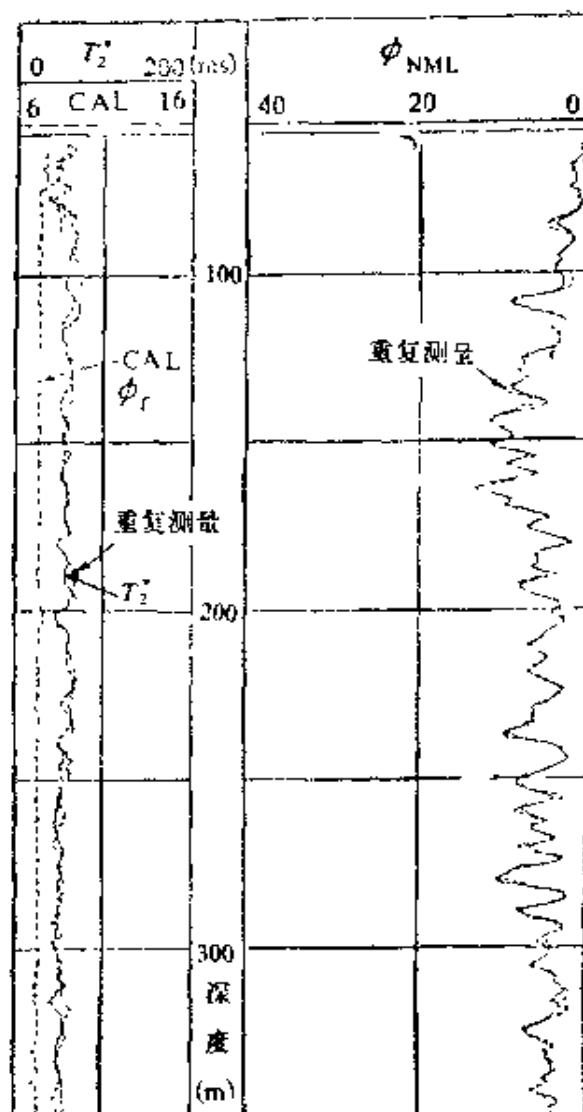


图 6.2.6 测井曲线

在所有极化序列中，必须在预定的延迟时间（通常是 25 ms 或更长些）之后进行测量。这个延迟时间有效地排除了仪器的瞬变过程和残余泥浆信号。所测量的自由感应衰减信号幅度用最小二乘法拟合成时间指数函数的包迹，以得到幅度和 T_2^* 。然后外推到自由进动起始时刻的幅度，经过若干环境因素（地磁场、电流、温度，井孔大小）的修正，转换成 ϕ_i 。

由于泥浆中流体极靠近探测器，故对它发出来的信号必须消除。这可在泥浆停止循环之前用磁性悬浮液处理泥浆而达到。磁铁矿的细微铁磁性颗粒足够破坏井中地磁场的均匀性并极大缩短

泥浆的 T_2^* 。所以在严格处理之后，井眼中流体对 NML 信号没有贡献。

四、NML 应用

有五个方面的应用。

(1) 束缚水饱和度的确定

如果岩石孔隙表面面积被水润湿，这些吸附在岩石孔隙表面的水称为束缚水。如果在实验室用石油对最初饱含水的岩石驱替其中的水，持续数周或数月后所得岩石的含水饱和度就是束缚水饱和度。束缚水饱和度由孔隙大小和岩石表面积决定。阿图斯 (Artus) 提出束缚水饱和度 S_{iw} 、孔隙度 ϕ 和自由流体饱和孔隙度 ϕ_f 的关系为

$$S_{iw} = \frac{\phi - \phi_f}{\phi} \quad (6.2.1)$$

了解 S_{iw} 的情况可以很好地估计一个潜在储层可能生产什么流体。例如设 S_{iw} 为 40%，如果由常规测井曲线计算的含水饱和度 S_w 也为 40%，这个层段将只产油气；同一层段，如果 S_w 为 50%，这个层段可能生产油气和水；如果 S_w 为 70% 或更大，这个层段可能只生产水。可见 S_{iw} 表示生产无水石油所需的最大含水饱和度。

(2) 渗透率估算

渗透率 k 可由孔隙度 ϕ 、束缚水饱和度 S_{iw} 按下式估算

$$k = \frac{a\phi^b}{S_{iw}^c} \quad (6.2.2)$$

式中 a 、 b 、 c 为经验常数，孔隙度 ϕ 可由其他孔隙度测井求出。

更普遍采用的公式为

$$k = \frac{(250)^2 \phi^6}{(S_{iw})^2} \quad (6.2.3)$$

提木 (Timur) 提出对于砂岩的表示式为

$$k = A \left[\frac{\phi^{4.4}}{10^4 (S_{iw})^2} \right]^B \quad (6.2.4)$$

式中 A 、 B 为经验常数由给定岩性决定。

巴克·仲斯 (Park Jones) 提出对于砂岩和页岩质砂层中水和油的相对渗透率分别为

$$k_{rw} = \left(\frac{S_w - S_{iw}}{1 - S_{iw}} \right)^3 \quad (6.2.5 a)$$

和
$$k_{ro} = \frac{(1 - S_w)^{2.1}}{(1 - S_{iw})^2} \quad (6.2.5 b)$$

水和油的有效渗透率分别为

$$k_w = k_{rw} k \quad (6.2.6 a)$$

和
$$k_o = k_{ro} k \quad (6.2.6 b)$$

式中 k 是岩石绝对或本征渗透率。根据 S_{iw} 和 S_w 估算岩层中油和水的相对渗透率，从而计算油层的出水率。根据岩层的有效渗透率可以估算石油的生产能力。

(3) 孔隙度的确定

在碳酸盐岩地层中，颗粒表面效应比砂岩小得多（大约只有砂岩的1/7），故 NML 仪器测量基本上就是总孔隙度，可以根据 ϕ_f 直接读出孔隙度 ϕ 。

(4) 烃评价

许多普通的石油具有与水差不多的弛豫时间 T_1 。因此在含有轻油的地层中 NML 孔隙度 ϕ_f 含有自由油。另一方面，十分重的油具有短的弛豫时间 T_1 ，因此对 ϕ_f 没有贡献。在这种特殊情形，NML 测量充满孔隙的自由水，并可用来测量冲洗带烃饱和度和。

(5) 残余油饱和度的确定

如果产油地层被含有顺磁性离子的泥浆滤液所侵入，使地层中水的弛豫时间极大地减小，因此消除了这个成分的 NML 信号。在这情形下，对 ϕ_f 有贡献的流体仅有残余油。如果对地层水处置成功，NML 仪器提供在冲洗带中残余油饱和度的直接测量。

对泥浆和地层水进行处理，使来自泥浆和地层水的信号被抑制，从 NML 曲线上所指示的 FFI 可表示地层的残余油饱和度。

1980年纽曼 (Neuman) 发表了关于残余油钻井测量的文章。实验结果的一段如图 6.2.7 所示。处理泥浆滤液侵入地层之前, FFI 大约是孔隙度的三分之二, 反映大约有三分之一的孔隙空间含有束缚水。处理泥浆滤液侵入地层之后, FFI 大约是孔隙度的三分之一, 反映残余油没有被处理泥浆滤液所置换。在这个实验中 NML 提供了残余油的非常精确的测量。

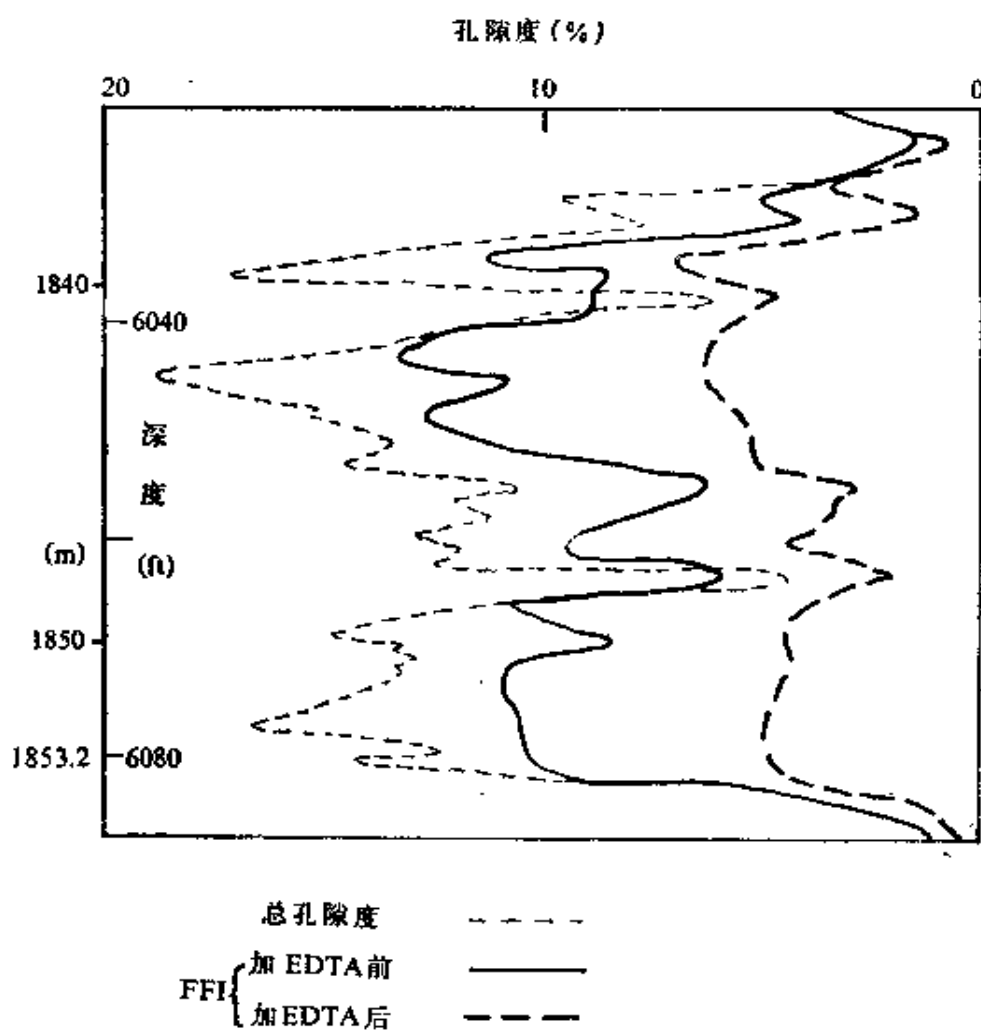


图 6.2.7 残余油的测量

五、斯仑贝谢核磁共振测井仪的缺点

斯仑贝谢核磁共振测井仪存在着下列一些缺点:

(1) 由于强的极化磁场不能立即断开, 必须在衰减开始以后一段所谓死时间〔约(20—30)ms〕之后才能接收到 FID 信号。

斯仑贝谢核磁共振测井仪具有较长的死时间，故不能检测到弛豫时间短〔短于(20—30) ms〕的那些种类的信号；

(2)斯仑贝谢核磁共振测井仪为了消除井眼中贴近探头的流体产生强的不希望的信号，必须在井眼流体中添加顺磁性材料，这个过程既费钱又费时；

(3)由于每个 T_1 测量需要长时间，故斯仑贝谢核磁共振测井仪的大批量测井操作并不进行 T_1 (自旋-晶格弛豫时间) 的测量。

§ 6.3 斯里契特核磁共振测井仪

C. P. 斯里契特 (Stichter) 于 1972 年申请了核磁测井专利，提出了强迫进动技术。

以地磁场为稳定磁场，采用预极化方式这种方案的缺点是：①由于要求迅速断开极化磁场，故限制了极化磁场的强度和接收信号的强度；②相对于噪声来说，信号相当弱。

斯里契特提出的强迫进动技术仍然利用地磁场为稳定磁场，采用直流预极化和交变磁场方式。由于采用交变磁场强迫进动，直流预极化磁场可以相当慢地断开，从而能够利用较强的预极化磁场，以改善信噪比，并且采用信号增强技术。

