

112-2 近代物理實驗真空蒸鍍實驗

第四組

右：林軒宇 B10202015 左：趙唯竣 B10202069

Feb. 26 & Mar. 4 & Mar. 11, 2024



1 引言與原理 [1, 2, 3, 4]

1.1 自旋態數量分布

以質子為例，自旋向上的數量 (N_{upper}) 和自旋向下的數量 (N_{lower}) 的比值滿足波茲曼方程式：

$$\frac{N_{lower}}{N_{upper}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1)$$

而根據塞曼效應，在外加磁場指向 $+z$ 軸的情況下，自旋向上和向下的能量， E_{upper} 和 E_{lower} 分別為

$$\begin{aligned} E_{upper} &= -\frac{\gamma h}{4\pi} B_0 \\ E_{lower} &= +\frac{\gamma r}{4\pi} B_0 \end{aligned} \quad (2)$$

其中 \hbar 是普朗克常數， γ 是原子核磁旋比， B_0 是外加磁場大小。而兩自旋態能量差

$$\Delta E = E_{upper} - E_{lower} = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 \quad (3)$$

將式 (3) 帶入式 (1) 可得到

$$\frac{N_{lower}}{N_{upper}} = e^{\gamma h B_0 / 2\pi k T} \quad (4)$$

對於任何溫度 T ，式 (4) 必然大於 1，自旋向上的數量大於自旋向下的數量，因此在達到平衡時淨磁矩和外加磁場同向。

1.2 拉莫爾進動

在量子力學中，原子核的自旋由質子和中子的數量所影響，當質子和中子的數量均為偶數時，原子核總自旋 $I = 0$ ，當質子和中子數總和為奇數時，原子核總自旋為半整數，例如水的自旋 $= \frac{1}{2}$ ，而當質子和中子數量均為奇數時，原子核總自旋為整數。如果我們在原子周圍施加磁場，其哈密頓量可表示為

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \quad (5)$$

假設 $|\psi(0)\rangle$ 為原子的初始波函數，在時間 t 時原子的波函數

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle \quad (6)$$

其中

$$U(t) = e^{-iHt/\hbar} = e^{i\gamma t(\mathbf{S} \cdot \mathbf{B})/\hbar} \quad (7)$$

由於 $e^{-i\theta \cdot \mathbf{S}}$ 是將波函數旋轉 θ 的算符，因此 $U(t)$ 會將波函數旋轉

$$\boldsymbol{\theta}(t) = -\gamma \mathbf{B}t \quad (8)$$

即進動頻率

$$\boldsymbol{\omega} = -\gamma \mathbf{B} \quad (9)$$

1.3 T_1 、 T_2 、 T_2^* 弛豫和 Bloch equation

磁矩和角動量時變量存在以下關係:

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (10)$$

且 $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{L}$ ，對於數個自旋粒子淨磁矩可表示為

$$\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \quad (11)$$

故式 (10) 可表示為

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} \quad (12)$$

即

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma M_y B_0 \hat{\mathbf{x}} = \omega_0 M_y \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma M_x B_0 \hat{\mathbf{y}} = -\omega_0 M_x \\ \frac{dM_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad (13)$$

其中 $\mathbf{B} = B_0 \hat{\mathbf{z}}$ ， $\omega_0 = \gamma B_0$ 。為了增加弛豫項，我們知道磁矩的 z 分量一但受到擾動，其時變率會正比於穩定態磁矩 M_0 和當前磁矩 z 分量 M_z 的差:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{1}{T_1} (M_0 - M_z) \quad (14)$$

對於磁矩 x 、 y 分量，則增加速率為 $1/T_2$ 的衰變:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \omega_0 M_y - \frac{1}{T_2} M_x \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\omega_0 M_y - \frac{1}{T_2} M_y \end{aligned} \quad (15)$$

式 (14) 和式 (15) 的解為

$$\begin{aligned} M_x(t) &= e^{-t/T_2}(M_x(0)\cos\omega_0 t + M_y(0)\sin\omega_0 t) \\ M_y(t) &= e^{-t/T_2}(M_y(0)\cos\omega_0 t - M_x(0)\sin\omega_0 t) \\ M_z(t) &= M_z(0)e^{-t/T_1} + M_0(1 - e^{-t/T_1}) \end{aligned} \quad (16)$$

如果 $M_z(0) = 0$ ，則 M_z 可簡化為

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (17)$$

而磁矩在 $x - y$ 平面的波包大小 $M_{xy}(t)$ 為

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0)e^{-t/T_2} \quad (18)$$

如果外加磁場存在不均勻度，這將導致訊號的流失，而此過程可藉由施加 180° pulse 恢復訊號。訊號可表示為

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0)e^{-t/T_2^*} \quad (19)$$

其中

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + |\gamma\Delta B| \quad (20)$$

$|\Delta B|$ 為線圈兩端磁場差異。以下我們將用自己的方式推導不均勻外場的進動訊號：假設樣品沿 x 軸擺放，如圖 1，長度為 L ，中心磁場為 B_0 ， x 軸磁場梯度為 δB ， y 、 z 軸梯度為 0° 。沿 x 軸樣品單位長度磁矩為 μ 。從式 (18) 的知當外加均勻磁場時，總磁矩 $x - y$ 平面分量為

$$M_{xy}(t) = \mu L e^{-t/T_2} \quad (21)$$

如果外加磁場不均勻，磁場大小為位置的函數

$$B(x) = B_0 + x\delta B \quad (22)$$

如果在時間 $t = 0$ 時，磁矩指向同一方向，那麼在時間 t 時，任意位置的磁矩和位於中心磁矩的夾角為

$$\Delta\theta = (\gamma x \delta B) t \quad (23)$$

由於對稱性，位於 X 和 $-X$ 的磁矩 x 分量相互抵消，因此總磁矩可表示為

$$\begin{aligned} M_{xy}(t) &= \int_{-L/2}^{L/2} dx \mu e^{-t/T_2} \cos |\Delta\theta| \\ &= \mu e^{-t/T_2} \frac{1}{\gamma t \delta B} \int_{-L\gamma t \delta B/2}^{L\gamma t \delta B/2} dy \cos |y| \\ &= \mu e^{-t/T_2} \frac{2 \sin(|\frac{1}{2} L \gamma t \delta B|)}{\gamma t \delta B} \end{aligned} \quad (24)$$

式 (21) 以及式 (24) 示意圖如圖 2

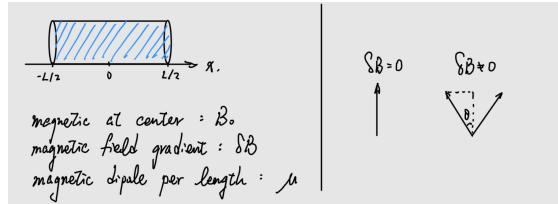


圖 1: 樣品以及磁矩示意圖

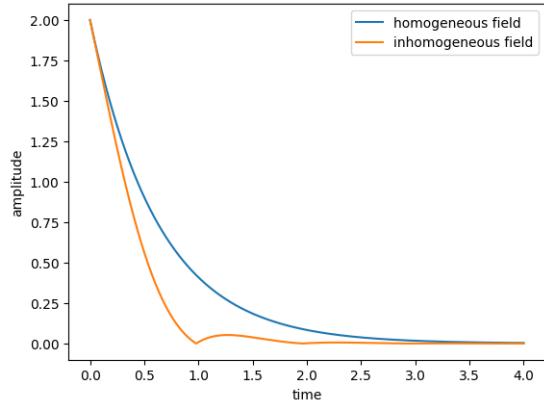


圖 2: 均勻磁場和不均勻磁場進動訊號波包式意圖

1.4 90° pulse 和 180° pulse

存在外加磁場的情況下，旋轉坐標系的波函數可寫成

$$|\psi_r(t)\rangle = e^{-i\omega t S_z/\hbar} |\psi(t)\rangle \quad (25)$$

其中 $|\psi(t)\rangle$ 是慣性坐標系裡的波函數，對其取微分可得

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_r(t)\rangle &= i\hbar(-\frac{i}{\hbar})\omega S_z |\psi_r(t)\rangle + e^{-i\omega t S_z/\hbar} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \\ &= (\omega S_z + e^{-i\omega t S_z/\hbar} H e^{i\omega t S_z/\hbar}) |\psi_r(t)\rangle \end{aligned} \quad (26)$$

