

# 核磁共振在电磁 测量中的应用

(譯文集)

哈尔滨电工学院

# 目 录

|                               |                          |
|-------------------------------|--------------------------|
| 核磁共振.....                     | 瑞士 R. Arndt (1)          |
| 利用质子磁矩的磁场强度计.....             | 加拿大 N. J. Hopkins (16)   |
| 利用核子共振测量磁场.....               | 英 G. C. Lowe (19)        |
| 用质子的核磁共振法测量磁场.....            | 苏 А. И. Жерновой (23)    |
|                               | Г. Д. Латышев            |
|                               | А. Г. Сергеев            |
| 灵敏的核磁共振测磁仪.....               | 苏 А. В. Кубарев (28)     |
| 万用核子测磁仪.....                  | 苏 Ю. Н. Денисов (33)     |
| 利用核磁共振测磁仪测量不均匀磁场的磁场强度和梯度..... | 苏 Ю. Н. Денисов (37)     |
| 大空间距离磁场平均值的高精密测量.....         | 美 Chr. Sherman (40)      |
| 用核磁共振法测量磁场强度的误差.....          | 苏 А. В. Кубарев (51)     |
| 核子测磁仪线路的设计方法.....             | 苏 С. А. Скородумов (56)  |
|                               | И. В. Старилов           |
| 核磁共振测磁仪.....                  | 苏 А. Я. Ротштейн (63)    |
| 核磁共振测磁仪.....                  | 苏 А. Я. Ротштейн (65)    |
| 核磁共振测磁仪.....                  | 苏 А. Я. Ротштейн (66)    |
| 核磁共振测磁仪.....                  | 苏 А. Я. Ротштейн (67)    |
| 核磁共振地磁仪.....                  | 苏 А. Я. Ротштейн (68)    |
| 核磁共振地磁仪.....                  | 苏 А. Я. Ротштейн (69)    |
| 利用核磁共振测量直流大电流的新方法.....        | 苏 Е. Г. Шрамков (70)     |
|                               | С. А. Спектор            |
| 电流测量仪.....                    | 美 Albert Hansen Jr. (80) |
| 利用核磁共振采用摄动法测量直流电流.....        | 苏 А. И. Жерновой (89)    |
|                               | Г. Д. Латышев            |
| 用于通过可弯电缆操作核磁共振探头的大范围频率        |                          |
| 可調振荡器.....                    | 美 L. Buss (91)           |
|                               | L. Bogart                |
| 利用磁场来稳定的核磁共振振荡器.....          | 美 D. W. Feldman (93)     |
| 频率可調振荡器的频率调制器.....            | 美 D. A. Jennings (94)    |
|                               | W. H. Tanttila           |
| 无漂移相敏检波器.....                 | 澳 E. A. Faulkner (96)    |

# 核 磁 共 振

瑞士 R·阿 恩 特

核磁共振是一种基于原子核磁性偶极子与外磁场之间相互作用现象的无线电波谱学。本文以简单的方式从古典力学和量子力学的观点讨论了这种作用。原文的应用和结果均系有关通过波谱分析来确定有机物的结构方面的问题，不合本文集的需要，因此略去未译。

## I. 核磁共振的物理基础

### I. 1. 原子核的特性

在原子核的基本特性中对我们重要的是以下的两个：

1. 核子自旋，
2. 核子磁矩。

核子自旋和磁矩均为矢量，二者之间有如下的关系：

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I} \cdot h \quad (1)$$

$\vec{\mu}$  为磁矩， $h$  为卜郎克作用量子 ( $1.05 \times 10^{-27}$  尔格-秒)， $\vec{I}$  为核子自旋矢量，数值以  $h$  为单位计算。 $\gamma$  即所谓的旋转磁矩比例，它是一个系数，与核子的磁矩和自旋一样，对有关的核子种类是一个常数。如自旋和磁矩平行，则它为正，如反平行，则为负。但人们在表格中所找到的都不是实际量  $\gamma$ ，而是核子的系数  $g$ ，它们之间有如下的关系

$$\gamma = g \cdot \mu_0 \quad (2)$$

$\mu_0$  为核磁子，等于  $0.5050 \cdot 10^{-23}$  尔格/高斯。

### I. 2 磁场的影响

如将一磁矩置入某一恒定的均匀磁场  $H_0$  中（例如，地磁场中的罗盘针），则磁矩就指向与磁场磁力线平行的方向，因为在这种排列方式下系统的能量最小。这种相互作用的能量为

$$E = -\mu H_0 \cos \alpha \quad (3a)$$

或写成无矢量乘积形式

$$E = -(\vec{\mu}, \vec{H}_0) \quad (3)$$

如将一具有某种磁矩的原子核置入磁场时，则它不可能简单地趋向于磁场方向，因为平行于或反平行于磁矩有一个核子自旋矢量。它确实具有自旋的性质。根据陀螺理论，核子自旋和随之而生的磁矩就开始围绕磁场  $\vec{H}_0$  的轴而旋进。通过运动方程式的推导，即可看出这一点。核子自

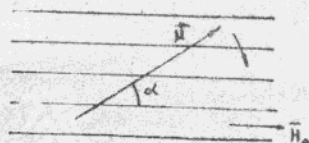


图1 磁偶极子与某一外磁场力线趋于同向

旋的动量矩为

$$\vec{p} = \vec{I} \cdot h \quad (4)$$

則

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{H}_0 \quad (5)$$

M为由于  $H_0$  存在而对  $\vec{\mu}$  作用的轉矩，也等于这两个量的矢量乘积。利用式 (1)，式 (5) 即为

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \gamma \cdot \vec{p} \times \vec{H}_0 \quad (5a)$$

設有一座标系統，其Z軸与  $\vec{H}_0$  平行，則各分量的微分运动方程为

$$\begin{aligned} \frac{dp_x}{dt} &= \dot{p}_x = \gamma \cdot H_0 \cdot p_y \\ \frac{dp_y}{dt} &= \dot{p}_y = -\gamma \cdot H_0 \cdot p_x \\ \frac{dp_z}{dt} &= \dot{p}_z = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