一、斯里契特核磁共振测井仪的结构

斯里契特核磁共振测井仪的结构主要有五部分：①预极化电磁铁；②交变磁场线圈；③接收线圈；④前置放大器；⑤井上测井系统 (图 6.3.1)。

电磁铁由两个分开的磁极组成，用来产生强直流预极化磁场 B_0 。在电磁铁两极互相隔开的空隙里放置一个交变磁场线圈，提供交变磁场 B_1 ，其频率等于质子在地磁场中进动的拉莫尔频率 γB_0 。在两磁极空隙中还放置一个接收线圈，其轴垂直于交变磁场线圈，大致与地磁场垂直，用来接收采样点磁化强度围绕地磁场进动的信号。接收线圈的输出与前置放大器相联接，所得信号

由电缆的导线30送到井上。井上线路（图6.3.2）虚线框内包括触发脉冲发生器31，它提供主时钟或时序源，以便产生适当的时序脉冲，如输出端所画的锯齿波触发脉冲，此脉冲分别耦合到触发脉冲和脉冲波发生器32和极化脉冲发生器33的输入端。极化脉冲发生器以预定宽度的方波形式提供一个输出信号以控制直流电源34的输出，从而提供一个输出电流经由电缆的导线26耦合到直流预极化磁场线圈24a和24b上，使电磁铁21a和21b产生一个预定持续时间间隔的直流预极化磁场。

触发脉冲发生器32提供两个独立的输出，第一个输出为一个触发脉冲，它同时提供给示波器的触发器44和具有可变延迟时间的门电路35，依次它又与一个矩形波串积分器36相联，这个与记录器17相联的积分器也是信号接收设备的一部分。第二个输出为一个方波选

通信号耦合到选通放大器37的输入端，而选通放大器又用于控制音频振荡器38的输出。图中2 kHz的振荡器的输出连续地馈送到选通放大器37。实际上放大器37是根据加到它上面的方波触发脉冲控制音频振荡器38的输出电子开关。结果，选通放大器提

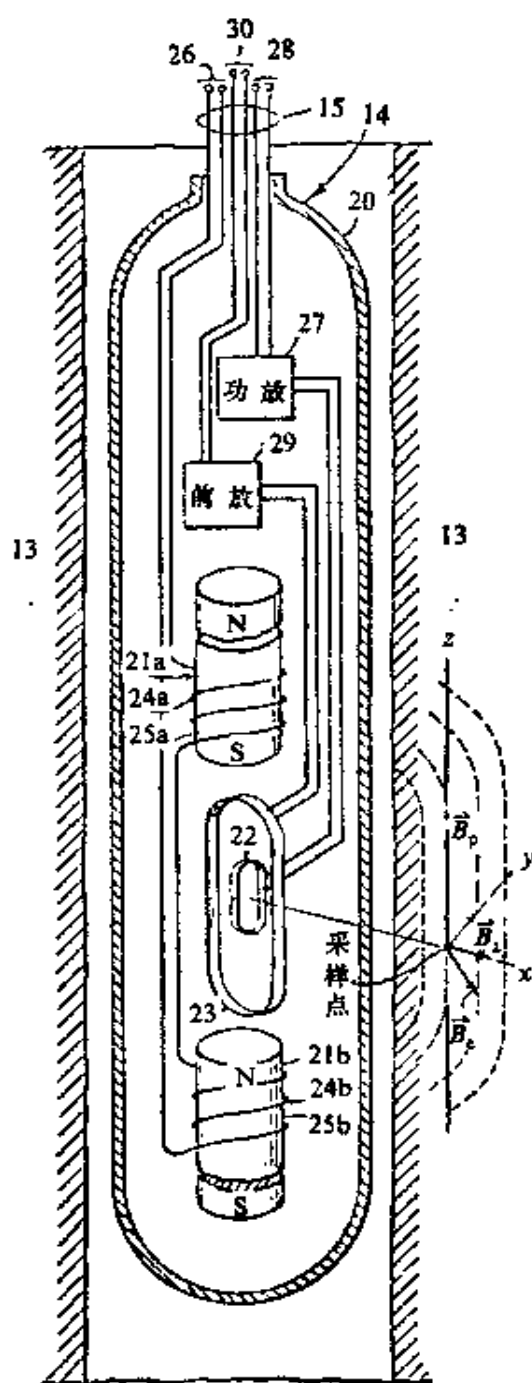


图 6.3.1 斯里契特核磁共振测井仪结构

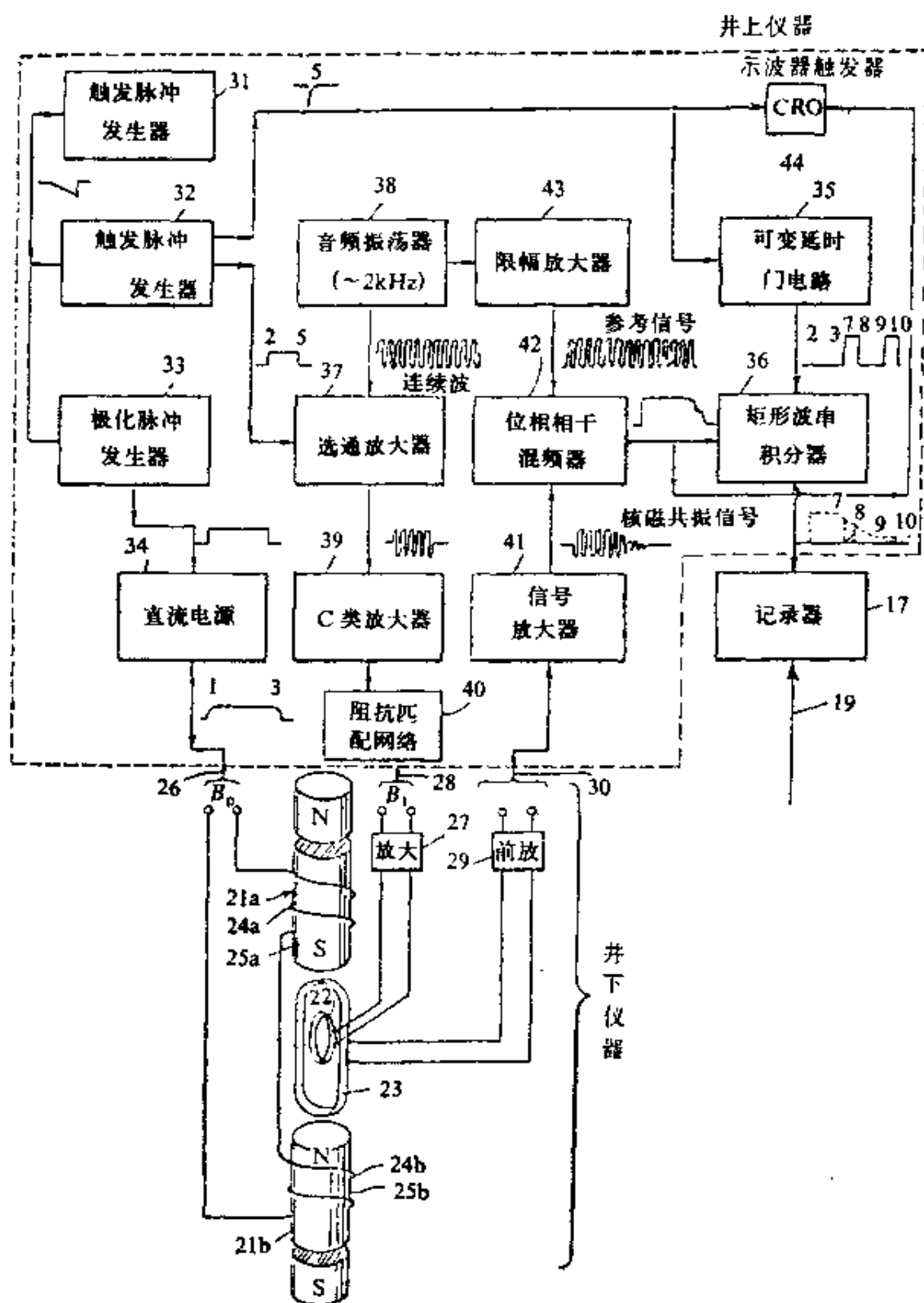


图 6.3.2 地面线路系统

供的输出是一些音频脉冲序列，脉冲的宽度和时间间隔由触发脉冲发生器 32 的方波门脉冲确定。选通放大器 37 的输出供给 C 类放大器 39，C 类放大器的输出通过阻抗匹配网络 40 与电缆 15 的信号传输回路 28 相联，再经放大器 27 把规定的交变电流供给发射线圈 22。

如上所述，提供给井下仪器的预极化磁铁的直流电流和发射线圈的交流电流都决定于触发脉冲发生器 31 提供的选通信号，此信号控制极化脉冲发生器 33，而极化脉冲发生器又规定直流预极化磁铁 21 a 和 21 b 的工作时间。主触发脉冲发生器 31 也控制触发脉冲发生器 32，后者规定了产生交变磁场的线圈 22 的动作时间，因此，预极化电磁铁和产生交变磁场的线圈的工作时间按下面叙述的方式相互配合。除此之外，还可看出信号接收系统的操作也由主触发脉冲发生器 31 和触发脉冲发生器 32 决定。

接收线圈 23 通过前置放大器 29 耦合到电缆 15 的传输回路 30。直到井上线路的信号放大器 41，信号放大器的输出和连续波参考信号一道送到位相相关混合器或称相干检波器 42。参考信号从音频振荡器 38 通过一个移相器和限幅放大器 43 获得。相干检波器包括输出滤波电路，给出 41 和 43 之间的差频而滤掉和频。这样，供给相干检波器 42 的参考信号应具有所希望的与由线圈 22 产生的加到仪器附近的地层中的音频磁场相关的频率和位相。

相干检波器 42 的输出耦合到信号显示器，图示为一阴极射线示波器 (CRO) 44，它作为系统操作监视用，并且作为信号显示的目视和照相观测用。相干检波器 42 的输出也供给信号增强系统，如图示矩形波串积分器 36，它是在与由线圈 23 检测的进动核有一定位相关系中运行，而线圈 23 的检测由来自触发脉冲发生器 32 通过可变延迟门电路 35 的触发脉冲所确定，可变延迟门电路 35 提供如图示适当时间宽度和间隔的延迟脉冲。矩形波串积分器 36 的输出供给记录器 17，记录器记录与从定位装置 18 通过线路 19 的定位信号相关的核磁共振信号，定位装置 18 表

示井眼中每做一次核磁共振测量时井下仪器的位置。

二、工作原理

以地磁场 B_0 为稳定磁场, x 方向表示磁场北极, y 方向表示磁场西方, 在地层中每一个采样点的地磁场有一个 60° 的倾角 (图 6.3.1)。

接收地层中核磁共振信号的步骤如下: ①在 z 方向施加一个强磁场 B_0 极化样品; ②在 x 方向施加一个频率为 $\gamma B_0/2\pi$ 的交变磁场 B_1 ; ③在 $T_{\text{断开}}$ 时断开极化磁场 B_0 , $T_{\text{断开}}$ 满足下式

$$T_1 > T_{\text{断开}} > \frac{1}{\gamma B_1} \quad (6.3.1)$$

式中 T_1 为自旋-晶格弛豫时间, B_1 为采样点交变磁场的强度, 断开时间满足上式称为“慢断开”。石油中质子的典型值为: $T_1 = 100 \text{ ms}$, $B_1 \approx 5.0 \times 10^{-4} \text{ T}$, $1/\gamma B_1 \approx 0.05 \text{ ms}$ 。在这些条件下, 极化磁场 B_0 绝热地变到零。交变磁场强迫磁化强度围绕地磁场进动。最后, 突然切断交变磁场, 磁化强度围绕地磁场作自由进动, 从而在接收线圈中感应出核磁共振信号。

三、强迫进动原理

极化磁场 B_0 在纵向 z 轴上, 初始值 B_{0i} 很大, 使地层中采样点样品磁化, 经过大于自旋-晶格弛豫时间, 有磁化强度 M_0 , 沿 z 轴方向。当极化磁场 B_0 绝热地变到零, 按绝热原理: 当外磁场变化足够慢, 在 $t \ll T_1, T_2$ 的时间内 M_0 的大小和方向不变, 就是说 M_0 仍在 z 轴方向。

设稳定磁场 B_0 在纵向 z 轴上, 有极化磁场 B_0 和地磁场的主要分量。

在横向 x 轴上加一交变磁场

$$\bar{B}_x(t) = 2B_1 \cos \omega t \quad (\omega = \gamma B_0) \quad (6.3.2)$$

在以 ω 为角速度的旋转坐标系 S' 中, 有效磁场

$$B_{\text{有效}} = \left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k}' + B_1 \mathbf{i}' \quad (6.3.3)$$