由於

$$\begin{aligned} e^{-i\omega t S_z/\hbar} \sigma_x e^{i\omega t S_z/\hbar} &= \sigma_x \cos \omega t + \sigma_y \sin \omega t \\ e^{-i\omega t S_z/\hbar} \sigma_y e^{i\omega t S_z/\hbar} &= -\sigma_x \sin \omega t + \sigma_y \cos \omega t \end{aligned} \quad (27)$$

我們可得知

$$e^{-i\omega t S_z/\hbar} H e^{i\omega t S_z/\hbar} \quad (28)$$

$$= e^{-i\omega t S_z/\hbar} (-\gamma \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) e^{i\omega t S_z/\hbar} \quad (29)$$

$$= -\frac{\gamma \hbar}{2} \{(\sigma_x \cos \omega t + \sigma_y \sin \omega t) B_x + (-\sigma_x \sin \omega t + \sigma_y \cos \omega t) B_y + \sigma_z B_z\} \quad (30)$$

假設磁場為指向 z 軸的地磁和垂直於地磁的線圈產生隨時間變化的磁場所組成

$$\mathbf{B} = B \cos \omega t \mathbf{e}_x + (-B \sin \omega t) \mathbf{e}_y + B_z \mathbf{e}_z \quad (31)$$

將上式帶入式 (30) 可得

$$e^{-i\omega t S_z/\hbar} H e^{i\omega t S_z/\hbar} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{\gamma \hbar}{2} \{(\sigma_x \cos \omega t + \sigma_y \sin \omega t) B \cos \omega t + (-\sigma_x \sin \omega t + \sigma_y \cos \omega t) (-B \sin \omega t) + B_0 \sigma_z\} \\ &\quad (33) \end{aligned}$$

$$= \frac{\gamma \hbar}{2} (B_0 \sigma_z + B \sigma_x) \quad (34)$$

$$= -\gamma B_0 S_z - \gamma B S_x \quad (35)$$

將式 (35) 帶入式 (25)，我們得到

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_r(t)\rangle &= \{\omega S_z - \gamma B_0 S_z - \gamma B S_x\} |\psi_r(t)\rangle \\ &= -\gamma \left\{ (B_0 - \frac{\omega}{\gamma}) S_z + B S_x \right\} |\psi_r(t)\rangle \\ &= -\gamma \mathbf{B}_r \cdot \mathbf{S} |\psi_r(t)\rangle \end{aligned} \quad (36)$$

其中 \mathbf{B}_r 為旋轉坐標系中的磁場

$$\mathbf{B}_r = B\mathbf{e}_r + (B_0 - \frac{\omega}{\gamma})\mathbf{e}_z \quad (37)$$

定義

$$|\psi_r(t)\rangle = U_r(t) |\psi(0)\rangle \quad (38)$$

我們有

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_r(t) &= -\gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_r U_r(t) \\ &= -\gamma |\mathbf{B}_r| \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}} U_r(t) \\ &= -\omega_r \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{S} \end{aligned} \quad (39)$$

其中 $\hat{\mathbf{n}}$ 為磁矩的旋轉軸。 $U_r(t)$ 可表示為

$$\begin{aligned} U_r(t) &= e^{\frac{i}{\hbar} \omega_r t \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{S}} \\ &= \cos \frac{\omega_r t}{2} + i \sin \frac{\omega_r t}{2} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{S} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\omega_r t}{2} + i n_z \sin \frac{\omega_r t}{2} & i n_x \sin \frac{\omega_r t}{2} \\ i n_x \sin \frac{\omega_r t}{2} & \cos \frac{\omega_r t}{2} - i n_z \sin \frac{\omega_r t}{2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (40)$$

因此

$$\begin{aligned} |\psi_r(t)\rangle &= U_r(t) |\psi_r(0)\rangle \\ &= U_r(t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\omega_r t}{2} + i n_z \sin \frac{\omega_r t}{2} \\ i n_x \sin \frac{\omega_r t}{2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\omega_r t}{2} + i \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_r} \sin \frac{\omega_r t}{2} \\ i \frac{\gamma B}{\omega_r} \sin \frac{\omega_r t}{2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (41)$$

上式最後一步我們使用了以下關係式

$$\begin{aligned} n_x &= \frac{(\mathbf{B}_r)_x}{|\mathbf{B}_r|} = \frac{\gamma B}{\gamma |\mathbf{B}_r|} = \frac{\gamma B}{\omega_r} \\ n_z &= \frac{(\mathbf{B}_r)_z}{|\mathbf{B}_r|} = \frac{\gamma(B_0 - \frac{\omega}{\gamma})}{\gamma |\mathbf{B}_r|} = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_r} \end{aligned} \quad (42)$$

因此慣性坐標系波函數可表示為

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= e^{i\omega ts_z/\hbar} |\psi_r(t)\rangle \\ &= \begin{pmatrix} e^{\frac{\omega t}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{\omega t}{2}} \end{pmatrix} |\psi_r(t)\rangle \\ &= \begin{pmatrix} (\cos \frac{\omega_r t}{2} + i \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_r} \sin \frac{\omega_r t}{2}) e^{i\omega t/2} \\ i \frac{\gamma B}{\omega_r} \sin \frac{\omega_r t}{2} e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (43)$$

因磁矩 $\mu = \gamma \mathbf{S}$ ，磁矩在 z 軸的期望值可表示為

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | \mu_z | \psi(t) \rangle &= \frac{\hbar \gamma}{2} \langle \psi(t) | \sigma_z | \psi(t) \rangle \\ &= \frac{\hbar \gamma}{2} \left\{ \left| \cos \frac{\omega_r t}{2} + i \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_r} \sin \frac{\omega_r t}{2} \right|^2 - \left| i \frac{\gamma B}{\omega_r} \sin \frac{\omega_r t}{2} \right|^2 \right\} \\ &= \frac{\hbar \gamma}{2} \left\{ \cos^2 \frac{\omega_r t}{2} + \frac{(\omega_0 - \omega)^2}{\omega_r^2} \sin^2 \frac{\omega_r t}{2} - \frac{\gamma^2 B^2}{\omega_r^2} \sin^2 \frac{\omega_r t}{2} \right\} \\ &= \frac{\hbar \gamma}{2} \left\{ \cos^2 \frac{\omega_r t}{2} + \frac{(\omega_0 - \omega)^2}{\omega_r^2} - \frac{(\omega_0 - \omega)^2}{\omega_r^2} \cos^2 \frac{\omega_r t}{2} - \frac{\gamma^2 B^2}{\omega_r^2} \sin^2 \frac{\omega_r t}{2} \right\} \\ &= \frac{\hbar \gamma}{2} \left\{ \frac{(\omega_0 - \omega)^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B^2} + \frac{\gamma^2 B^2 \cos \omega_r t}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B^2} \right\} \end{aligned} \quad (44)$$