$p_z$  保持恒定，而其他两个分量的解为

$$\begin{aligned} p_x &= p_0 \sin \omega t \\ p_y &= p_0 \cos \omega t \end{aligned} \quad (7)$$

其中

$$\begin{aligned} p_0^2 &= |\vec{p}|^2 - p_z^2 \\ \omega &= \gamma \cdot H_0 \end{aligned} \quad (8)$$

于是， $\vec{p}$  和  $\vec{\mu}$  以圆频率  $\omega$  的速度圍繞  $\vec{H}_0$  而旋进，这一频率即所谓的拉莫尔频率。对于在6000高斯磁場中的質子，其旋进频率为

$$\frac{\omega}{2\pi} = \nu = 25 \text{ 兆赫} \quad (\text{參閱表 1})$$

### I.3 第二磁場的影响

現在再使位于恒定磁場  $H_0$  中并以频率  $\omega$  旋进的質子处于一第二磁場  $H_1$  的影响下，这一磁場应呈現如下的性質：

1.  $H_1$  比  $H_0$  小很多:  $|\vec{H}_1| \ll |\vec{H}_0|$ , (9)
2.  $\vec{H}_1$  始終垂直于  $H_0$ ，因此存在  $(\vec{H}_1, \vec{H}_0) = 0$  的关系。
3.  $\vec{H}_1$  同样以速度  $\omega$  圍繞  $\vec{H}_0$  旋轉。

由于  $H_0$  和  $H_1$  之間的大小关系，所以該第二磁場的影响仅具有小干扰的特性。根据陀螺理論，現在在核子自旋的旋进上还加上摄动。这只要轉換成一隨同一起轉动的座标，就可以由运动方程式推导出来。

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (10)$$

式中

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_{1rot} \quad (11)$$

选择伴随转动坐标的  $x$  轴与  $H_1$  的重合。所有在这一坐标系中的坐标均以  $(')$  表示。经过转换后，即得如下的方程式：

$$\begin{aligned}\frac{dp'_x}{dt} &= \dot{p}'_x = 0 \\ \frac{dp'_y}{dt} &= \dot{p}'_y = \gamma \cdot H_1 \cdot p'_z \\ \frac{dp'_z}{dt} &= \dot{p}'_z = -\gamma \cdot H_1 \cdot p'_y\end{aligned}\quad (12)$$

$p'_x$  保持不变，而  $p'_y$  和  $p'_z$  则相当于一围绕  $H_1$  的慢旋进运动。

$$\begin{aligned}p'_y &= p'_0 \sin \Omega t \\ p'_z &= p'_0 \cos \Omega t\end{aligned}\quad (13)$$

式中

$$\begin{aligned}p_0^2 &= |p|^2 - p_x^2 \\ \Omega &= \gamma \cdot H_1\end{aligned}\quad (14)$$

根据式 (9)，则

$$\Omega \ll \omega \quad (15)$$

在实验中， $\Omega/\omega$  的数量级为  $10^{-8}$ 。式 (13) 在原坐标系中的意义是，核子磁矩的  $Z$  分量或式 (3a) 中的角  $\alpha$  有改变，从而式 (3) 和 (3a) 的能量也改变。根据能量守恒定律，这一能量差起源于磁场  $H_1$ 。

如果  $H_1$  场的转动频率与拉莫尔频率不一致，或者转动的方向相反，则核子自旋的  $Z$  分量有时增大，随后又立即减小，因此，它们仅很小地波动，时间平均值为零。关于与拉莫尔频率有多大的偏离，使  $Z$  分量还有显著改变的问题，需要大量的计算。这一自然线宽问题在此不予讨论，因为在下面叙述中并不需要。

#### 1.4 量子力学观点

一个具有磁矩的宏观物体在磁场中可以取任一位置，但量子力学告诉我们，微观粒子在这方面却只能有几种可能。为了详细地阐明这一点，我们将使用量子力学的语言。

在量子力学中，核子自旋是由自旋量子数  $I$  来表示的。核子自旋的绝对值与这一量子数之间的关系如下

$$|\vec{p}| = h\sqrt{I(I+1)} \quad (16)$$

由此，

$$|\vec{\mu}| = \gamma \cdot h\sqrt{I(I+1)} \quad (17)$$

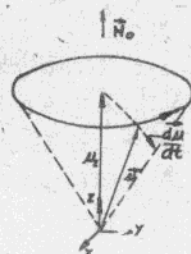


图2 在伴随转动坐标系中的磁矩及其随时间的改变。

对于核子而言,  $I$  可为正整数或半数。对于质子 ( $H^1$ ),  $I = 1/2$ ; 对于 ( $N^{14}$ ),  $I = 1$ ; 对于 ( $Co^{59}$ ),  $I = 7/2$  等等 (参阅表 1)。但是, 大于  $5/2$  的核子自旋子数很少。

另一个量子数  $m$ , 即磁量子数, 表示磁矩在某一给定方向 (如  $H_0$  方向) 上分量的大小。 $m$  与  $I$  一样, 对于核子而言, 是正整数或半数, 并且可以取以下的值:

$$I, I-1, I-2, \dots, -I+2, -I+1, -I \quad (18)$$

量子数为  $m$  的分量为

$$\mu_z = m \cdot \gamma \cdot h \quad (19)$$

最大分量的值常简单地以  $\mu$  表示

$$\mu_z \max = \mu = I \cdot \gamma \cdot h \quad (20)$$

因此, 由式 (19) 即得

$$\mu_z = \mu \cdot \frac{m}{I} \quad (21)$$

在磁场  $H_0$  中, 系统就有与  $2I+1$  个量子数  $m$  一样多个能级。由式 (3)

$$E_m = -\gamma \cdot m \cdot h \cdot H_0 = -\mu \cdot m \cdot \frac{H_0}{I} \quad (22)$$