当 B_0 远高于共振值 ($B_0 \gg \omega/\gamma$) 时 $B_{\text{有效}}$ 的方向指向 z' 轴, 随

着 B_p 的减小, $B_{有效}$ 偏离 z' 轴, 当 B_p 变到零时, $B_0 \approx -B_c = -\omega/\gamma$ 达到共振值, $B_{有效} \approx B_1$ 方向指向 x' 轴。

在旋转坐标系中, 按布洛赫方程, 磁化强度将围绕 $B_{有效}$ 进动, 进动的角速度为 $\gamma B_{有效}$ 。如果 $B_{有效}$ 从 z' 方向偏转到 x' 方向的角速度比 $\gamma B_{有效}$ 小; 即 $B_{有效}$ 转过一弧度的时间比 $1/\gamma B_{有效}$ 大; 或采用 $T_{变化}$ 表示 $B_{有效}$ 从 B_p 变到 $-B_c$ 所需时间, 通过共振区时 $B_{有效} \approx B_1$ 。即

$$T_{变化} > \frac{1}{\gamma B_1} \quad (6.3.4)$$

时, 当 $B_{有效}$ 发生一个微小变化后, 有足够的时间允许磁化强度 M 重新沿 $B_{有效}$ 方向。就是说当外磁场变化足够慢, 最后磁化强度和 $B_{有效}$ 一样从 z' 转到 x' 方向, 即与地磁场垂直分量相垂直。在固定坐标系 S 中, 磁化强度在 x' 轴上随转动坐标系 S' 以角速度 $\omega = \gamma B_c$ 围绕地磁场进动, 这就是交变磁场强迫磁化强度围绕地磁场进动的作用。

当 $B_{有效}$ 从 B_0 变到 $-B_c$ 经过时间 $T_{变化}$ 时, 磁化强度的大小也要变化, 为了使其在变化期间维持尽可能大的值, 必须使 $T_{变化}$ 小于 T_1 。综上所述, 如果 M 既要与 $B_{有效}$ 同方向又要保持尽可能大的值, $T_{变化}$ 必须按式 (6.3.1) 控制在下列范围

$$T_1 > T_{变化} > \frac{1}{\gamma B_1}$$

四、观测方法—— T_2 和 T_2^* 的测量

设预极化电流在比 T_1 时间长的时间内以一个稳定值流到电磁铁 21 a 和 21 b, 结果在地层中采样点的磁化强度 M 达到平衡值 M_0 , 方向沿 B_{0i} , 这个时刻以数字 1 表示 (图 6.3.3)。紧接着把一个频率等于磁化强度在地磁场中作进动的拉莫尔频率的交变磁场 B_1 加到 x 轴方向, 这一时刻以数字 2 表示, 时刻 2 仅需在时刻 3 前任一时刻即可。然后在时刻 3 马上断开电磁铁电流, 使 B_p 以上述时间范围内衰减, 直到完全消失, 结果剩下唯一的单向场即地磁场 B_c , 这一时刻用数字 4 表示。磁化强度 M 垂直于

B_z 开始进动, (实际上从时刻 2 起 M 就沿有效磁场 $B_{\text{有效}}$ 取向, 只有在时刻 4, $B_{\text{有效}}$ 减小到 B_1 值而 M 沿 B_1 方向, M 才垂直于 B_z 进动)。该磁化强度在这以前就是平衡值 M_0 , 现在它开始以时间常数 T_2 衰减, T_2 是真实的自旋-自旋弛豫时间, 仅由自旋-自旋作用引起核磁矩位相的分散。磁化强度由 B_1 策动作受迫进动, 从时刻 2 延续到时刻 5, 即 $T_{\text{锁定}}$ 时间。突然断开 B_1 , 使 M 作自由进动, 且随弛豫时间 T_2^* 衰减。时刻 5 仅是时刻 4 后任一时刻, 但越早越好, 因为磁化强度 M 正在随时间衰减, 弛豫时间 T_2^* 包括位相分散和地磁场不均匀性的影响。

为了测量这些弛豫时间, 考察整个过程中接收到的信号。在接收线圈里感应出一个电动势, 其频率等于磁化强度绕地磁场进动的拉莫尔频率。图 6.3.3 d 表示一个典型的情况, 从时刻 2 到 5 接收信号到达放大器, 使放大器由 B_1 漏磁场阻塞, 在时刻 5 和 6 之间放大器有一个短暂的恢复。然后, 结合接收线圈和接收电路(包括放大器)的输出得到图 6.3.3 c 所示的衰减的 M 的可靠值。显然直接观察这种衰减能够简便地测量 T_2^* , 例如用示波器直接观察。另外可以在时刻 6 以后用不同的时刻测出一系列衰减的 M 的大小, 从而描绘出 M 随时间衰减的情况。

为了测量 T_2 , 必须作一系列测量, 使用不同长度的 $T_{\text{锁定}}$, 在每一系列测量中测出接收信号的初始值(如在时刻 6)。每一次观察给出 T_2 曲线上的一个点, 对于一个指数衰减, 可以绘制衰减量的对数随时间变化的曲线, 如图 6.3.3 e 所示。根据曲线的斜率得到弛豫时间 T_2 。

五、 T_1 的测量

(1) 高磁场热弛豫

为了测量 T_1 , 使用一个观测系列, 每次观测都类似于图 6.3.3 a 到图 6.3.3 d, 但是极化磁场 B_p 的持续时间 T_p 比核磁矩充分极化到平衡的时间短, 即图示的 T_p 比 T_1 小(图 6.3.4 a、b、c、d)。图 6.3.4 a 所示观察一开始, 从时刻 1 开始到时刻 3 终止的一个短间隔内加入 B_p , 可以认为 3 的结束是上面所定

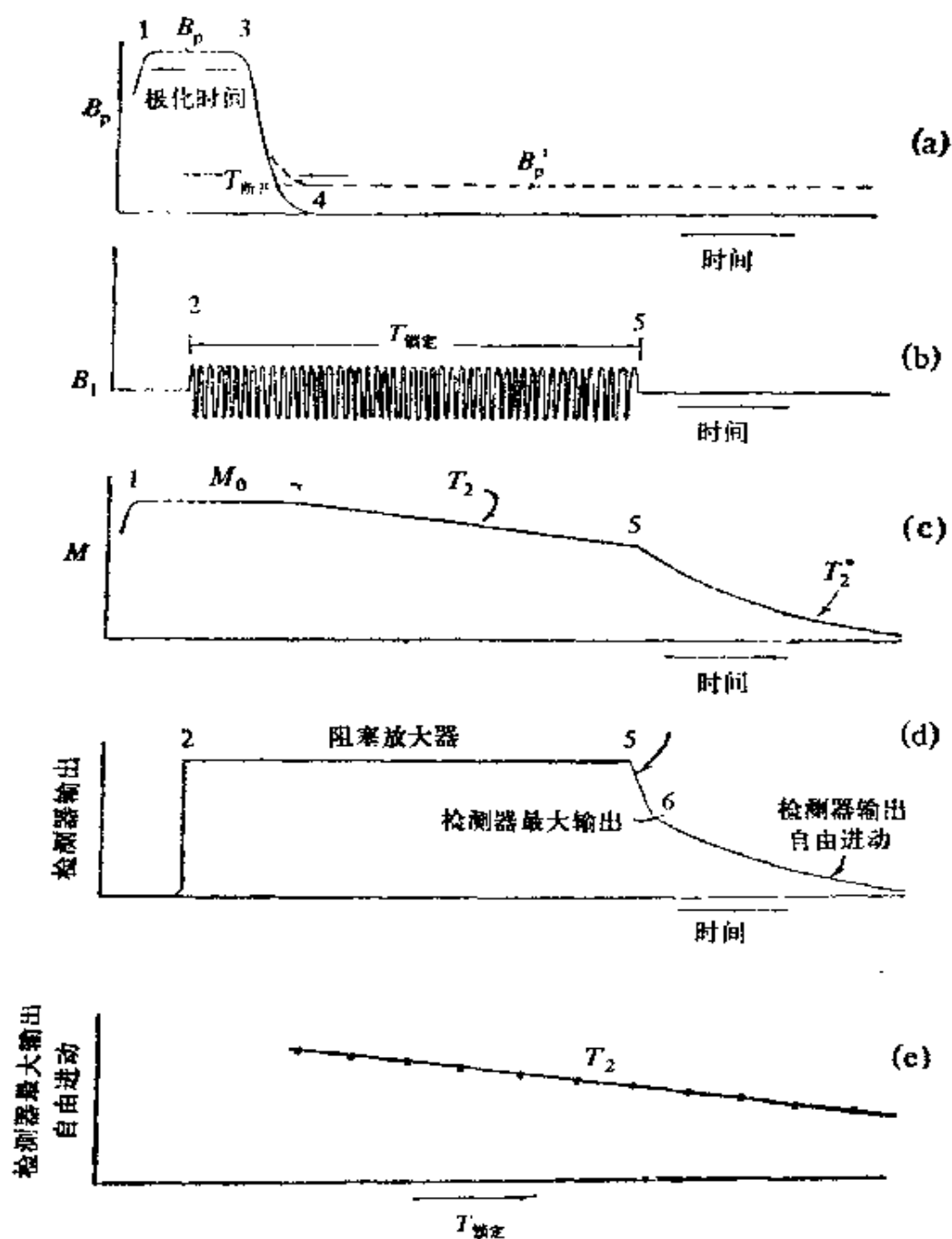


图 6.3.3 T_2 的测量

义的“慢断开”，从时刻 2（在 3 前）到时刻 5（相当于时刻 3 加 $T_{\text{极化}}$ ）再加入如前图 6.3.3 b 所示的交变磁场 B_1 （图 6.3.1 e）。接着得到磁化强度 M 的响应和接收器输出如前图 6.3.3 c 和 6.3.3 d 所示，在这里为图 6.3.4 f 和 6.3.4 g。 M 并没有被充分