從式 (44) 以及圖 44 我們得知當 $\omega = \omega_0$ 時， $\mathbf{B}_r = B \mathbf{e}_r$ ，旋轉坐標系磁場 \mathbf{B}_r 與 z 軸夾角為 90° ，磁矩在 $y - z$ 平面以頻率 $\omega = \gamma B$ 進動。當對磁矩施加頻率為 ω_0 的磁場時，只要施加時間 τ 滿足

$$\gamma B \tau = \pi/2 \quad (45)$$

我們便稱之為 90° pulse 當 τ 滿足

$$\gamma B \tau = \pi \quad (46)$$

我們便稱之為 180° pulse。

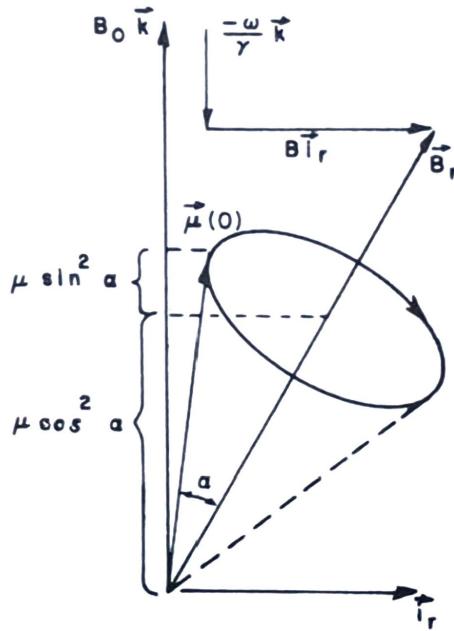


圖 3: 旋轉坐標系中磁矩進動式意圖。

1.5 溫度與進動頻率

溫度對質子進動頻率飄移可透過化學位移效應 (chemical shift effect) 來描述。由於質子和周圍水分子的氧原子存在溫度依賴的氫鍵，因此質子經歷的局部磁場 B_{loc} 會受到溫度影響。局部磁場 B_{loc} 可表示為：

$$B_{loc} \cong B_0(1 - \sigma(T)) \quad (47)$$

當溫度介於 $-15^\circ C$ 到 $100^\circ C$ 時，質子的 $\sigma(T)$ 和溫度呈線性關係

$$\sigma(T) = \alpha T \quad (48)$$

其中 α 為 PRF coefficient。

2 實驗步驟與觀察記錄

2.1 線圈校正

為了將各個線圈調整至對應地磁的各個方向 (主線圈垂直，Helmholtz 線圈平行)，以及判斷是否需要 Helmholtz 線圈來加強地磁已加強欲測信號，我們做了以下步驟：

1. 先利用指針大致確認地磁分別在水平以及垂直方向的角度，並將各個線圈調整至對應的方位，之後利用高斯計配合微磁場量測頭便可以得到線圈附近地磁強度，最後利用式 (9) 帶入質子的 γ 我們可以估算此時的拉莫爾進動頻率，並利用該結果評估是否需要 Helmholtz 線圈來加強訊號。該線圈的電流由中間的電源供應器提供，開啟後再次以高斯計量測線圈磁場並再次估算加強後的進動頻率。
2. 在確認進動頻率後，利用最右方的 function generator 輸出一頻率同於進動頻率之正弦訊號，並將簡易線圈掛上主線圈之門口，利用示波器觀察其訊號，調整其下方的 NMR instrument 面版上 Sample Coil Tuning 以及 BANDPASS AMPLIFIER 的旋鈕使訊號達到最大。
3. 放入樣品水，設定 polarization time 以及電源供應器的電流 (用 constant current) 並按下 Manual start 的方形按鈕此時應當能看到進動的訊號，調整一旁電源供應器旁的儀器面板上的三個旋鈕，分別對應三個方向的磁場 gradient，通過一次只改變一個方向的 gradient 一步一步將進動訊號拉長，大約可拉長至 1.5 到 2 秒左右，之後便可以開始相關的實驗。

2.2 測量去離子水 T_1 和 T_2^*

1. 校正並調整完訊號後，將電流固定約在 3A 以下，之後調整 polarization time，藉由示波器本身的存儲功能將各個 polarization time 下磁矩隨時間變

化以 USB 取出，分析數據即可得到去離子水的 T_1 和 T_2^* 。

- 需注意的是從示波器我們無法看到磁矩增長的過程，其畫面所顯示的圖像為進動訊號在不均勻磁場衰減之過程，這個過程描述了 T_2^* ，而 T_1 則影響了各個 polarization time 所生之圖像起始進動訊號的大小。

2.3 驗證居禮定律

- 在進行校正找出進動訊號後，將 polarization time 固定至 10 秒左右 (依據先前所計算之 T_1 此時磁矩已接近飽和)，之後利用電流供應器調整主線圈電流大小，從 1 A 測量到 2.9 A，每次調整 0.1 A。
- 紀錄不同電流下的進動訊號，並求得初始訊號振幅。依據居禮定律，我們知道磁場與磁矩成正比，又磁場與我們外加的電流亦有正比關係，因此初始的磁矩訊號應當正比於我們所外加的電流，兩者呈斜直線之關係。

2.4 測量 gyromagnetic ratio(磁旋比)

- 類似於居禮定律的驗證利用中間的電源供應器我們可以控制先圈內部的磁場強度，藉由式 (9) 可知 gyromagnetic ratio 乃為磁場與進動頻率之比值，又進動頻率可以藉由對進動訊號做 FFT(快速傅立葉轉換) 得到，利用多個磁場強度即可擬和出 gyromagnetic ratio。

2.5 測量一維 NMR 影像

- 在這項量測中我們將使用一特殊容器裝載去離子水進行相關量測，其為分為七個隔間的圓筒狀容器，利用針筒分別在多個隔間中注入樣品，例如頭尾的隔間，之後調整 x 方向上的 gradient coil 使得線圈內 x 方向 (與圓筒樣本軸同向) 的磁場隨著位置而改變，利用游標尺量測圓柱容器的各個隔間的距離後將樣本放入線圈並觀察其進動訊號。

2. 而利用 EFNMR1-B Student Manual 我們可以查詢到 gradient coil 旋鈕每一格將造成多少磁場變化，利用得到的磁場的梯度以及方才所測得之各隔間間距我們可以得知不同隔間個別受到的磁場，同樣利用式 (9) 便可以推得因位置不同所造成的進動頻率差，透過 FFT 轉換便能呈現因所受磁場不同所造成的頻率偏移。

2.6 spin echo 與去離子水 T_2 的量測

1. 調整 gradient coil 的儀器除了能控制線圈內的磁場梯度之外其面板右方還可控制 spin echo 的輸出，撥動開關來選擇模式，這裡選擇 auto，在下方的旋鈕選擇 delay time 以決定梯度發生反轉的時間。
2. 選定 polarization time 並按下啟動鍵則可見得 spin echo 訊號
3. 利用多個 delay time 的 spin echo 的峰值便可以擬和出去離子水的 T^2