例如,  $I = 3/2$  时, 这种关系如图 3 所示。

当  $H_0 = 0$  时, 能级  $E_m$  合在一起, 称之为简并能级  $E$ , 因为系统的能量对于所有量子数  $m$  都相同。在磁场  $H_0$  的影响下,  $E$  分裂为  $E_m$ ; 简并化消失。

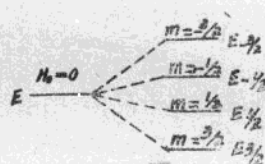


图 3

在第二磁场  $H_1$  的影响下, 核子自旋改变其  $H_0$  方向上的分量, 产生一由  $E_m$  至  $E_m'$  的跃迁。当时, 量子数  $m$  的变化总有如下的关系

$$\Delta m = \pm 1 \quad (23)$$

其他的“量子数跃迁”在量子力学中是没有的。由式 (23) 所引起的能量改变, 利用式 (22) 和频率为  $\omega$  的辐射量子能公式

$$E = \omega h \quad (24)$$

即得

$$\Delta E = \pm \gamma \cdot h \cdot H_0 = \pm \omega \cdot h \quad (25)$$

因此, 当施加的磁场的圆频率为

$$\omega = \gamma \cdot H_0$$

时, 核子也就发生跃迁。这里, 改变核子自旋的能量也起源于磁场  $H_1$ 。量子力学的结论公式 (26) 与古典力学的结论公式 (8) 完全相同。

## 1.5 统计的观点

如果把一个有  $N$  个相同核子的系统置入磁场  $H_0$ , 并且整个系统处于热平衡, 则所有核子并不象根据古典力学的概念所期待的一样, 都会处于最低能级的状态 ( $m=I$ ), 而是由于热能的关系, 几乎所有的能级都有相同数量的核子分布, 因为在室温下热能量比能级间的能量差大很多 ( $1:10^{-4}$ )。虽然如此, 但低能量的还是稍多一些。在热平衡时, 符合于波尔兹曼定律

$$\frac{N(m)}{N(m)} = \exp \left( \frac{E_{m'} - E_m}{kT} \right) \quad (27)$$

在式 (27) 中  $N(m)$  为具有能量  $E_m$  的核子数,  $T$  为绝对温度,  $k$  为波尔兹曼常数 ( $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$  尔格/度)。因为在室温下

$$E = E_m - E_{m'} \ll kT \quad (28)$$

所以, 可以将指数方程展开为一级数, 并略去高次项, 最后即得

$$N(m) = \frac{N}{2I+1} \left( 1 + \frac{\mu \cdot m \cdot H_0}{kTI} \right) \quad (29)$$

式中

$$N = \sum_m N(m) \quad (30)$$

具有一定能量  $E_m$  的核子数由此式确定。

## I.6 弛豫现象

由于热运动的结果, 即使处于平衡状态 (无磁场  $H_1$  的干扰), 也会发生跃迁, 只是能量向上跃迁和向下跃迁的总数对整个系统而言, 是相等的。为了定量地研究这一关系, 我们将仅限于讨论自旋  $I = 1/2$  的核子。由此, 两个能级为

$$E_{\pm 1/2} = \mp \mu \cdot H_0 = \mp \frac{1}{2} \gamma \cdot \hbar \cdot H_0 \quad (31)$$

如以  $W^+$  表示一个核子向上跃迁的几率,  $W^-$  为下迁的几率, 则必需符合

$$N(+1/2)W^+ = N(-1/2)W^- \quad (32)$$

因为在平衡状态下, 式 (29) 是成立的, 所以

$$\frac{N(-1/2)}{N(+1/2)} = \frac{W^+}{W^-} = 1 - \frac{2\mu \cdot H_0}{kT} \quad (33)$$

或

$$\begin{aligned} W^+ &= W \left( 1 + \frac{\mu \cdot H_0}{kT} \right) \\ W^- &= W \left( 1 - \frac{\mu \cdot H_0}{kT} \right) \end{aligned} \quad (34)^*$$

式中  $W = 1/2(W^+ + W^-)$  (35)

现假定平衡由于某种原因 (如由于磁场  $H_1$ ) 受到了干扰, 则式 (27) 不再成立。现在来计算, 系统需要经过多少时间才再度处于平衡状态。以

$$n = N(+1/2) - N(-1/2) \quad (36)$$

表示低能级核子多于高能级核子的数量。考虑到  $n$  通过任意一种跃迁总是正好改变 2, 因此就可列出以下的微分方程

$$\frac{dn}{dt} = 2 [N(-1/2)W^- - N(+1/2)W^+] \quad (37a)$$

或者, 利用公式  $N = N(+1/2) + N(-1/2)$  和由式 (29) 计算所得的

\* 式 (34) 中  $W^+$  应为  $W^-$ ,  $W^-$  应为  $W^+$ , 或将两式等号右边括号中的 “+” “-” 符号互换。——译注

$$n_0 = \frac{N \cdot \mu \cdot H_0}{kT} \quad (37b)$$

即得

$$\frac{dn}{dt} = 2W (n_0 - n)$$

积分后即得

$$\begin{aligned} n_0 - n &= (n_0 - n_a) \cdot \exp(-2Wt) = \\ &= (n_0 - n_a) \cdot \exp(-t/T_1) \end{aligned} \quad (38)$$

$n_a$  为积分常数, 表示  $n$  的始初值。式中引用

$$T_1 = \frac{1}{2W} \quad (39)$$

時間  $T_1$  是一个指数方式趋近平衡状态的特征量, 称之为热弛豫時間或自旋-晶格弛豫時間。

对于自旋  $I > 1/2$  的核子, 可进行类似的計算, 在大多数情况下可求得同样的特征時間  $T_1$ 。根据实验,  $T_1$  在  $10^{-4}$  和  $10^4$  秒之間; 因此它可能很长! 液体和气体核子的時間  $T_1$  一般都比固体核子的小。