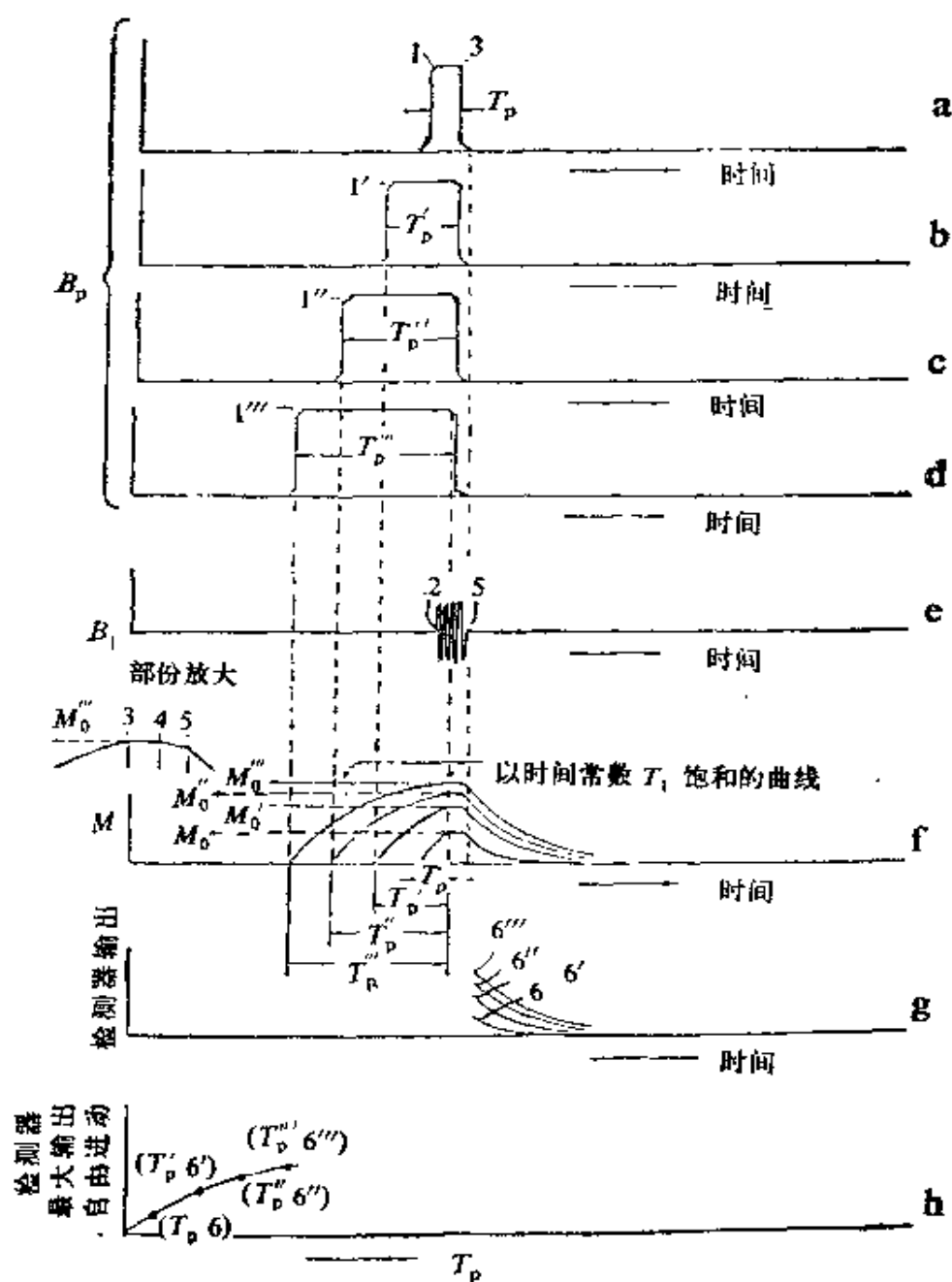


图 6.3.4 高磁场 T_1 的测量

极化, M 的值达到由图 6.3.4 f 的 M_0 表示的最大值, “自由进动最大检波器输出” 如图 6.3.4 g 由数字 6 标记的时刻所示。这就给出图 6.3.4 b 所示作为 T_p 函数的 “自由进动最大检波器输出” 曲线上的第一点。对于图 6.3.4 b 所示进行第二个观察, 在此, 从时刻 1' 到时刻 3' 终止的时间区域 T_p' 内加入 B_p , 从时刻 2 到

时刻 5 再加入 B_1 , 于是得到 M 达到图 6.3.4 f 的最大值 M'_0 , “自由进动最大检波器输出”为图 6.3.4 g 的时刻 6' 所示, 这样就得到图 6.3.4 h 曲线的第二点。由图 6.3.1 表示的整个过程是连续的, 直到得到图 6.3.4 h 所示的整个曲线, 这曲线被认为具有 $(1 - e^{-T_p/T_1})$ 的形式, 因而 T_1 的值由通常的方法很容易求出。

(2) 低磁场热弛豫

确定低磁场 T_1 的过程如图 6.3.5 所示。从时刻 1 到时刻 3 加入 B_p , 经过一个比 T_1 长的时间如图 6.3.5 a, 在时刻 3 B_p 减小到 B'_p , 并把 B'_p 维持一段时间 T_R , 即从时刻 3 到时刻 4, B'_p 要比地磁场 B_c 大得多。在时刻 2 (在时刻 3 和时刻 4 之间) 到时刻 5 (在时刻 4 加 $T_{\text{变化}}$ 之后) 加入交变磁场 B_1 如图 6.3.5 b。磁化强度直到时刻 3 B_p 断开一直为平衡值 M_0 , 以后在低磁场 B'_p 中受到弛豫作用如图 6.3.5 c, 弛豫时间就是低磁场 T_1 。在时刻 4 B'_p 按“慢断开”条件断开, 只剩下地磁场 B_c 。磁化强度受交变磁场强迫围绕地磁场进动。到时刻 5 交变磁场停止作用, 磁化强度开始围绕地磁场作自由进动。接收线圈从时刻 2 开始的磁化强度的进动连续到时刻 5 以后的衰减进动接收到一个信息。但是在检波器输出端看得见的仅是信号的后部分。因为如图 6.3.5 f 所示, 从时刻 2 到时刻 5 放大器是阻塞的, 在时刻 5 以后, 放大器开始一个短暂的恢复, 直到时刻 6 给出自由感应衰减信号一个可靠的测量。在时刻 6 进行观察, 便是“自由进动的最大检波器输出”, 它作为 T_R 的函数, 如图 6.3.5 i 所示, 这个点由数字 6 表示。进行第二次观测可得到曲线的第二点, 这时 B'_p 保持的时间是 T'_R (大于 T_R)。由这样得到的曲线可确定低磁场 T_1 。

六、信噪比的提高

采用位相相干检波技术提高信噪比。把一个与待测信号同频率的参考信号叠加在待测信号上, 经过仔细调节使在每次观测开始参考信号与待测信号位相相同。其原理如图 6.3.6 所示。在图 (a) 中 A 1、B 1、C 1 处有自由感应衰减信号, 它有一个按指数随时间衰减的包迹。困难是这种信号很弱, 被同数量级的噪声

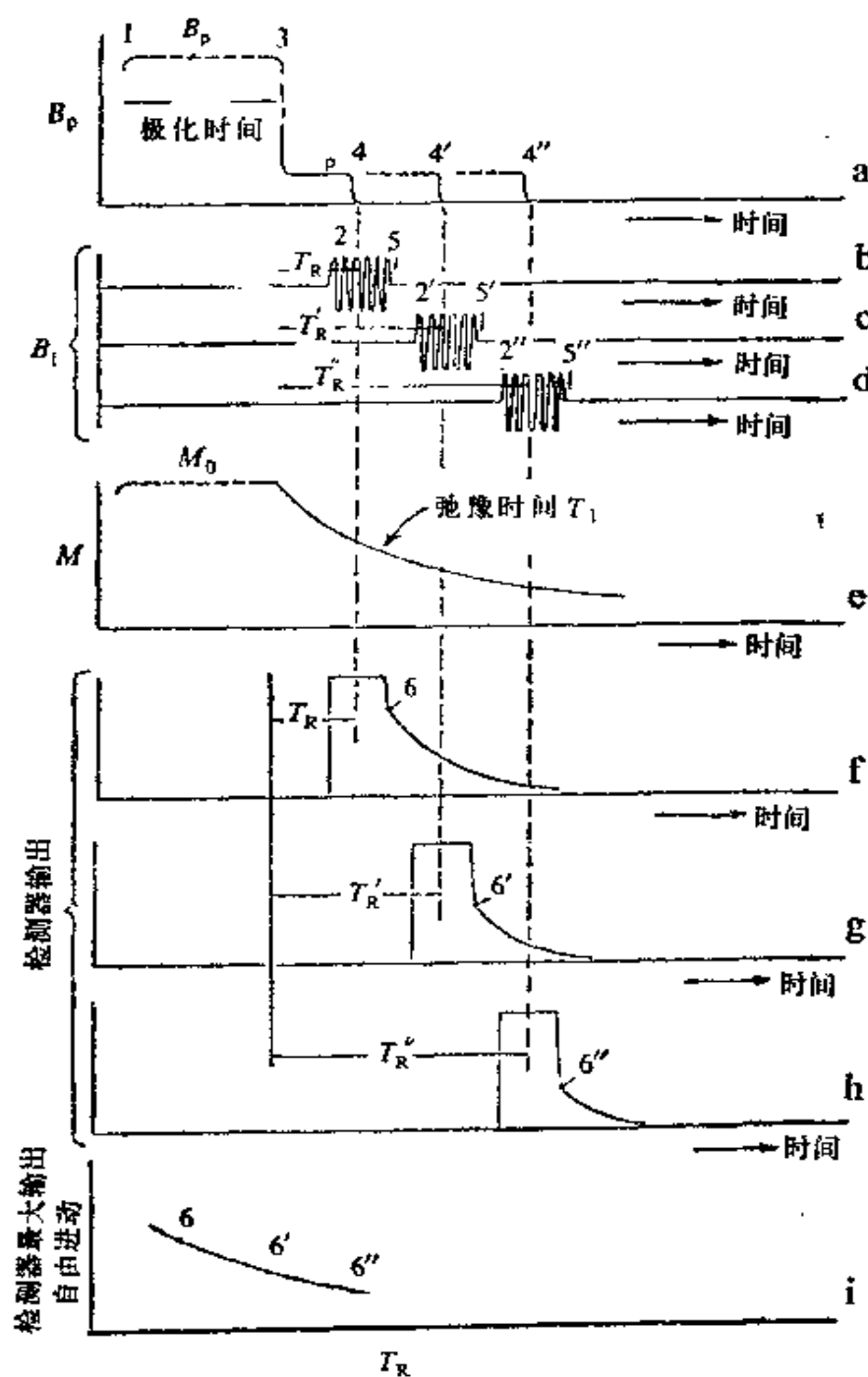


图 6.3.5 低磁场 T_1 的测量

所淹没。噪声如图 (b) 中 A 2、B 2、C 2 所示，具有随机的强度、频率和位相。从信号放大器实际输出是自由感应衰减信号和噪声的叠加，如图 (c) 中 A 3、B 3、C 3 所示。总输出的包迹由虚线表示。采用等幅的同频率同位相的参考信号，如图 (d)

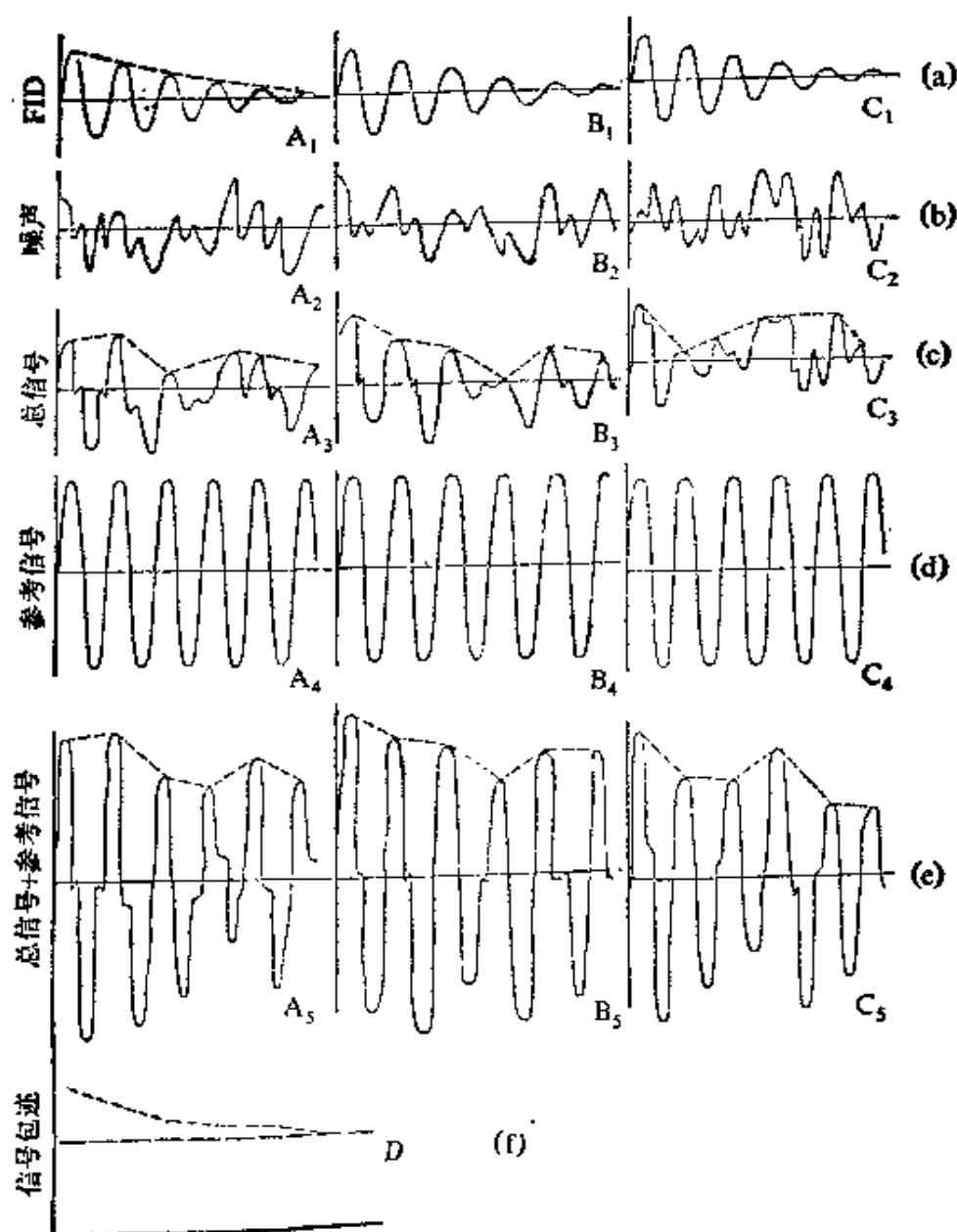


图 6.3.6 提高信噪比的原理

中 A 4、B 4、C 4 所示。放大器输出和参考信号的总和，如图 (e) 中 A 5、B 5、C 5 所示。用虚线表示的包迹近似为每次观测由位相相干检波器到波串积分器的信号。波串积分器对这些信号进行累加或平均，并且在预定的区段采样取平均，例如在图 6.3.2 中矩形波串积分器输出端所示时刻 7 和 8 间的时间间隔采样取平均。通过平均可保留待测信号，而噪声分量平均接近于