2.7 測量溫度對進動頻率的影響

1. 將塑膠瓶瓶身穿孔，往瓶內注入冰飲用水。
2. 調整儀器參數直到進動訊號最明顯。藉由不斷按主控製版上方的啟動按鍵使線圈磁場對水作功，使水溫緩慢上升，並在每間隔一小段時間將塑膠瓶拿出用熱電偶溫度計測量水溫並記錄進動訊號。
3. 當水溫達到約 $40^\circ C$ 時，我們發現溫度上升速率有逐漸趨緩的趨勢，因此選擇改裝約 $60^\circ C$ 熱水使其逐漸降溫並測量進動訊號以及紀錄水溫。

3 結果與討論

3.1 測量去離子水 T_2^*

為了求得訊號振幅隨時間變化趨勢以計算 T_2^* ，我們的處理方法如下：

1. 將離散的數據點進行快速傅立葉轉換並消除部分雜音
2. 使用 python 將資料做一次和二次微分，取出數值大於零，相鄰兩點一次微分斜率相乘小於零，以及二次微分小於零的資料點，如圖 4
3. 使用 `scipy.optimize.curve_fit` 對取出的數據進行擬合，由於開始測量時的訊號會受到線圈自感而產生振幅遠大於去離子水進動振幅的訊號，我們選擇用一個步階函數來擬合此部分的訊號，因此進行擬合的函數如下

$$y = a\theta(-t + t_0) + y_0 e^{-(t-t_0)/T_2^*} \theta(t - t_0) + c \quad (49)$$

其中 a 為線圈自感產生的訊號平均振幅， t_0 為線圈自感持續時間， y_0 為進動訊號振幅， $\theta(t)$ 為步階函數，定義如下

$$\theta(t) = \begin{cases} 0, & \text{if } t < 0 \\ 1, & \text{if } t \geq 0 \end{cases} \quad (50)$$

而常數 c 則是進動訊號消失後留下未被快速傅立葉轉換消去的雜訊平均振幅。曲線擬合結果如圖 5。

使用以上步驟，我們將極化時間固定為 10 秒，並進行 6 次測量，求得純水 $T_2^* = 0.598(7)$ s

3.2 測量去離子水 T_1

由於樣品極化大小正比於測得進動訊號的初始振幅，我們藉由對不同主線圈極化時間記錄數據，依照節 3.1 步驟 1, 2，接著再用 `scipy.optimize.curve_fit` 對數據點

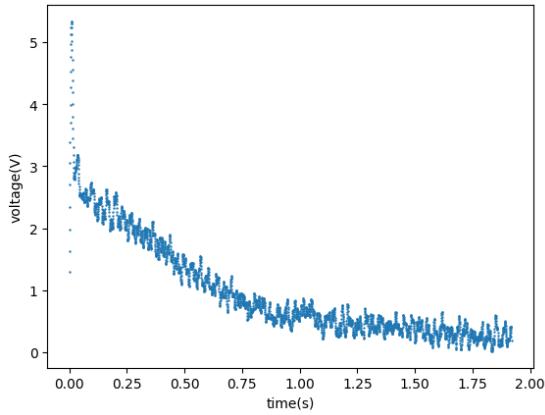


圖 4: 經步驟二處理的數據點，以極化時間 10 秒的數據為例

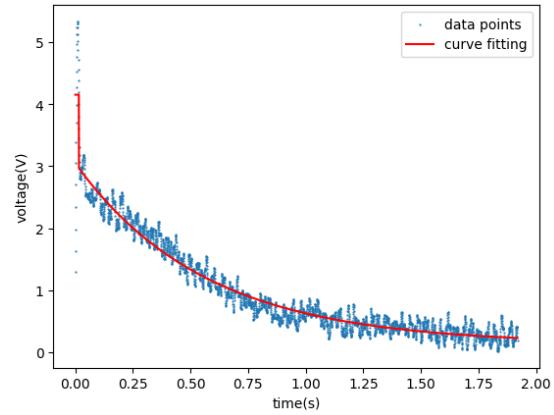


圖 5: 曲線擬合結果，以極化時間 10 秒的數據為例

進行擬合，擬合方程如下

$$y = y_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (51)$$

不同極化時間初始訊號振幅繪圖結果如圖 6。我們求得去離子水 $T_1 = 3.67(25)$ s

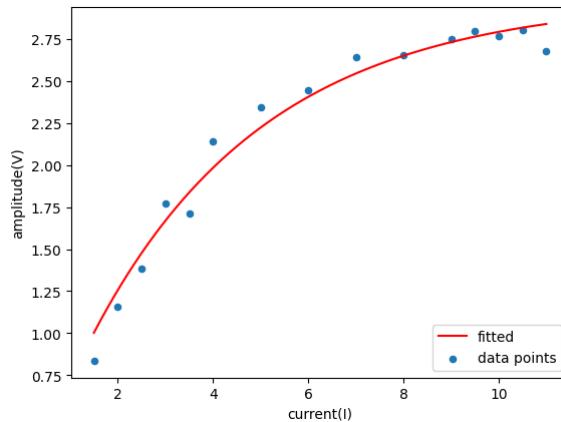


圖 6: 去離子水極化時間與訊號振幅關係圖

3.3 測量去離子水 T_2

我們使用 spin echo 來求得去離子水 T_2 ，本實驗產生 spin echo 的原理見節 1.4，藉由調整磁場梯度反轉的時間點以調整出現 spin echo 峰值的時間點。數據處理方法依照節 3.1 數據處理步驟進行處理，而選擇的擬合函數如下

$$y = a\theta(-t + t_0) + y_0 e^{-(t-t_0)/T_2^*} \theta(t - t_0) + y_1 e^{(t-T_{echo})/b} \theta(-t + T_{echo}) + y_1 e^{-(t-T_{echo})/c} \theta(t - T_{echo}) + d \quad (52)$$

其中 a 為線圈自感產生的訊號平均振幅， t_0 為線圈自感持續時間，極為初始進動訊號振幅出現時間， y_0 為進動訊號振幅， $\theta(t)$ 為步階函數， y_1 為 spin echo 振幅， T_{echo} 為 spin echo 振幅出現時間， b 和 c 的功用類似 T_2^* ，主要提供兩個自由度供電腦擬合，而 d 則是雜訊平均振幅。其中式 (52) 的第 3 和第 4 項代表 spin echo 的訊號，擬合結果如下。

我們接著將求得的振幅 y_0 、 y_1 依照其對應時間 t_0 、 t_1 作圖。再將數據點進行擬合，擬合函數如下

$$y = e^{-t/T_2} \quad (53)$$

最終擬合結果如圖 8。去離子水 T_2 計算結果為 $T_2 = 0.635(31)$ s，數值比測量出的 T_2^* 稍大，符合我們的預期結果。

3.4 驗證居禮定律

根據居禮定律：

$$M_\infty = \frac{n\mu^2}{3kT} B \quad (54)$$

我們可得知達平衡時，磁矩正比於磁場大小，而磁場大小又正比於主線圈輸入電流大小，以及主線圈產生的磁場遠大於地磁，因此淨磁場約等於主線圈磁場，所以可以藉由測量不同輸入電流對應的初始進動訊號振幅以驗證居禮定律。我們根據節 3.2 選擇極化時間為 10 秒使磁矩達到飽和。測量結果如圖 9 我們發現測得振幅和