在一个处于磁場中的核子自旋系統中, 还出現另一种弛豫時間  $T_2$ 。显然, 可以把这一時間与处于高能級的、自旋为  $1/2$  的核子的平均寿命等同看待 (当系統处于热平衡时)。对于其他的核子系統 ( $I > 1/2$ ) 和普遍詳細討論时, 情况立即就变得不明显和复杂化。 $T_2$  約与  $T_1$  的数量級相同, 但很少超过 100 秒。

虽然在推导式 (31) 至 (39) 时仅限于无干扰的情况 (干扰仅在系統的历史过程中发生), 但是可以很容易看出,  $T_1$  和  $T_2$  在有  $H_1$  干扰的系統中也有着重大的意义。在这种情况下, 自旋系統以幅射量子  $\omega \cdot h$  的形式由  $H_1$  場中取得能量, 同时使能量向上跃迁。当把能量交給周圍环境 (轉变为热能) 之后, 核子又降回低能級, 从而发生一种由  $H_1$  場中不断吸取能量的現象。

## 17. 現象的解釋

直到目前为止, 計算主要是基于量子力学, 現在为了描述宏观現象, 我們再使用古典力学。对于核磁共振重要的量主要是一些磁特性量, 其中我們选用以下两种:

1. 磁化强度  $\vec{M}$ ,
2. 磁化率  $\chi$ 。

磁化强度是单位体积的磁矩矢量。在磁化率和磁化强度之間存在着如下的方程式

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (40)$$

众所周知, 所有的物質根据其磁化率的大小可列入以下三类之一:

1. 反磁性物質 ( $\chi < 0$ )
2. 順磁性物質 ( $\chi > 0$ )
3. 鉄磁性物質 ( $\chi \gg 0$ )\*

对于我們重要的磁化强度, 可以这样理解:  $\vec{M}$  是由单位体积內所有核子的磁矩合成

\* 原文誤作  $\chi \ll 0$  ——譯注

的(矢量和)。如果它們处于某一磁場內，并且在其上施有一頻率為 $\bar{\omega}$ 的磁場 $H_1$ ，在I.3节中所述方向上作用，則在 $\omega \neq \bar{\omega}$ 時簡直没有什么現象发生。但一俟 $\omega = \bar{\omega}$ ，則由于核子自旋的跃迁，磁化强度就有改变。于是在实验上必需确定磁化强度与 $\bar{\omega}$ 的关系。

$M$ 在現象上的关系可由以下的微分方程表示，这一方程式是由諾貝尔奖金获得者、物理学家F·布洛赫所建立的[1]，从而称之为布洛赫方程式：

$$\dot{\vec{M}} + \gamma(\vec{M} \times \vec{H}) + \frac{M_x}{T_2} \cdot \vec{e}_x + \frac{M_y}{T_2} \cdot \vec{e}_y + \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \cdot \vec{e}_z = 0 \quad (41)$$

式中  $e_i$  = 第  $i$  个方向上的单位矢量。

求解布洛赫方程的完整解是不成功的，因而人們对于大多数情况研究出一些很好的近似解。

假設，一系統处于轉动頻率為 $\bar{\omega}$ 的  $H_1$  場的作用下，并已达到平衡，就可以求得磁化强度的精确解。这就是所謂布洛赫方程的稳态解。在实验中  $H_1$  場选用为在X方向上的直綫极化場，其最大振幅为  $2 \hat{H}_1$ ：

$$\vec{H}_1 = 2 \hat{H}_1 \cdot \cos \bar{\omega} t \cdot \vec{e}_x \quad (42)$$

我們立即就可将它分解为两个反向运动的旋轉場：

$$H'_x = \hat{H}_1 \cos \bar{\omega} t$$

$$H'_y = \hat{H}_1 \sin \bar{\omega} t$$

$$H''_x = \hat{H}_1 \cos \bar{\omega} t$$

$$H''_y = -\hat{H}_1 \sin \bar{\omega} t$$

其中  $\vec{H}_1 = \vec{H}'_1 + \vec{H}''_1$

如前所述，只有正向轉动的分量是重要的。因此，忽略其余分量，对此，在定量的計算上是允許这样做的。因此，稳态解为：

$$\begin{aligned} M_x &= M_0 \gamma T_2 \frac{\hat{H}_1 \cos \bar{\omega} t (\omega - \bar{\omega}) T_2 + \hat{H}_1 \sin \bar{\omega} t}{1 + (\omega - \bar{\omega})^2 T_2^2 + \gamma^2 \hat{H}_1^2 T_1 T_2} \\ M_y &= M_0 \gamma T_2 \frac{\hat{H}_1 \cos \bar{\omega} t - \hat{H}_1 \sin \bar{\omega} t (\omega - \bar{\omega}) \cdot T_2}{1 + (\omega - \bar{\omega})^2 T_2^2 + \gamma^2 \hat{H}_1^2 T_1 T_2} \\ M_z &= M_0 \frac{1 + (\omega - \bar{\omega})^2 T_2^2}{1 + (\omega - \bar{\omega})^2 T_2^2 + \gamma^2 \hat{H}_1^2 T_1 T_2} \end{aligned} \quad (44)$$

式中  $M_0$  为 Z 軸上的静态磁化强度；在  $\omega = \bar{\omega}$  和  $\hat{H}_1 = 0$  时

$$M_z = M_0 \quad (45)$$

式 (44) 也可写成

$$M_x = x' \hat{2H}_1 \cos \omega t + x'' \hat{2H}_1 \sin \omega t \quad (46a)$$

$$M_y = x'' \hat{2H}_1 \cos \omega t - x' \hat{2H}_1 \sin \omega t \quad (46b)$$

式中 
$$x' = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_0 \gamma T_2 (\omega - \bar{\omega}) T_2}{1 + (\omega - \bar{\omega})^2 T_2^2 + \gamma^2 \hat{H}_1^2 T_1 T_2} \quad (47)$$

$$x'' = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_0 \gamma T_2}{1 + (\omega - \bar{\omega})^2 T_2^2 + \gamma^2 \hat{H}_1^2 T_1 T_2}$$