零。图6.3.6 (f) 中D表示由矩形波串积分, 即图(e) 中A₅、B₅、C₅所示的三个输入信号的平均所得包迹。显然, 这样得到的包迹接近图(a) 中A₁、B₁、C₁所示的实际包迹。位相相干检波器和矩形波串积分器的结合与一个简单二极管检波器相比可以容易地把信噪比提高几个数量级。

上述模拟矩形波串积分器是利用从位相相干检波器来的实际输出并在具有有限积分常数的电路单元中把它积分。因此对于实际用途将受到本身的积分电路的有限时间常数所限制。现在可能采用多道数字矩形波串积分器, 把来自检波器的输出切割成大量(例如400)相继的时间间隔, 每一段间隔的信号被数字化并送进一个道中的记忆装置贮存起来。接着来自检波器的重复信号各自随后出现, 信号再被切割, 对应间隔的信号被数字化然后送到适当的道中并在记忆装置中累加。由于采用许多道, 可得到信号随时间变化的更详细的记录。然而更重要的优点是由于数字化不再需要具有有限时间常数的积分电路, 而可以通过数字化得到一个实际上无限的积分时间。这是很有利的, 因为积分时间越长, 能够一起平均的重复信号就出现得越多, 因而最后的信噪比越好。

§ 6.4 阿拉莫斯核磁共振测井仪

美国洛斯·阿拉莫斯(Los Alamos)国家实验室从1978年到1983年在美国西部含气砂层课题中提出远程核磁共振技术。1982年J. A. 杰克逊(Jackson)等申请了专利。

过去的核磁共振测井仪有如下一些困难:

- ① 不能分辨远离钻孔的信号;
- ② 钻孔泥浆的干扰大, 必须对泥浆处理;
- ③ 信号源穿透地层的深度小, 约(2—3)cm;
- ④ 直流磁场作用之后到接收信号之前有较长的死时间, 约(10—20)ms;

⑤ 工作频率低，约 2 kHz，每单位样品体积的信噪比低。

阿拉莫斯远程核磁共振技术可以克服上述的困难。

一、阿拉莫斯核磁共振测井仪的结构

阿拉莫斯核磁共振测井仪的结构主要有四部分：①产生远离场源的均匀磁场区的电磁铁；②发射和接收线圈；③前置放大器；④井上电子线路。

电磁铁是两支半无限长螺线管沿井轴方向共轴并同极相对放置（图 6.4.1 a）。在井眼之外的地层中产生一稳定磁场，这个稳定磁场的径向分量有一个峰值（图 6.4.1 b），在峰值附近形成一个环形径向分布的均匀磁场。当两个 N 极间距离为两倍线圈直径时，会形成很强的峰值，可惜这峰值太接近井轴；当两磁极间距增加时，峰位远离井轴，但峰高很快下降。在峰位和峰高之间采用的折衷方案是取两磁极间距为线圈直径三倍进行工作。调整线圈直径和间距可测量不同深度的地层。

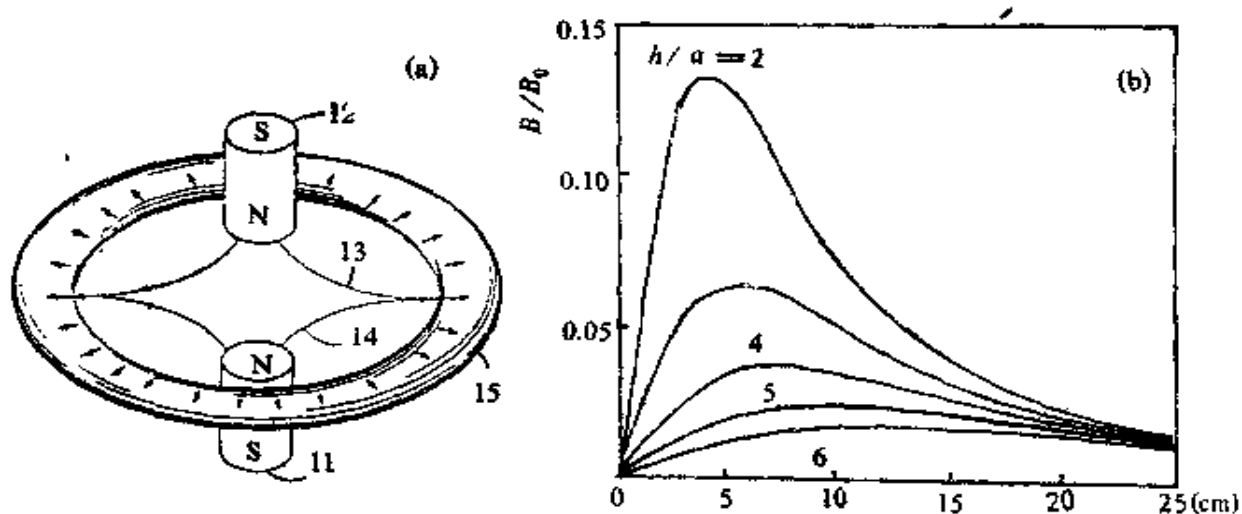


图 6.4.1 同极相对共轴放置磁铁产生环形径向均匀磁场

实际工作用的是 10.2 cm (4 in) 的电磁铁，提供一个中心处于离井轴 14 cm 的径向均匀磁场的环形区，中心最大径向磁场为 120×10^{-4} T，与最大值处偏差为 100 ppm 的范围大于 ± 1 cm。图 6.4.2 给出的结果是环形区从 10.2 cm 到 14.6 cm，峰高有 120×10^{-4} T，而近期已达 260×10^{-4} T（见图 6.4.9 a）。利用超

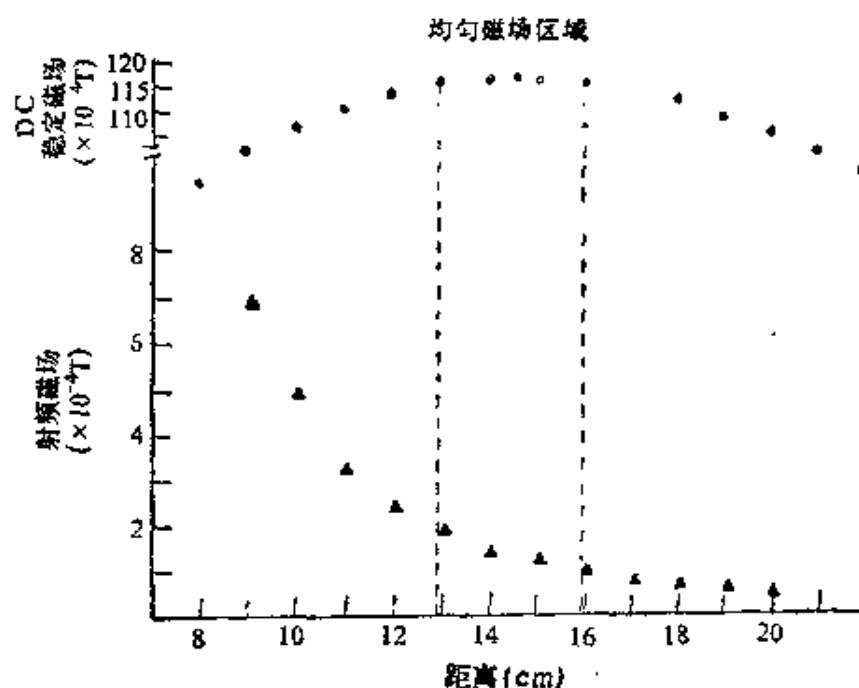


图 6.4.2 磁感强度随离井轴半径变化

导电磁铁可以探测离轴 30 cm 深的地层。

发射和接收公用线圈放在磁铁两磁极之间，同轴放置，见图 6.4.3。

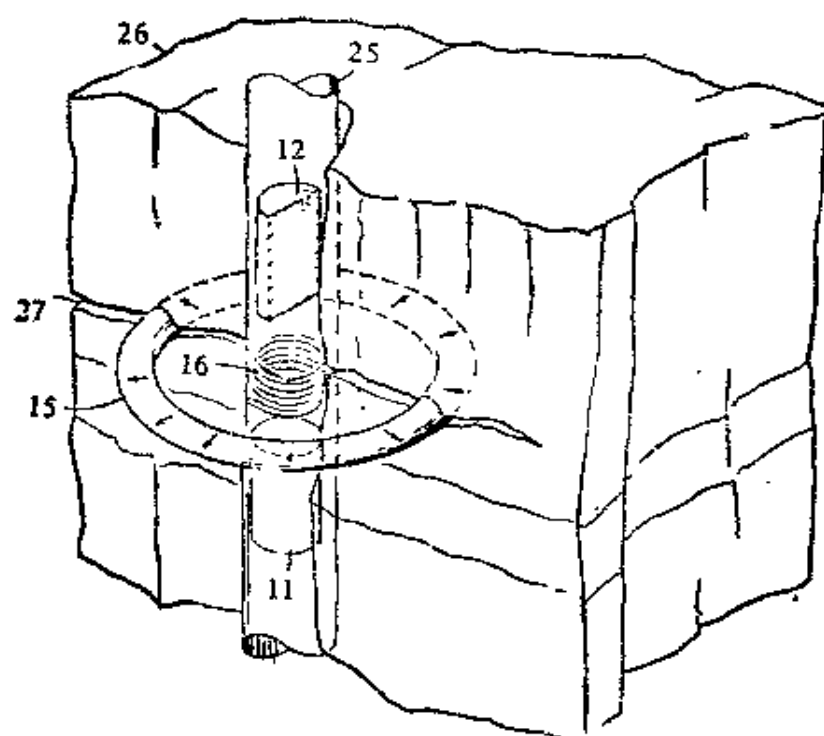


图 6.4.3 发射和接收线圈放在两磁极中间

井上电子线路系统如图 6.4.4 所示。触发振荡器 32 触发可变宽度脉冲振荡器 33。从可变宽度脉冲振荡器 33 输出脉冲加到脉冲放大器 34 上，并调制射频发射机 35。从发射机 35 出来的射频脉冲通过隔离网络 36 供给井下线圈 16。在发射机发出射频脉冲完成后，地层中质子进动信号由射频线圈 16 拾取并通过隔离网络 36 加到前置放大器 37 和接收机 41 上。从接收机 41 输出的信号提供给位相相干检波器 42。接收的进动信号可在示波器 43 上直接观测，示波器的 x 轴接于触发振荡器 32， y 轴接于位相相干检波器 42。接收的进动信号可由信号平均器 44 进一步处理，信号平均器 44 也由触发振荡器 32 触发，平均进动信号和指示探测器深度的参考信号一起记录在一个适当的记录器 45 上，便得到核磁共振测井曲线。