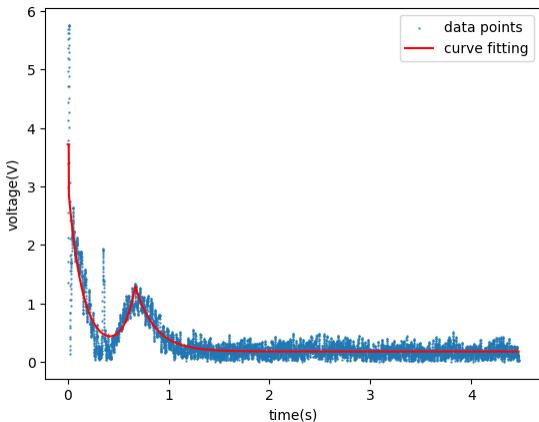


圖 7: spin echo 訊號擬合結果，以 T_{echo} 約 0.7 秒的資料為例

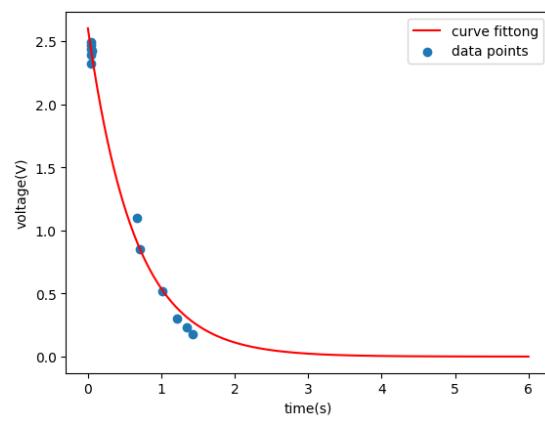


圖 8: 初始振幅和 spin echo 振幅擬合結果

主線圈電流大致呈現性變化，符合我們的預期。值得注意的是，擬合的直線的 y 軸截距不為零，大約為 -0.18 ± 0.073 ，我們推測可能原因為以下兩點：

- 由於實驗器材放置於教室門口，人員進出碰撞到實驗器材導致主線圈並未實際垂直於地磁。根據擬合結果：

$$y = 1.029I - 0.18 \quad (55)$$

我們推測當主線圈電流為 0.175 A 時磁矩為 0，如果誤差全由此原因導致，根據課本主線圈的線圈常數 (coil constant) 為 15 mT/A，推測地磁沿著主線圈軸的分量約為 2.63 G，明顯大於實驗室地磁大小，所以此原因不是造成誤差的主要因素

- 根據居禮定律，磁矩同時反比於樣品溫度，而我們進行實驗從電流 2.91 A 往下測量到 1.01 A，因此低電流的數據會因為線圈對去離子水做功導致溫度上升，使得訊號振幅比預期小。為了驗證推論的合理性，我們對數據進行修正，方法如下：

- 我們假設開始測量時去離子水溫度為 20°C，即 293.15K，以及測量

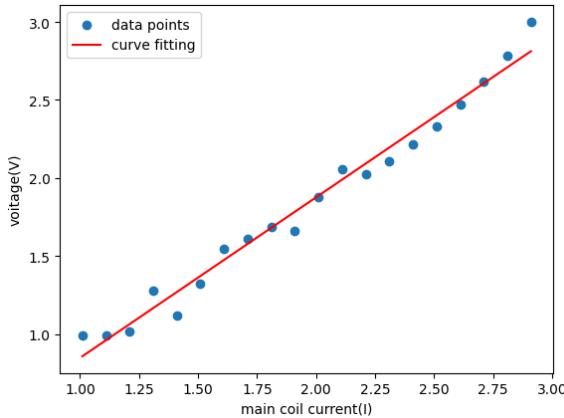


圖 9: 主線圈電流大小和初始進動訊號振幅關係圖

1.01 A 時去離子水溫度為 313.15K，且相鄰的數據點測量時水溫相差 ΔT 都一樣，即 1.05K。

- 將每次測量的結果乘以 $(\text{推測溫度})/(298.15)$ 。以主線圈 2.01 A 的數據為例: 此數據為本實驗測得的第 10 筆數據，測得振幅為 1.88 V，經修正後的振幅為

$$V_{\text{correction}} = 1.88 * \frac{10\Delta T + 293.15}{293.15}$$

$$= 1.94$$

- 利用此步驟將修正後的數據再次進行數據擬合，擬合方程式的 y 軸節距為 -0.06 ± 0.07 ，相比修正前更加接近原點，因此我們推測此溫度的變化是導致誤差的主要原因。

3.5 測量旋磁比

根據式 (9)，我們藉由改變 Helmholtz coils 的電流以改變淨磁場大小，測量不同磁場大小下進動頻率，並推算旋磁比 (gyromagnetic ratio)。測量結果如表 1，曲線擬合結果如圖 10。推算出旋磁比為 $(2.567 \pm 0.003) * 10^8 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ 。

current I	net magnetic field G	frequency Hz
0.14	0.4676(13)	1884.2(2)
0.16	0.4854(15)	1980.2(2)
0.18	0.5032(16)	2041.6(2)
0.20	0.5210(18)	2120.6(2)
0.22	0.5388(19)	2197.2(2)
0.24	0.5566(21)	2287.6(2)
0.26	0.5744(23)	2371.4(2)
0.28	0.5922(25)	2447.8(2)

表 1: 不同淨磁場下測得進動頻率

3.6 一維 NMR 影像訊號

當磁場存在梯度時，兩端的去離子水進動頻率不同，可以藉由快速傅立葉分析找出在頻率空間中的兩個峰值以及其對應之頻率。盛裝去離子水的容器為被分為七個腔室的圓柱，我們用兩種不同注水模式進行實驗：

- 模式一：圓柱前後兩端各一個腔室注滿水，注水兩端間隔 67.12mm
- 模式二：圓柱前後兩端各兩個腔室注滿水，注水兩端間隔 54.12mm

我們可以藉由以下公式推算出兩邊理論進動頻率差異：

$$\Delta f = \gamma \Delta x \alpha / 2\pi \quad (56)$$

其中 Δx 為樣品間隔距離， α 為轉動一圈旋鈕磁場的梯度變化，根據課本，每轉動一圈 gradient coils 的旋鈕，主線圈中心磁場梯度改變 $5 \mu\text{T}/\text{m}$ ，因此本實驗 $\alpha = 5 \mu\text{T}/\text{m}$ 。實驗結果與理論值如下圖 11 和圖 12。從實驗結果我們發現注水兩端

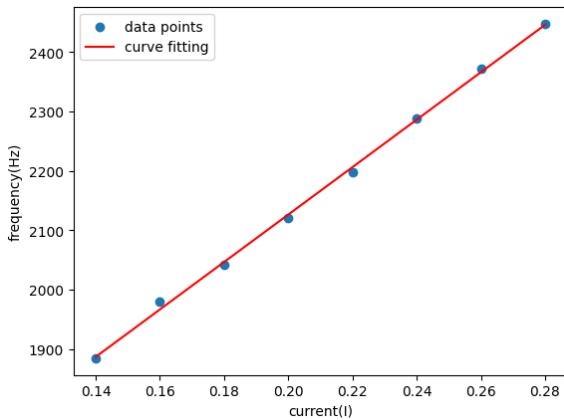


圖 10: 磁場與進動頻率關係圖

進動頻率差異實際值和理論值相符。然而由於模式 2 的測量順序為 gradient coil 旋鈕依序旋轉 0 圈到 2 圈，我們發現其中心頻率隨時間逐漸增加，推測此頻率飄移主因為樣品的溫度變化。為了驗證此想法，我們進行去離子水進動頻率對時間依賴性的實驗，見節 3.7。