据此, 式 (40) 中的磁化率在  $H_1$  的频率  $\omega \approx \bar{\omega}$  时为一虚量, 因为  $H$  和  $M$  不平行。如果绘制  $x'$  和  $x''$  与频率的函数关系, 即得图 4 的曲线, 当时  $\gamma^2 \hat{H}_1^2 T_1 T_2 < 1$

这是核磁共振实验中实际所观察到的线形。

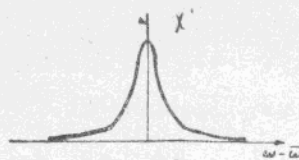


图4a

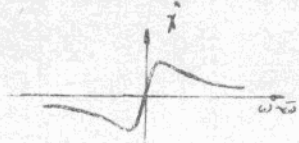


图4b

表 1. 某些核子的自旋量子数  $I$  和在  $H_0$  场为 10000 高斯时的共振频率

|                   | 自然含量<br>% | 自旋量子数<br>$I$  | 共振频率, 兆赫 |
|-------------------|-----------|---------------|----------|
| H <sup>1</sup>    | 99.98     | $\frac{1}{2}$ | 42.57    |
| Li <sup>7</sup>   | 92.57     | $\frac{3}{2}$ | 16.55    |
| Be <sup>9</sup>   | 100       | $\frac{3}{2}$ | 5.99     |
| B <sup>11</sup>   | 81.17     | $\frac{3}{2}$ | 13.66    |
| C <sup>13</sup>   | 1.11      | $\frac{1}{2}$ | 10.71    |
| N <sup>14</sup>   | 99.63     | 1             | 3.08     |
| N <sup>15</sup>   | 0.37      | $\frac{1}{2}$ | 4.32     |
| F <sup>19</sup>   | 100       | $\frac{1}{2}$ | 40.06    |
| Al <sup>27</sup>  | 100       | $\frac{5}{2}$ | 11.09    |
| Si <sup>29</sup>  | 4.70      | $\frac{1}{2}$ | 8.46     |
| P <sup>31</sup>   | 100       | $\frac{1}{2}$ | 17.24    |
| Cl <sup>35</sup>  | 75.4      | $\frac{3}{2}$ | 4.17     |
| Cl <sup>37</sup>  | 24.6      | $\frac{3}{2}$ | 3.47     |
| K <sup>39</sup>   | 93.08     | $\frac{3}{2}$ | 1.99     |
| Br <sup>79</sup>  | 50.57     | $\frac{3}{2}$ | 10.67    |
| Br <sup>81</sup>  | 49.43     | $\frac{3}{2}$ | 11.50    |
| Ag <sup>107</sup> | 51.35     | $\frac{1}{2}$ | 1.72     |
| Ag <sup>109</sup> | 48.65     | $\frac{1}{2}$ | 1.98     |
| I <sup>127</sup>  | 100       | $\frac{5}{2}$ | 8.52     |
| Bi <sup>209</sup> | 100       | $\frac{9}{2}$ | 6.84     |
| 电子                | —         | $\frac{1}{2}$ | 27994    |

## II. 核磁共振在实验上的实现

### II.1 接收线圈

在某一均匀磁场  $\vec{H}_0$  中有一圆柱形线圈，其轴线与  $\vec{H}_0$  垂直。如线圈的芯子是空的，即它是一个空心线圈，则其等值电路为一与电阻  $R_S$  串联的电感  $L$ 。

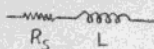


图5 线圈的等值电路。由一电感为  $L$  的理想线圈与一电阻  $R_S$  串联构成。

如现在在线圈的芯子中引入某种物质，则由于磁化率的关系，电感增加的量为：

$$\Delta L = 4\pi(x' - ix')L_0 \quad (48)$$

这个结果很容易导出。如有一电流  $J = \hat{J} \cdot \cos \omega t$  流过线圈时，则在线圈内部轴线方向上产生一磁场

$$H = \frac{N \cdot \hat{J} \cdot \cos \omega t}{l} \quad (49)$$

(忽略边缘效应)。N 为匝数， $l$  为线圈长度。磁感应为

$$B = H + 4\pi M \quad (50)$$

或利用 (46a)，则得

$$B = \hat{H}_1 [\cos \omega t + 4\pi(x' \cos \omega t + x'' \sin \omega t)] \quad (51)$$

写成复数形式，式 (51) 即为

$$B = \hat{H}_1 [1 + 4\pi(x' - ix'')] e^{i\omega t}$$

根据电磁感应定理

$$\begin{aligned} U_{ind} &= \frac{d}{dt} B \cdot F \cdot N \\ &= \frac{N^2 F}{l} [1 + 4\pi(x' - ix'')] \frac{dJ}{dt} \\ &= L_0 [1 + 4\pi(x' - ix'')] \frac{dJ}{dt} \end{aligned} \quad (52)$$

式中  $F$  为线圈截面。由式 (52) 立即可得式 (48)。

真空中线圈的阻抗为

$$Z = R_S + i\omega L_0 \quad (53)$$

如线圈的芯子充以某种物质，则得

$$\begin{aligned} Z &= R_S + i\omega L_0 [1 + 4\pi(x' - ix'')] \\ &= (R_S + 4\pi\omega L_0 x'') + i\omega L_0 (1 + 4\pi x') \end{aligned} \quad (54)$$

式 (54) 说明，串联电阻增加  $4\pi\omega L_0 x''$ ，串联电感增加  $4\pi x'$ 。

假设线圈为一高  $Q$  值调谐电路的元件，则在共振时，即当

$$\omega^2 LC = 1 \quad (55)$$

时, 近似地

$$Z = \frac{R_s + i\omega L}{i\omega CR_s} \approx \frac{\omega^2 L^2}{R_0} = Z_0 \text{ (实数!)} \quad (56)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial R_s} = -\frac{Z_0}{R_0} \quad (57)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial L} = -iQ \frac{Z_0}{L} \quad (58)$$

串联电阻增加  $\frac{\Delta R_s}{R_s}$ , 就使实数阻抗  $Z$  在实数上降低相同分数的量。电感增加  $\frac{\Delta L}{L}$ ,