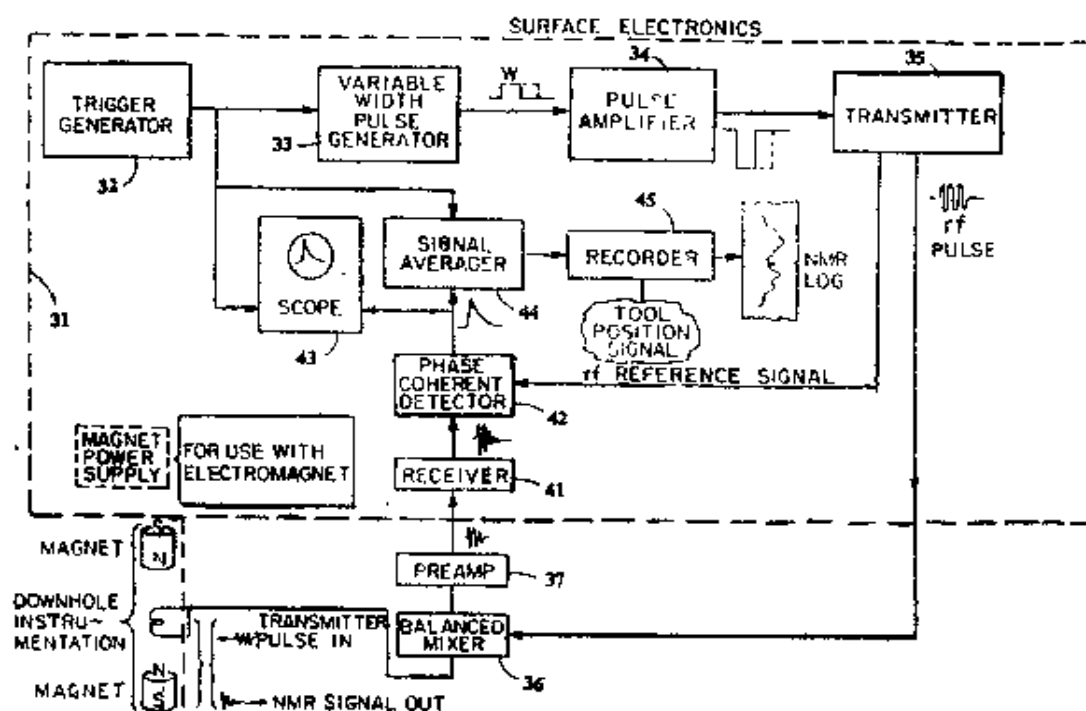


图 6.4.4 井上电子线路系统

二、阿拉莫斯核磁共振测井仪的工作原理

当电磁铁通电以后在地层中产生环形径向均匀磁场，在这径向均匀磁场作用下，地层中样品产生径向磁化强度（图 6.4.5）。

然后在发射线圈中通上射频脉冲，射频脉冲的频率是磁化强度在环形径向均匀磁场中进动的拉莫尔频率。实验所用环形径向均匀磁场为 $120 \times 10^{-4} \text{ T}$ ，处于距轴 (13—16) cm 处，磁化强度进动的频率为 0.5 MHz。采用 90° 脉冲，使环形样品中原来沿径向的磁化强度转过 90° (图 6.4.5)。当射频脉冲过去之后，磁化

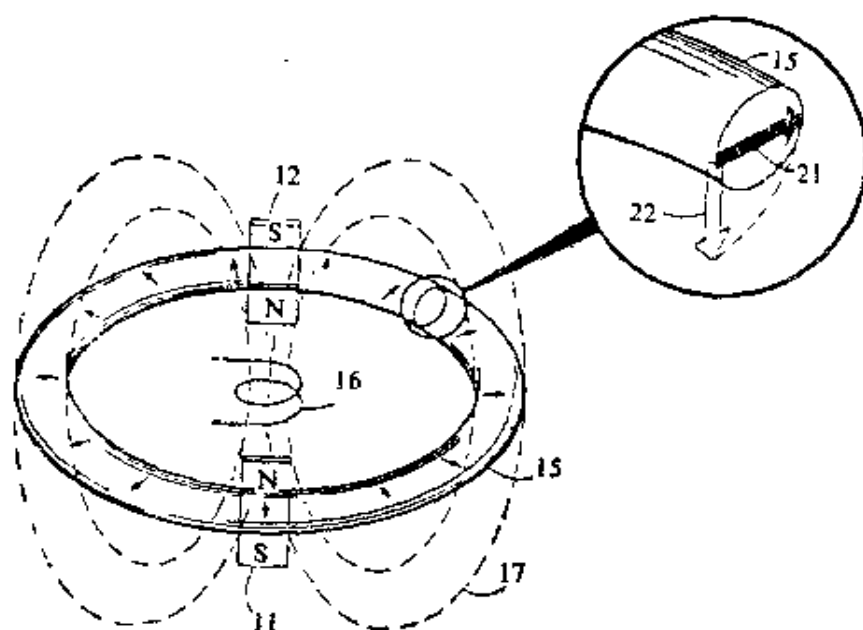


图 6.4.5 在 90° 脉冲作用后磁化强度转过 90°

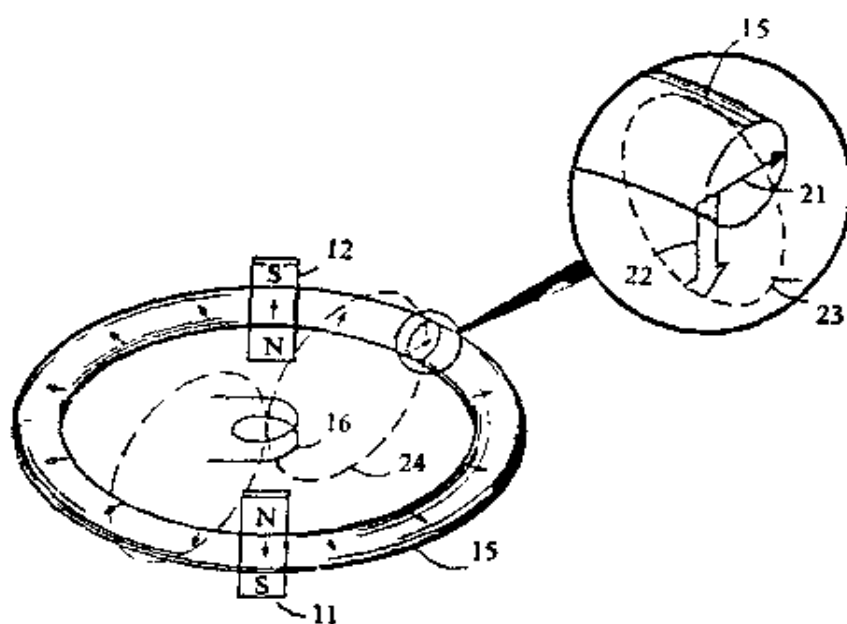


图 6.4.6 90° 脉冲过后磁化强度围绕矢向磁场进动

强度就围绕径向磁场进动，并且在接收线圈（与发射线圈共用一个线圈）中产生自由感应衰减信号（图 6.4.6）。

三、环形径向均匀磁场组合磁铁结构

对于阿拉莫斯远程核磁共振技术灵敏区的磁感强度和均匀度具有决定性意义。测量的信噪比与这一区域的体积和磁场的均匀度（最大磁感强度对最小磁感强度之比）有密切关系，信噪比随均匀磁场的体积与磁场的均匀度的比值增大而增大。因此设计新的磁场结构产生更均匀磁场是一个重要的课题。

C. G. 梅西 (Masi) 于 1988 年申请了专利，提出一种产生环形径向均匀磁场的组合磁铁结构。

如图 6.4.7 所示。产生环形径向均匀磁场的主磁体是两块圆柱形永久磁铁 22A 和 22B，它们平行于纵轴同极相对地放着，26A 和 26B 是它们的磁极面，都是 N 极。28 是一块环形圆柱，其截面形状类似扇形（图 6.4.8），它是由高矫顽力的磁性材料

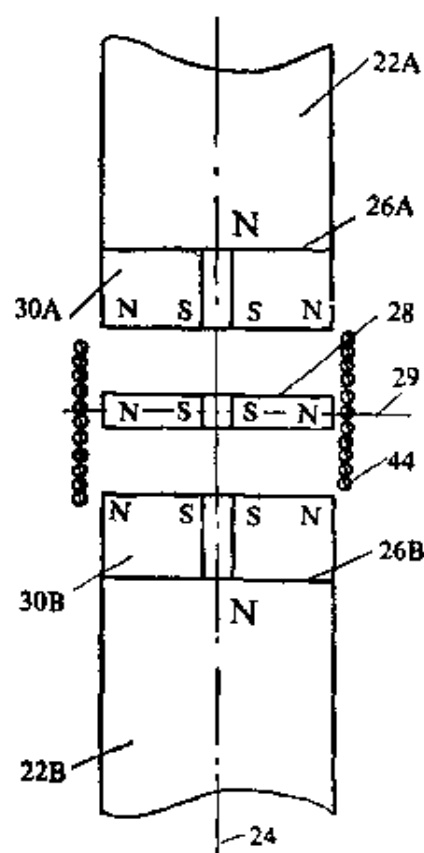


图 6.4.7 组合磁铁

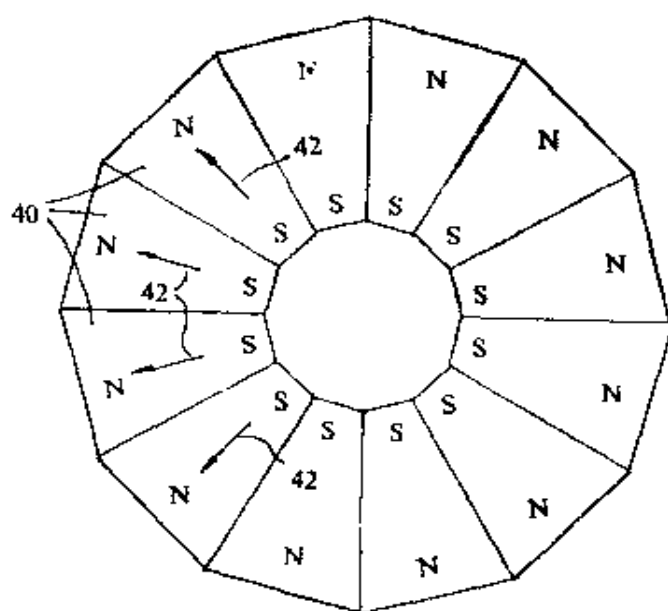


图 6.4.8 组合磁铁的截面图

制成并置于两主磁铁的中间面 29 上, 产生径向磁场, 使主磁场在径向的一个短的距离上有一个较大的增强, 在径向距离较大的位置上增强得不大, 由于它比较薄故比 30 A 和 30 B 的作用小, 但它可使总场有 10% 的增强。30 A 和 30 B 也是两块环形圆柱, 其截面和极性与 28 类似, 它们邻接于主磁体相对放置着的极面处。30 A 和 30 B 的作用是增强均匀区的磁感强度, 并将其场强极大点推向远处, 使均匀区外移。

由于增加了三块附加磁体, 磁场的分布发生了我们所希望的变化 (图 6.4.9 b)。和杰克逊磁结构 (图 6.4.9 a) 相比, 不难

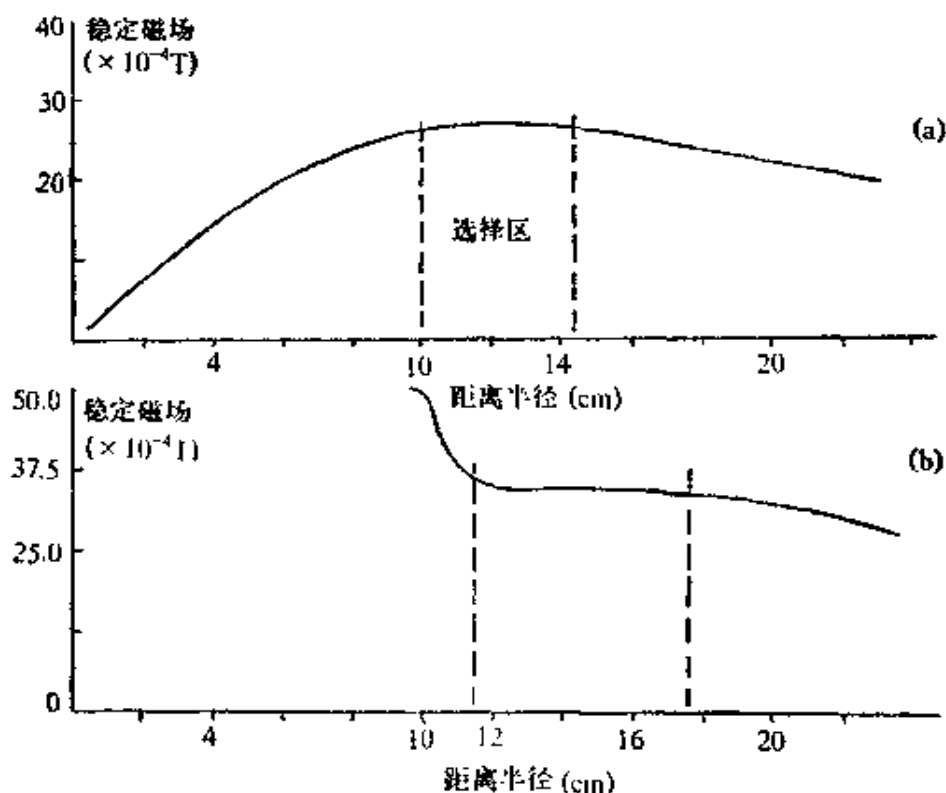


图 6.4.9 环形矢向均匀磁场的分布
(纵轴单位 $\times 10$)