3.7 進動頻率對時間依賴性

去離子水進動頻率與溫度關係如圖 13。我們發現在水溫為 13.5°C 到 62.5°C 之間，進動頻率和溫度大致呈線性，符合式 (47) 和式 (48) 的描述，而最高溫和最低溫進動頻率相差約 7Hz ，也證實我們在節 3.6 對中心頻率偏移的推測是合理的。而 α 經計算為 $8.714 * 10^{-6}(\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$ ，與查閱文獻所找到的數值 $10^{-8}(\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$ 差異甚大。

4 回答問題

4.1 問題一 [5, 6, 7]

請找尋並說明 NMR spin flip techniques 於量子電腦的應用

NMR 量子電腦利用分子中原子核的自旋態作為量子位元，相較於一般電腦只能存

儲位元 0 與 1，NMR 量子電腦能利用外加磁場控制其內部基本粒子例如質子等之自旋態的方向，利用位元中不同自旋方向的疊加，量子電腦的位元能呈現更多的樣態。若欲改變自旋態的方向除了外部磁場外，還需給予大小恰等於兩自旋態能差之能量，該能差的大小與粒子的拉莫爾頻率亦即外加磁場大小相關，其關係式如下：

$$\Delta E = |\hbar\omega| = |\hbar\gamma B| \quad (57)$$

而這種利用外加能量與磁場轉換自旋態的過程即所謂 NMR spin flip，利用這種方法控制自旋態即可達到上述的效果使得量子電腦相較傳統電腦更具優勢。

4.2 問題二 [5]

請找尋並說明 spin echo 目前於業界的作用

spin echo 其中一個著名的應用為 MRI(核磁共振影像)，常用於醫學等領域，該儀器主要分為磁鐵、射頻系統和圖像轉換系統，首先藉由外部的主要線圈提供強磁場，使受試物中分子如氫的磁矩與磁場產生共振，射頻系統打入大小符合其進動頻率的訊號，使內部的磁矩排列發生改變產生進動訊號，由於不同的組織所傳回的訊號並不相同，利用圖像的轉換系統即可了解各部分的形狀以及深度，並使圖像產生對比。而依據型號的不同施加外加磁場的主線圈也可以是接收傳回訊號的感應線圈，此點與本次實驗的器材類似。

另外，除了主線圈，核磁共振影像儀還會配有磁場梯度線圈，可用於控制內部磁場的梯度，經由前面的討論我們知道質子在不同的磁場下騎進動頻率將會不同，利用這點若以梯度線圈調整線圈內部的磁場，則儀器內的磁場將不再均勻，意即可利用打入訊號頻率上的差異「激發」不同區域的共振，進而達到斷層掃描的效果，這也是 MRI 能呈現 3D 影像的原因。

4.3 問題三

請解釋質子的 g factor 為何與電子的不同

g factor 為一用以描述粒子磁矩和角動量且無單位之數值，電子與質子各自之描述式如下，

電子：

$$\boldsymbol{\mu}_e = g_e \frac{\mu_B}{\hbar} \boldsymbol{S} = \gamma_e \boldsymbol{S} \quad (58)$$

其中 $\boldsymbol{\mu}_e$ 為源於電子自旋的磁矩， g_e 為電子的 g factor， $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ ， Γ_e 為電子的 gyromagnetic ratio， \boldsymbol{S} 為電子的自旋角動量

質子：

$$\boldsymbol{\mu}_p = g_p \frac{\mu_N}{\hbar} \boldsymbol{S} = \gamma_p \boldsymbol{S} \quad (59)$$

其中 $\boldsymbol{\mu}_p$ 為源於質子自旋的磁矩， g_p 為質子的 g factor， $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ ， Γ_p 為質子的 gyromagnetic ratio， \boldsymbol{S} 為質子的自旋角動量。

藉由上述關係式可以發現粒子的 g factor 與其 gyromagnetic ratio 和質量相關，電子與質子的 g factor 分別大約為 -2.002 與 5.586，負號代表磁矩與自旋角動量方向相反，而造成兩者 g factor 的差距可歸咎於質子並非單一的基本粒子，其由三個夸克所組成。

4.4 問題四 [8, 9]

What does the classical theory predict for the neutron's gyromagnetic ratio, and for its magnetic moment? Look up those values too.

從古典的角度來看，若將基本粒子視為一質量為 m ，半徑為 r 的線圈，且有電荷在上方移動，則其上的電流可以表示為：

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{qv}{2\pi r} \quad (60)$$

而磁矩 (假設線圈面朝 z 方向) 可以表示為：

$$\boldsymbol{\mu} = IA = \frac{qv}{2\pi r} \pi r^2 \hat{z} \quad (61)$$

角動量則為 (以下 $I_i n$ 為 momentum inertia)：

$$\boldsymbol{L} = I_i n \boldsymbol{\omega} = rmv \hat{z} \quad (62)$$

最後，利用下式即可得到 gyromagnetic ratio

$$\gamma = \frac{|\boldsymbol{\mu}|}{|\mathbf{L}|} = \frac{q}{2m} \quad (63)$$

從此結果來看，則中子的 gyromagnetic ratio 和 magnetic moment 由於其電中性，兩這數值應當皆為零，但實際值個別為 $1.832 * 10^{-8} \text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$ 以及 $-1.93\mu_N$ ，其中 μ_N 為 $\frac{e\hbar}{2m_e}$ 適用於計算磁矩的單位。造成這種差異的原因在於中子並非基本粒子，而是由夸克所組成，所以其自旋仍會使之產生磁矩，進而使 gyromagnetic ratio 與古典的預測不同。

4.5 問題五 [10]

假設能將儀器移至戶外空曠地，請說說利用本實驗儀器得出地磁的方法。

若假設所謂空曠的戶外代表周遭沒有任何會影響地磁的因素，則可以配合測量磁場的指針與 helmholtz coil 來測量地磁。

首先，利用指針確認地磁的水平方向，之後再次利用指針測量地磁的垂直傾角並計作 θ 。擺放 helmholtz coil 使其產生磁場之方向垂直於方才所測得水平地磁並將指針至於 coil 內並使其指針指向北方。開啟電流，使線圈內部產生磁場，觀察指針之角度，由於 helmholtz coil 的內部磁場強度約為：

$$B_{helm} = \frac{8\mu_0 NI}{\sqrt{125}R} \quad (64)$$

其中圈數 N ，電流 I 以及圈半徑 R 皆為已知，則線圈內部之磁場同為已知，而利用三角關係便能得到水平地磁 B_H 與線圈磁場強度的比例關係，即

$$B_H = \frac{B_{helm}}{\tan \phi} \quad (65)$$

其中 ϕ 為指針由北方的偏轉角度，最後用先前所得知地磁垂直傾角 θ 即可得到地磁 B_E ：

$$|B_E| = \frac{B_H}{\cos \theta} \quad (66)$$

4.6 問題六

為何 T_2 訊號不是指數衰減，請探討之。

由於本實驗製造 spin echo 的方法不是使用 180° pulse，而是對磁場施加一個梯度 δB_{echo} ，直到預設時間 τ ，接著再施加梯度 $-\delta B_{echo}$ ，因此儀器校準後殘餘的梯度對實驗檢果會有影響。我們假設在校準儀器後磁場仍存在梯度 δB ，因此開始實驗後磁場 $B(x)$ 可表示為

$$B(t) = \begin{cases} B_0 + x(\delta B + \delta_{echo}), & \text{if } t < \tau \\ B_0 + x(\delta B - \delta_{echo}), & \text{if } t > \tau \end{cases} \quad (67)$$