就产生一角度为  $(-\frac{Q\Delta L}{L})$  的相移。

## II.2 波赛尔桥

布留姆貝爾根、波賽尔和邦特所用的輸入網路, 所謂波賽尔桥[2], 如图7所示。

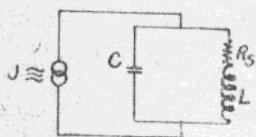


图6 接在恒定高频的电源上带有接收线圈的振荡回路

假设高频发生器能供给恒定的电流, 于是根据式(54)至(58), 在试样线圈上的电压为

$$V = V_0 (1 - 4\pi Q(x'' + ix')) \quad (59)$$

$V_0$  为线圈在真空中 ( $|x| = 0$ ) 的电压降。在等值电路上差不多产生同样大小的电压  $V_1$ , 但这一电压由于  $\lambda/2$  电缆的关系有着  $180^\circ$  的相移。结果在 A 点的合成电压为

$$V_R = V_0 [1 - 4\pi Q(x'' + ix')] - V_1 \quad (60)$$

$$= |V_0 - V_1| e^{i\theta} - 4\pi Q |V_0| e^{i(\theta + \varphi)} (x'' + ix')$$

$\theta$  为  $V_R$  和  $(V_0 - V_1)$  间的相角,  $\varphi$  是  $(V_0 - V_1)$  和  $V_0$  间的相角。由此即得

$$V_R \cdot e^{-i\theta} = |V_0 - V_1| - 4\pi Q |V_0| \cdot e^{i\varphi} (x'' + ix') \quad (61)$$

注意到

$$4\pi Q |V_0| \cdot |x'' + ix'|_{\max} \ll |V_0 - V_1| \ll |V_0|, |V_1| \quad (62)$$

因此, 近似地

$$V_R = |V_0 - V_1| + 4\pi Q |V_0| \cdot (x' \sin \varphi - x'' \cos \varphi) \quad (63)$$

这说明, 在小矢量中仅取在大矢量方向上的分量, 并与之相加, 来代替矢量相加和取绝对值。

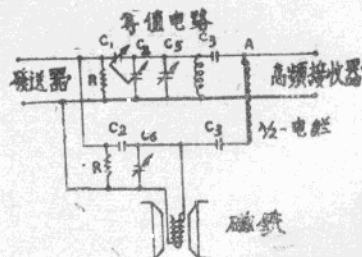


图7 波赛尔桥。R为电缆的负载电阻,  $C_1$ 和 $C_2$ 为输入端的小耦合电容器,  $C_3$ 为输出端的小耦合电容器,  $C_5$ 和 $C_6$ 为调谐电容器。 $C_4$ 防止在 $C_1$ 上调整相位时使回路失谐。 $\lambda/2$ 电缆用来改变电流和电压的符号。

这一电压由一般的电子设备予以放大和检波，并利用阴极示波器或记录仪描示出来。如  $\varphi = 0$  或  $\pi$ ，则描示出  $x'$  曲线，即散逸曲线。如  $\varphi = \frac{1}{2}\pi$  或  $\frac{3}{2}\pi$ ，则得  $x''$  曲线，即吸收曲线\*。  $V_0$  和  $V_1$  在当时有着大小恰好相等的振幅。

### II.3 核磁感应

核磁感应线路与波赛尔桥相比，有以下的改变：线圈只用来产生  $H_1$  场，因而它仅与高频发生器相联。另外有一个第二线圈（其轴线与  $H_0$  场和  $H_1$  场都垂直）用作接收线圈。在该线圈中感应出的电压利用式 (46b) 即得

$$V = 4\pi\omega L_0 J(x' \cos\omega t + x'' \sin\omega t) \quad (64a)$$

或以复数形式表示

$$V = 4\pi L_0 (x' - ix'') \hat{J} \cdot \omega \cdot e^{i\omega t} \quad (64b)$$

式中  $L_0$  仍然为线圈在真空中时的电感。

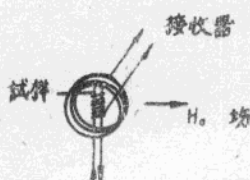


图8 核磁感应的线圈和磁场的排列情况

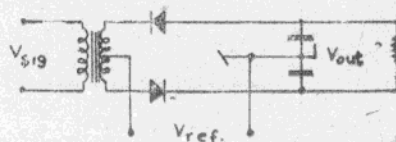


图9 相敏检波器的原理线路图

这一电压通常均经过放大，并在一相敏检波器中检波。图9所示即为这种检波器的原理线路图。在变压器上供以业已放大的信号电压，在次级绕组和地之间施加一参考电压，这一电压系由高频发生器经过移相器而取得。参考电压和与信号电压之间有如下关系。

$$V_r \gg V_{s\max} \quad (65)$$

由于参考电压很大，所以在每一半周时一个二极管导电，另一个则闭塞。因此在1和2(图9)之间得一与参考电压同周期的电压。  $V_{out}$  这一电压可以展开成福里哀级数。

假定  $\varphi$  为信号电压和参考电压之间的相角，  $V_{out}$  的福里哀级数的常数项(直流部分)，由

$$V_{out} = a + \sum_n b_n \sin(n\omega t) + \sum_n c_n \cos(n\omega t) \quad (66)$$

得

$$a = V_s \int_{-\frac{\pi}{\omega}}^{\frac{\pi-\varphi}{\omega}} (x' \cos\omega t + x'' \sin\omega t) dt = \frac{2V_s}{\omega} (x' \sin\varphi + x'' \cos\varphi) \quad (67)$$