看出, 从场的均匀度上讲杰克逊场的环形区中间场对空间的一阶导数全为零, 二阶导数只在一个特定方位上为零。而梅西场结构的一阶、二阶导数全方位上皆为零。从场均匀区的宽度讲, 梅西结构较杰克逊结构的宽度大。从最高磁感应强度的数值讲梅西结构比杰克逊结构大一倍。除此之外, 还可看到杰克逊磁结构的均

匀区的截面（图 6.4.10 a）（以点表示的区域）有一部分处于不希望来信号的污染区，而梅西磁结构环形区形状十分理想（图 6.4.10 b），完全躲过了井眼中泥浆的影响。由于均匀区厚度的增大（处于拉莫尔频率的质子数就多）使均匀区磁感强度和均匀度都相应加强，从而提高了信噪比。

此时射频线圈为 14（见图 6.4.7），它置于中心磁体 28 之外，并且处于对称中心位置。

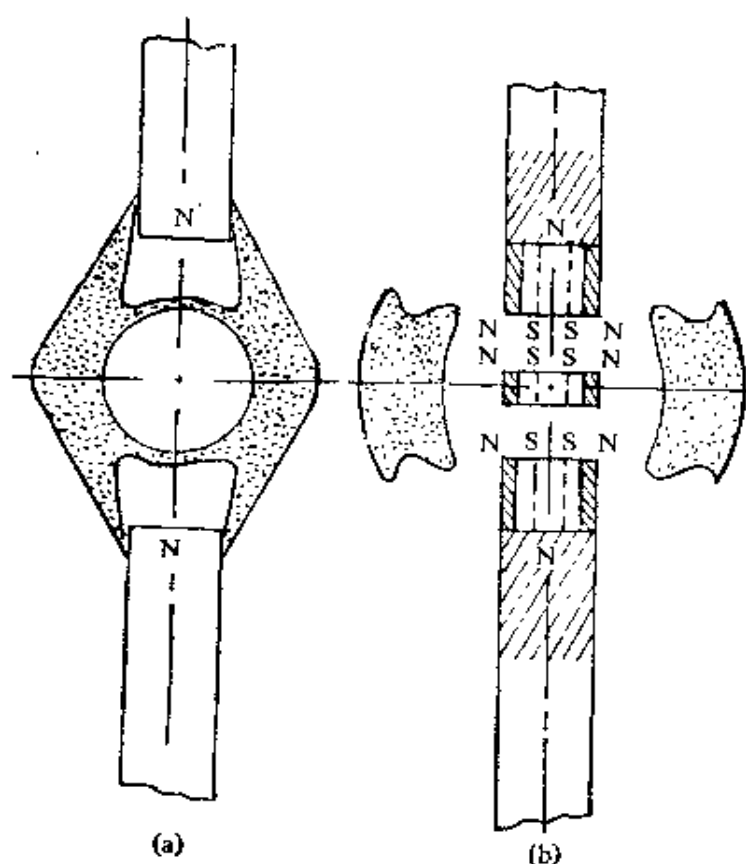


图 6.4.10 环形径向均匀区

四、阿拉莫斯技术的困难

阿拉莫斯技术的困难：①环形均匀磁场区的场强不够强；②环形均匀磁场区的位置和强度随工作时间发生变化，而射频 90° 脉冲的频率是固定的，不能满足共振条件。

§ 6.5 自旋回波核磁共振测井仪

1977年贝那 (Bene) 提出一种自旋回波核磁共振测井仪方案。

一、自旋回波核磁共振测井仪结构

自旋回波核磁共振测井仪的结构主要有三部分：①产生稳定磁场的线圈；②极化和接收线圈；③井上测井系统（图 6.5.1）。

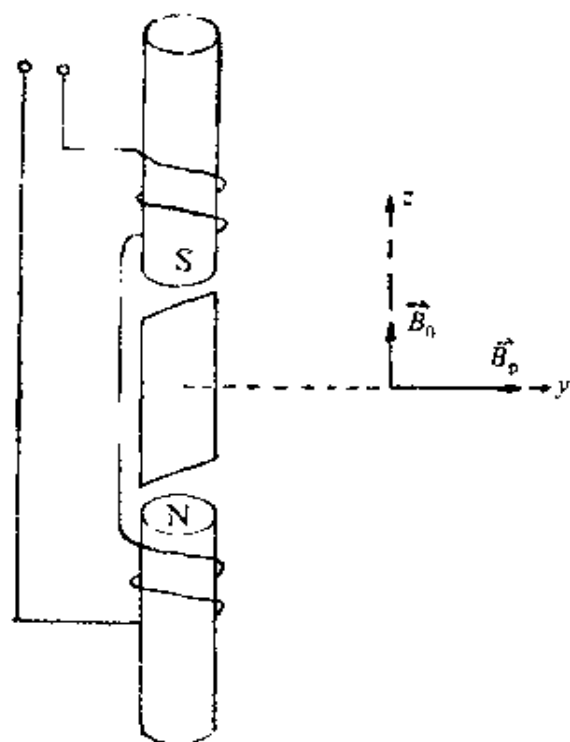


图 6.5.1 自旋回波核磁共振测井仪结构

二、工作原理

(1) 首先通直流电于稳定磁场线圈，产生一个较小的（但比地磁场大得多）稳定磁场 B_0 （约 $15 \times 10^{-4} \text{ T}$ ），设为 z 轴方向；

(2) 通强直流电于极化线圈，产生极化磁场 B_p （约 $150 \times 10^{-4} \text{ T}$ ），作用时间应大于自旋-晶格弛豫时间 T_1 ，使达到充分极化。由于 B_p 很大，磁化强度 M 基本上沿 B_p 方向，设为 y 轴方向；

(3) 撤消 B_p ， M 即围绕 B_0 作自由进动。因稳定磁场不均匀， T_2^* 很短，故 M 很快消失；

(4) 如果在 B_p 撤消后一个比 T_2^* 大比 T_1 小的时间 τ 内，将 B_0 突然反向加上，使各核磁矩进动方向翻转 180° ，再经过 τ 时间 M 又达到最大，围绕 B_0 作自由进动，在接收线圈（与极化线圈共用一个线圈）感应出一个回波信号；

(5) B_0 周期性地翻转（每次 0.2 s ），给出一系列回波信号。

三、特点

(1)因自旋回波方式不需要均匀磁场,故可用人工稳定磁场代替地磁场;

(2)用垂直于稳定磁场的极化磁场代替 90° 脉冲,这样可以获得很大的磁化强度 M ;

(3)以稳定磁场反转的方式起到 180° 脉冲的作用,这是很方便的,当然为了容易反转,这个稳定磁场不能很强;

(4)极化和接收共用一个线圈,可使仪器结构简单化;

(5)由于采样点不能控制,靠近井下仪器的泥浆有很大的影响,需要进行处理;

(6)只能探测靠近井眼的地层。

§ 6.6 核磁共振成像测井仪

在 80 年代和 90 年代初,美国努玛 (NUMAR) 公司推出核磁共振成像测井仪 (MRIL)。

一、核磁共振成像测井仪的结构

核磁共振成像测井仪的结构主要有三部分:①产生稳定磁场的磁铁系统;②发射和接收线圈;③井上测井系统(图 6.6.1)。

仪器的外形如图 6.6.2 所示。仪器附有伽玛射线仪。井下系统有磁铁、射频功率放大器、发射和接收线圈、匹配电路,前置放大器等电子单元。井上系统有电源、数据采集计算机和数据显示计算机,采集计算机与控制器相连,装有软件提供指令于核磁共振成像,并处理数据,最后由显示计算机显示。

二、工作原理

(1)稳定磁场

由磁铁产生的稳定磁场的截面图如图 6.6.3 所示。稳定磁场的磁感强度 B_0 随离井轴距离 r 减小如图下方曲线所示。稳定磁场是不均匀的,在取样的选择区,核磁共振频率为 $\gamma B_0(r)$,频带宽度为 $\gamma \Delta B_0$ 。

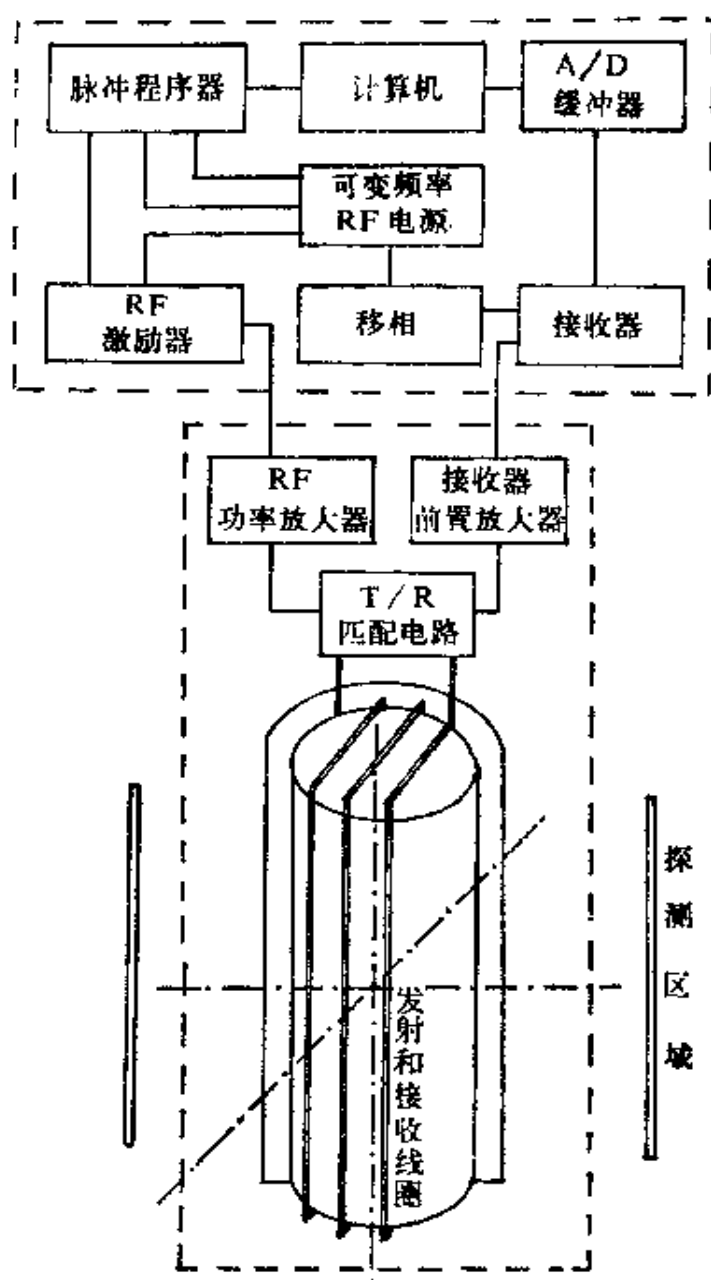


图 6.6.1 核磁共振成像测井仪结构
RF—射频；A/D—模拟/数字；T/R—发射/接收

在稳定磁场作用下地层中流体产生极化。

(2) 剪裁脉冲磁场

由线圈发出剪裁脉冲磁场，其频率为选择区的核磁共振频率，故剪裁脉冲将选择激励选择区。如果采用其他频率，将选择激励其他半径的选择区。剪裁脉冲磁场 B_1 处处与稳定磁场 B_0 垂