與節 1.3 推導不均勻場的進動訊號的策略相同，假設樣品沿 x 軸單位長度的磁矩大小為 μ ，在 dx 長度內的磁矩 $d\mu(t)$ 可表示為

$$d\mu(t) = \begin{cases} \mu e^{-t/T_2} \cos(\gamma x(\delta B + \delta B_{echo})t) & \text{if } t < \tau \\ \mu e^{-\tau/T_2} \cos(\gamma x(\delta B + \delta B_{echo})\tau) e^{-(t-\tau)/T_2} \cos(\gamma x(\delta B + \delta B_{echo})(t-\tau)) & \text{if } t > \tau \end{cases} \quad (68)$$

其中我們已經使用對稱性將磁矩沿 x 軸的分量消去。將磁矩 $d\mu(t)$ 沿長度積分並取絕對值，求得總磁矩 $\mu(t)$

$$\mu(t) = \begin{cases} \left| \frac{2\mu e^{-t/T_2} \sin(\delta B + \delta B_{echo}) L \gamma t / 2}{(\delta B + \delta B_{echo}) \gamma t} \right| & \text{if } t < \tau \\ \left| \mu e^{-t/T_2} \left\{ \frac{\sin(\frac{1}{2} L \gamma (-\delta B t + \delta B_{echo} t + 2\delta B \tau)}{(-\delta B t + \delta B_{echo} t + 2\delta B \tau)} + \frac{\sin(\frac{1}{2} L \gamma (\delta B t - \delta B_{echo} t + 2\delta B_{echo} \tau)}{(\delta B t - \delta B_{echo} t + 2\delta B_{echo} \tau)} \right\} / \gamma \right| & \text{if } t > \tau \end{cases} \quad (69)$$

其中 L 為樣品長度。圖 14 展示在均勻磁場的 T_2 曲線以及根據式 (69) 所得到的 spin echo 波包，可以發現中間的 spin echo 波包最高處和指數衰減曲線重合，然而其他的波包明顯未重合。因此 T_2 弛豫曲線在不均勻場的況下不是指數衰減，此外，均勻場波包最大值出現 2τ ，而根據圖 15，非均勻場的則是比 2τ 更晚出現。

5 結論

本實驗進行了各種對於去離子水 NMR 實驗的測量，我們使用透過調整極化時間以及 180° pulse 產生的時間測量出 T_1 、 T_2 、 T_2^* ，並符合我們的期待，也透過改變補償電流改變磁場大小計算出質子磁旋比以及透過改變極化電流大小驗證居禮定律。在繪製一維 NMR 影像訊號時，我們發現中心頻率偏移可能和樣品溫度有關，因此我們進行樣品溫度對進動頻率之影響進行量測並且成功解釋中心頻率偏移的主因。

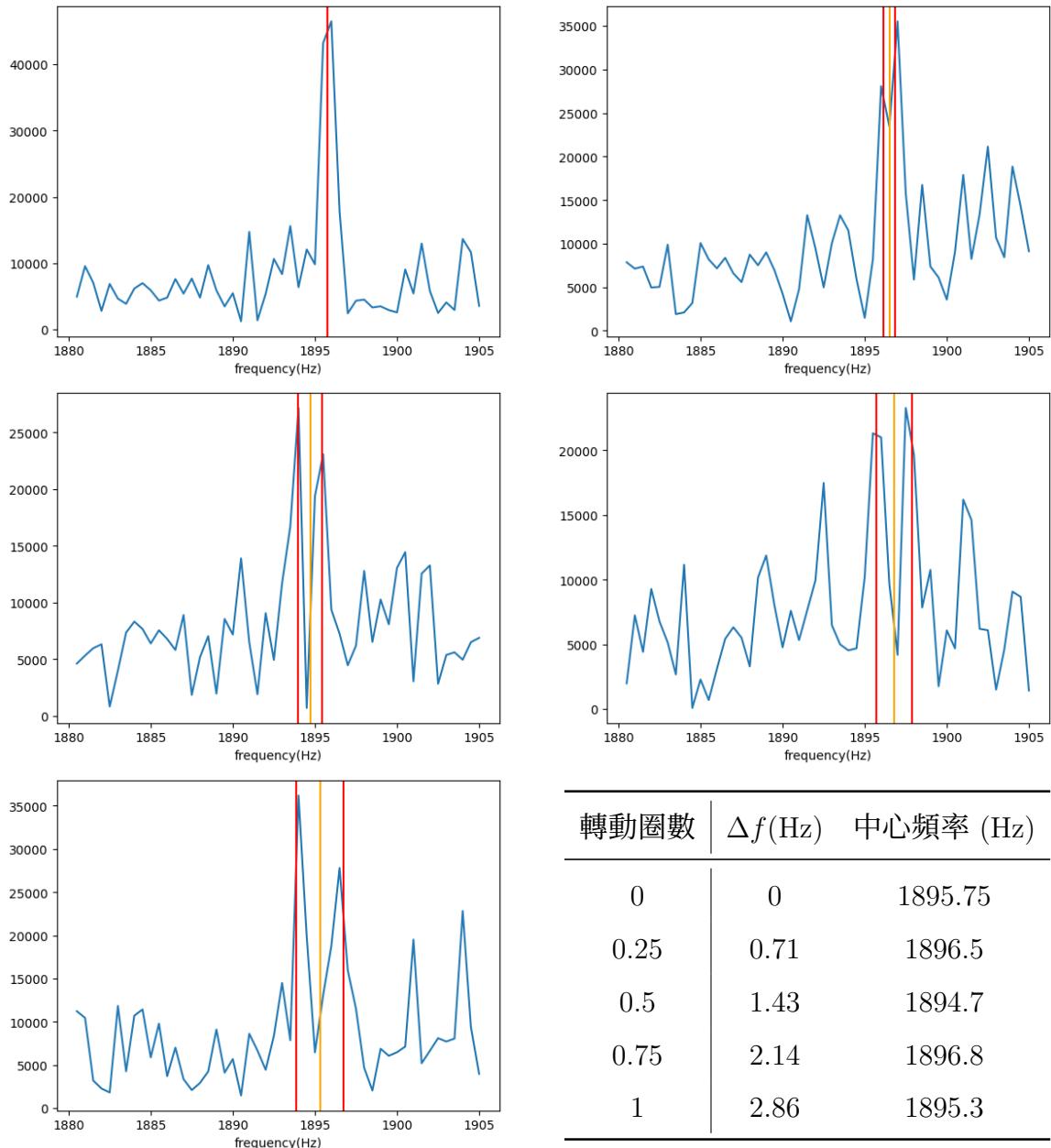


圖 11: 模式 1 所測得進動頻率。從左到右，從上到下依序為 gradient coil 旋轉 0、0.25、0.5、0.75、1 圈，圖中鉛直線為中心頻率以及左右兩條理論偏移頻率。