\*  $\varphi = 0$  或  $\pi$  时，应为  $x''$  曲线，即吸收曲线；

$\varphi = \frac{\pi}{2}$  或  $\frac{3}{2}\pi$  时，应为  $x'$  曲线，即散逸

曲线。——译注

如果在  $V_{out}$  后面仅将直流分量放大，則得如下的电压

$$V = \hat{V}(\alpha' \sin \varphi + \alpha'' \cos \varphi) \quad (68)$$

相角  $\varphi$  可在移相器上任意選擇。适当地調整相位，即可获得純吸收曲綫或純散逸曲綫。

## II.4 信号噪声比

为了能观察到核磁共振信号，接收綫圈送出的能量至少必需有与噪声功率相同的数量級。这一送出的能量在以下的放大中当然不至使信号噪声比变坏。对影响这一比值的因素分析后得出如下的結論：

a) 一般地說，最好是用尽可能高的頻率来工作。这大都会受磁場的限制，因为磁場也会因此而尽可能地增强。

b) 高  $r$  (旋轉磁比例) 值的核子具有高的信号噪声比。

c) 試样綫圈应包含尽可能多的待試驗核子。試样的体积 (約等于圓柱形接收綫圈的容积，但常亦小很多) 应尽量大。

d)  $H_1$  場有一最佳值，这可由下式求得

$$r^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1 \quad (69)$$

$T_1$  和  $T_2$  为两个弛豫時間。获得最佳状态这一事实，是由于饱和的关系，即使令  $H_1$  場超过某一数值，饱和会使信号强度重又变小。

e) 接收綫圈的  $Q$  值应尽可能高。接收系統的“噪声图”(固有噪声)应尽可能好。小的頻帶寬度是合适的。

由于相敏檢波器的采用，可以使取决于檢波器時間常数的頻帶寬度降低到很小的数值 ( $10^{-2}$  至 1 秒)。在感应法上已有这种檢波器。对于波賽尔桥則发展出一种調制法。 $H_0$  場由一比綫寬小的磁場强度正弦地調制。接收系統給出一个与調制頻率相同周期的信号。相敏檢波器檢波所得信号与綫形的导函数成比例。为了描画出頻譜，必需对磁場附加綫性的改变。这些方法在綫寬小时是无效的，因为这会产生綫形变形，并且調制振幅由于信号噪声比的关系，不能选得任意小。另一个缺点是常出現导函数的現象，使观察困难。

在适当的試驗条件下，可以获得 1,000 及其以上的信号噪声比；但在一般情况下則比上述数值小得多。

## II.5 解辨能力

波譜仪的解辨能力就是吸收綫相对于共振頻率或共振磁場的最小相对半值寬度。

在一絕對均匀的磁場中，綫寬是由  $T_2$  (橫向弛豫時間) 来确定的。根据布洛赫方程的稳态解，如果

$$r^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1 \quad (70)$$

( $H_1$  場很小)，則

$$2\pi \Delta \omega = \Delta \omega = \frac{2}{T_2} \quad (71)$$

为了确定解辨能力，必需选用一条自然綫寬比仪器綫寬小的共振綫 (例如，水、苯或丙酮的質子共振綫)。解辨能力主要取决于下列因素：

1. 磁場空間的不均勻度，
2. 磁場隨時間的波動，
3. 發生器的頻率隨時間的波動，
4. 試樣和接收線圈的形狀和容積。

為了獲得最大可能的解辨能力，掃描速度由於一般記錄儀的時間常數的影響，只能很小。由於飽和引起的共振線的加寬，如滿足式(70)，即可避免。

最大的困難大都是由磁場引起的。因此在下一節中將專門予以討論。如果磁場已足夠均勻，則必需特別注意，不讓任何一種外來的影響再引入新的畸變。因此，包括線圈和試樣架在內的探頭結構有很大的重要性(圖12)。所用的一切材料在很大程度上必需無鐵磁性的雜質，特別是鐵。發生器頻率的必要的穩定性在採用一些措施之後可以很好地獲得(在攝取波譜的時間內為  $1:10^9 \sim 1:10^{10}$ )。

至目前為止，已達到的解辨能力為  $1:10^8$ 。這似乎已不大可能再進一步改善了，因為人們認為這一數值已接近自然界所限定的界限。這一界限取決於輻射衰減和磁場(在每點上經受小的、時間上隨機的波動)。

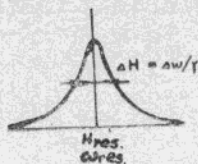


圖10 綫寬的定義為兩個頻率間的距離，在該二頻率下強度降低為最大值的半。通常以  $\Delta \omega$  (圓頻率) 或  $\Delta H$  (磁場) 來表示。

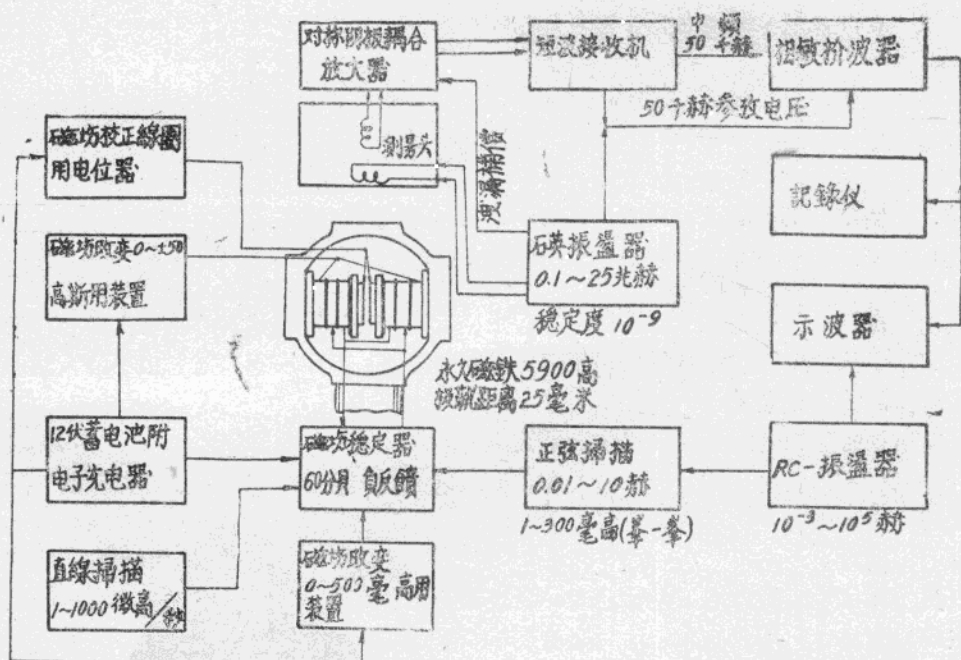


圖11 永久磁鐵核磁共振波譜儀的總方框圖

## II.6 磁鐵

產生強磁場的  $H_0$  場都採用帶鐵心的永久磁鐵或電磁鐵。為了保持很小的磁阻，全部都採用高導磁率的材料。板靴以很小的間距相對放置。為了尽可能均勻，磁極面要有