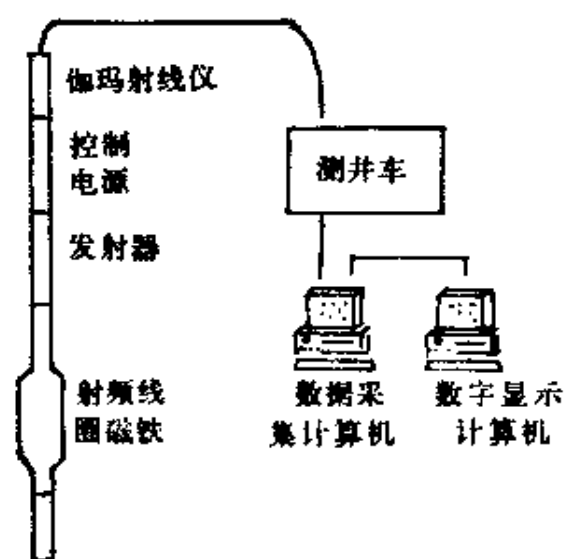


图 6.6.2 核磁共振成像测井仪外观

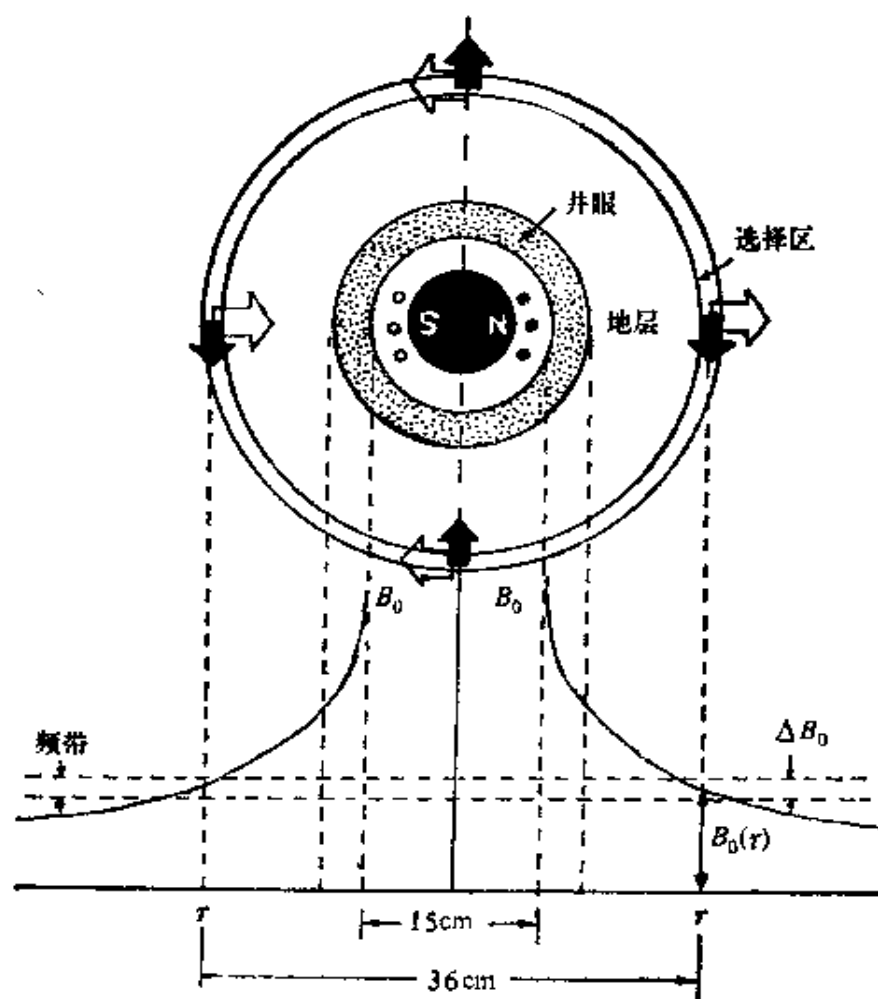


图 6.6.3 稳定磁场的截面图

。直

(3) 自旋回波信号

受 90° 剪裁脉冲作用, 在灵敏区中原来被稳定磁场 B_0 极化产生的磁化强度 M 将围绕剪裁脉冲磁场 B_1 从 B_0 方向转过 90° 。 90° 剪裁脉冲过后, 这个转了 90° 的磁化强度 M 将围绕稳定磁场 B_0 进动, 产生自由感应衰减信号。由于稳定磁场不均匀, 自由感应衰减信号的弛豫时间 T_2^* 很短, 故在 τ 时间内 M 将消失。然后加 180° 剪裁脉冲, 使各核磁矩方向围绕 B_1 转过 180° , 在 τ 时间以后将出现回波信号。如果以后每隔 τ 时间再加 180° 剪裁脉冲, 便可得到一系列自旋回波信号(图 6.6.4)。

井眼中泥浆的核磁共振频率比选择区高得多, 故不受剪裁脉冲激励, 对信号没有影响, 故不需要处理泥浆。

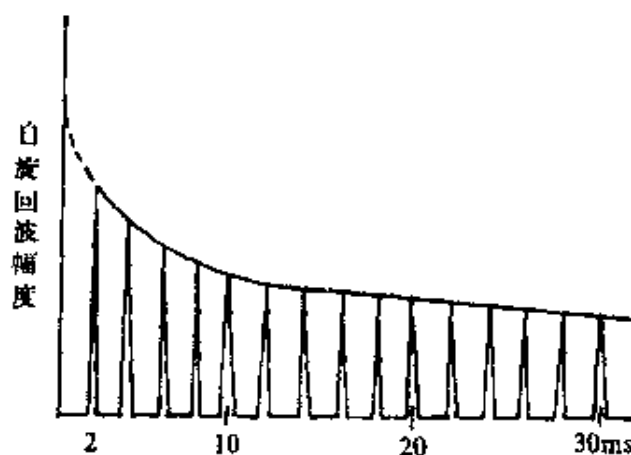


图 6.6.4 自旋回波系列

三、核磁共振成像测井的测量

(1) 自旋回波系列的起始幅度——孔隙度和自由流体指数的测量

核磁共振成像测井得到选择区自旋回波信号系列。回波信号幅度随时间按指数衰减, 把包迹外推到起始时刻 $t = 0$, 这时的幅度为 A_0 。总孔隙度

$$\phi = 100 \frac{A_0}{A_{\text{标准}}}$$

式中 $A_{\text{标准}}$ 是用 100% 的水作样品所得的起始幅度。

自由流体的弛豫时间最长，故在开启接收后最迟时刻所接收的是自由流体的回波信号。把回波信号系列外推到起始时刻 $t = 0$ 的信号幅度反映自由流体指数，如图 6.6.5 所示。

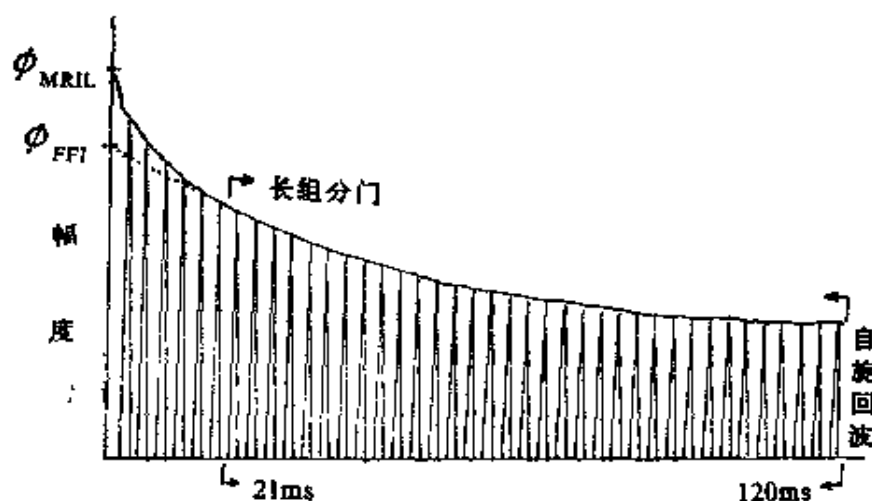


图 6.6.5 孔隙度和自由流体指数

(2) 自旋回波系列幅度的衰减——弛豫时间 T_2 的测量

自旋回波系列的弛豫时间，即表观横向弛豫时间是流体的固有的 T_2 和它的扩散系数 D 的函数。这个“未处理的”弛豫时间用 T_{2R} 表示，有

$$T_{2R}^{-1} = T_2^{-1} + T_D^{-1}$$

式中

$$T_D^{-1} = (\gamma G T_E)^2 D / 12$$

式中 γ 是磁旋比 ($\text{kHz}/10^{-4}\text{T}$)， G 是稳定磁场梯度 ($10^{-4}\text{T}/\text{cm}$)， T_E 是自旋回波间隔时间 (ms)， D 是表观扩散系数。由在两个（或更多）不同 T_E 测量出 T_{2R} ， T_2 和 D 便可很容易推导出来。

(3) 弛豫时间 T_1 的测量

设在稳定磁场作用下极化达到饱和，在稳定磁场方向上产生磁化强度 M 。首先加一个 90° 脉冲使 M 转到垂直方向，在大于 T_2 的时间 τ 以后， M 的横向分量消失， M 的纵向分量 M_z 增大，接着采用自旋回波方法得到回波信号，它相当于在 τ 时刻 M 的值。改变 τ 的数值再重复上面的过程就可以根据回波幅度的变化得到

M_z 的恢复过程与时间 τ 的关系

$$M_z = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)]$$

利用上式可计算出 T_1 。一般采用下式计算

$$\ln(A_\infty - A_\tau) = \ln A_\infty - \frac{t}{T_1}$$

式中 A_τ 表示在 τ 时刻进行回波实验所得回波的幅度, A_∞ 表示在饱和情况 ($\tau > 5 T_1$) 所得回波的幅度。对于不同情况流体弛豫时间 T_1 不同, 自由流体的弛豫时间最长(图 6.6.6)。

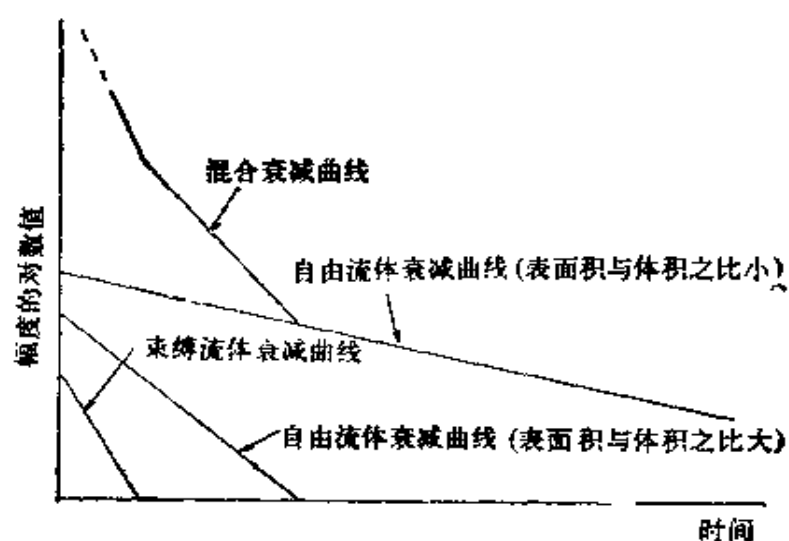


图 6.6.6 不同情况流体的弛豫时间 T_1 不同

参 考 文 献

- 〔1〕 王金山：核磁共振波谱仪与实验技术。 机械工业出版社，1982。
- 〔2〕 B.凯格纳克等：近代原子物理学。 科学出版社，1982。
- 〔3〕 王义道等：量子频标原理。 科学出版社，1986。
- 〔4〕 任之恭：微波量子物理学。 科学出版社，1980。
- 〔5〕 质子磁力仪说明书。 北京地质仪器厂。
- 〔6〕 R. J. S. Brown et al. ; "Nuclear Magnetism Logging". Petroleum Trans. AIME Vol.219, 1960.
- 〔7〕 R. C. Herrick et al. ; "An Improved Nuclear Magnetism Logging System and Its Application to Formation Evaluation". SPE 8361.
- 〔8〕 R. N. Chandler et al. ; "Reliable Nuclear Magnetism Logging with Examples in Effective Porosity and Residual Oil Saturation". SPWLA Twenty-eighth Annual Logging Symposium, 1987.
- 〔9〕 C. P. Slichter; United States Patent 3 667 035.
- 〔10〕 Jackson et al. ; United States Patent 4 350 955.
- 〔11〕 J. N. Moller et al. ; "Spin Echo Magnetic Resonance Logging; Porosity and Free Fluid Index Determination". SPE 20561.
- 〔12〕 G. R. Coates et al. ; "An Investigation of a New Magnetic Resonance Imaging Log". SPWLA 32nd Logging Symposium, 1991.