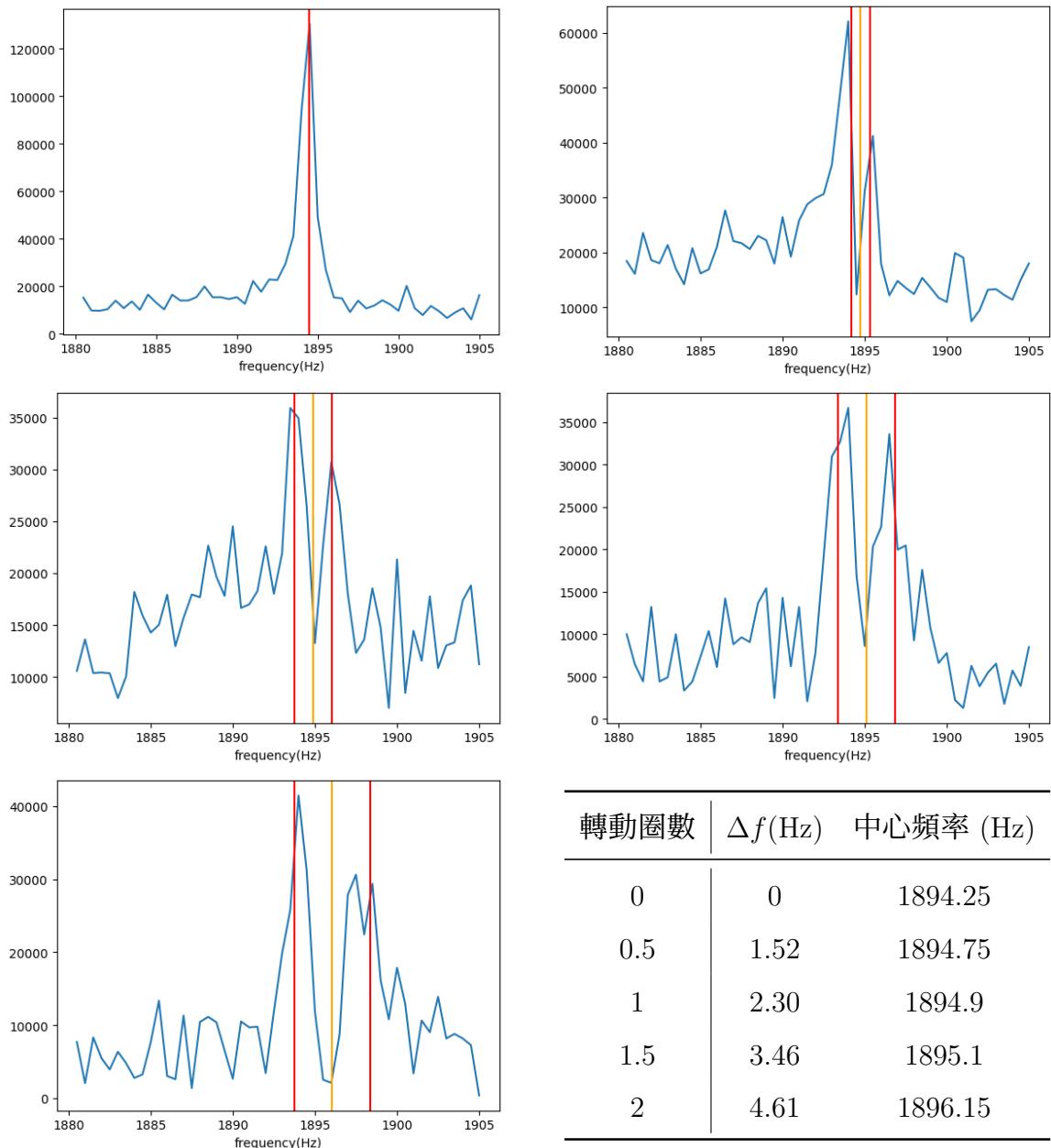


圖 12: 模式 2 所測得進動頻率。從左到右，從上到下依序為 gradient coil 旋轉 0、0.5、1、1.5、2 圈，圖中鉛直線為中心頻率以及左右兩條理論偏移頻率。

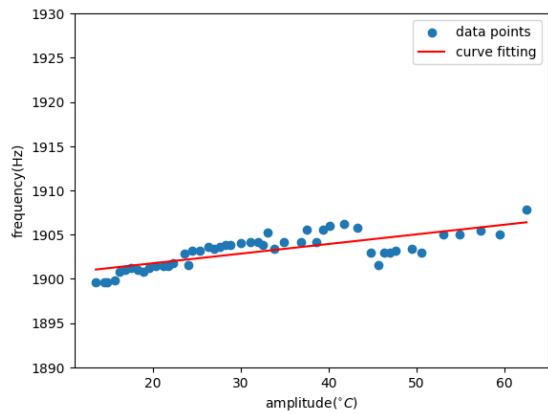


圖 13: 去離子水進動頻率與溫度關係圖

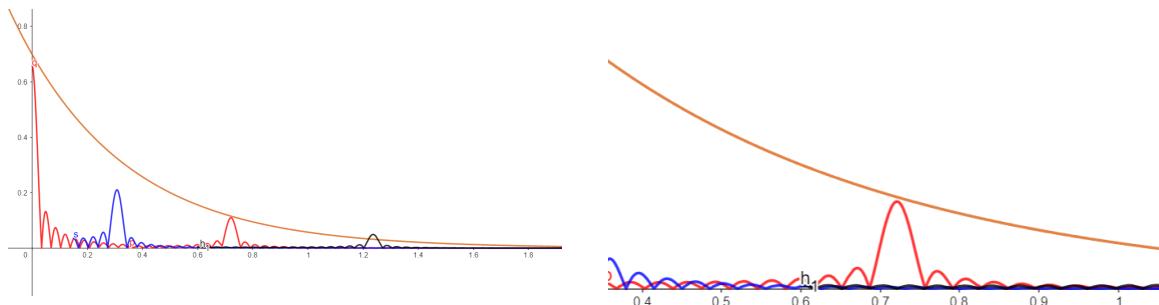


圖 14: 均勻場的 T_2 弛豫曲線和不均勻場的 spin echo 波包。從左到右三個波包的梯度反轉時間 τ 依序為 0.15、0.35、0.6

圖 15: 非均勻場磁場梯度反轉時間 $\tau = 0.35$ 的 spin echo 波包

References

- [1] R.Shankar. *Principles of Quantum Mechanics*. Plenum Publishers, 1994.
- [2] TR Nelson and SM Tung. Temperature dependence of proton relaxation times in vitro. *Magnetic resonance imaging*, 5(3):189–199, 1987.
- [3] Paul A Bottomley, CJ Hardy, RE Argersinger, and G Allen-Moore. A review of ¹H nuclear magnetic resonance relaxation in pathology: are t₁ and t₂ diagnostic? *Medical physics*, 14(1):1–37, 1987.
- [4] RE Hendrick, TR Nelson, and William R Hendee. Optimizing tissue contrast in magnetic resonance imaging. *Magnetic Resonance Imaging*, 2(3):193–204, 1984.
- [5] Quantum computing: Flipping spins, 2010.
- [6] Nuclear magnetic resonance quantum computer, 2023.
- [7] Zhigang Zhang, Goong Chen, Zijian Diao, and Philip R. Hemmer. *NMR Quantum Computing*, pages 465–520. Springer US, Boston, MA, 2009.
- [8] g-factor (physics).
- [9] G-factor, 2024.
- [10] KC YANG. High frequency helmholtz coils generate magnetic fields, 2016.