很大的直徑。尺寸愈大，則外界的干扰作用（例如，由于附近敷設的電綫、參閱圖13）也就愈小。

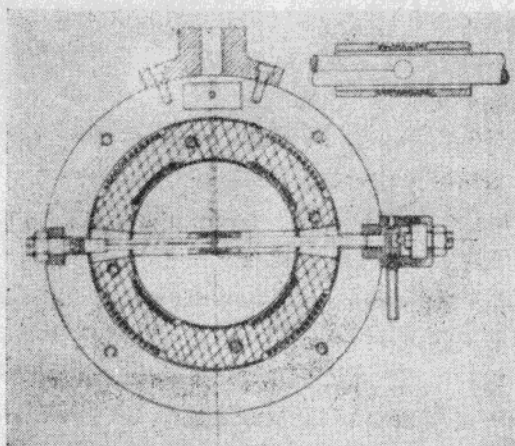


圖12 圖11波譜儀探頭的斷面圖。圖中可看到4個發生器繞圈、小接收繞圈和轉動的試樣（直徑為毫米）。

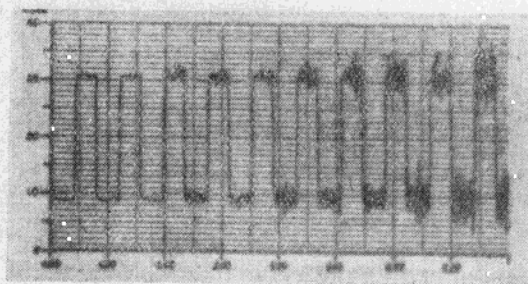


圖13 干扰磁場，由离100米远的电車接触綫产生；時間为04.00至06.40。要达到 $1:10^8$ 的解辨能力，在6000高斯下波动不能超过0.06毫高

永久磁鐵的优点就在于它有很高的時間稳定性。实际所能达到的磁場上限为7000高斯。但是它的主要缺点是，磁場只能固定在某一数值，附加繞圈只能在很小的範圍內变动。儀器的需用量較少。

电磁鐵能达到的磁場强度比永久磁鐵的高很多（达15000高斯）。可是它很难稳定，并且儀器的需用量較多（供电装置、稳定电流的装置、恒溫装置、冷却装置等等）但是因为磁場可变，所以它能与每一个頻率（頻率常需調整）相配，从而可对任意一种核子进行試驗。

虽然在制造磁鐵时用了各种办法，如极面的光学研磨、极靴的正确平行放置、磁軸的正确安置等等，所能达到的均匀度总是不能滿足高解辨能力波譜儀的要求。軸向对称的磁場大都呈現出与磁軸間距的平方关系。利用磁場校正繞圈，所謂填塞圈（Shims），能补偿这一現象，所以現在已能作到空間分布很好的磁場。

为了消除外来的磁場干扰和溫度影响等等（簡称随時間的波动，參閱圖13），需用一电子磁場稳定器（參閱圖11）。此外，恒溫裝置証明是有效的，（實驗室恒溫或磁鐵恒溫）經驗証明，如采用一轉動的試樣，則均匀性还能提高。在垂直于轉动軸的平面內

的不均匀度因此而消除。轉速在 30 和 300 轉/秒之間。

## II.7 其他

探头的結構决定了所需物質的数量。至目前为止，現有的最小数量（能摄得高解辨度的波譜）为 4 毫克。

还有其他的一些方法来观察核磁共振。但这些方法不常采用，因为它們在解釋波譜上困难得多。这些方法倒可以用来测量其他的一些量，如自旋回波可以很方便而很准确地测定弛豫時間。

这里还要简单地提一下順磁共振或电子共振。由于磁矩約大<sup>2000</sup> 倍，所以旋进頻率在一般的磁場下就进入微波的范围。因此，在摄录波譜的技术上有些不同，但是共振的原理显然还是相同的。电子自旋量子数为  $1/2$ 。在一般的分子結構中，电子只是成对地以总自旋为零的形式出現。但是，例如在分子团中它們成单地出現，因而有順磁共振的机会。

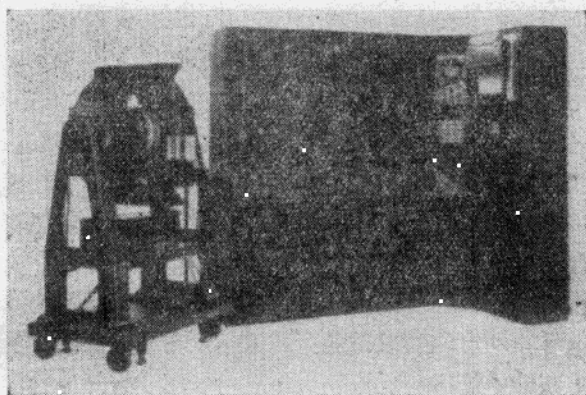


图14 瑞士T. T. 公司的核磁感应波譜仪。左面是永久磁鉄，右面是波譜仪的电子装置部分。

## 参 考 文 献

- 1) F. Bloch. Phys. Rev. 70,460 (1946)
- 2) N. Bloembergen, E. M. Purcell, R.V. Pound, Phys. Rev. 73,679(1948)  
(譯自STZ, 1959 (56), No.33, 661~671)