

# 核磁共振现象的观测及应用

杨佳宇\*

北京大学物理学院 学号：1800011409

2020 年 11 月 12 日

本实验使用了扫场方法, 对掺有 $\text{FeCl}_3$  的水、聚四氟乙烯、纯水三种样品的核磁共振现象进行了观察. 观察掺有 $\text{FeCl}_3$  的水的共振信号变化情况, 并总结各参量对共振信号的影响, 同时利用测量得到的共振频率对恒定磁场进行标定. 通过对聚四氟乙烯共振信号的分析测量得到氟核的 g 因子和横向弛豫时间. 通过对纯水的共振信号的观测与对比讨论了顺磁离子对共振信号的影响. 通过对三种样品核磁共振现象的观测, 进一步加深了对核磁共振的理解, 加深了对核磁共振的应用的认识.

**关键词:** 核磁共振 g 因子 尾波 弛豫时间

---

\*1800011409@pku.edu.cn; Tel: (+86) 180 9268 9592

# 1 引言

当磁矩不为零的微观粒子处于外磁场中时, 空间取向量子化的磁矩与外磁场的相互作用能也是量子化的, 形成能级的塞曼分裂. 此时再在垂直于原磁场方向施加一个频率合适的交变电磁场, 可以使得粒子在塞曼能级之间进行跃迁. 这就是磁共振.

1924 年, W. Pauli 提出了核磁矩和核自旋的概念, 这些概念的提出将有助于人们对元素光谱精细结构的研究, 但是受到当时光学仪器自身分辨本领的限制, 人们一直无法实现对核磁矩的精确测量.

1938 年, I. I. Rabi 利用原子束和不均匀磁场研究原子核磁矩时, 观察到了核磁共振现象, 并改进了分子束实验, 提出了精确测量核磁矩的方法. Rabi 也因为他对核磁共振的研究而获得 1944 年的诺贝尔物理学奖.

1946 年, 美国 Harvard 大学的 E. M. Purcell 等人和 Stanford 大学的 F. Bloch 等人同时独立提出了近代磁共振技术的设计. 他们所提出的技术基于简单的实验设备和实验方法, 提高了核磁矩的测量精度. 他们各自所用的方法成为现代核磁共振技术的基础, 他们也因此分获 1953 年的诺贝尔物理学奖.<sup>[4]</sup>

磁共振技术在科学的研究和实际应用中有着重要的作用. 在核物理方面, 利用核磁共振技术测量各种核磁矩的大小, 可以得到有关核结构的许多信息. 除此之外, 磁共振技术也已广泛应用于化学、生物、医学等领域.

本实验通过对水中氢核的核磁共振信号的观测, 来探究各实验条件和参数对磁共振信号的影响, 并利用磁共振信号实现对磁场的校准. 此外, 还通过对聚四氟乙烯中氟核的磁共振信号的观测, 利用校准过的磁场来测量氟核的  $g$  因子和横向弛豫时间  $T_2$ . 同时, 本实验分别观测了  $\text{H}_2\text{O}(\text{FeCl}_3)$  和纯  $\text{H}_2\text{O}$  中氢核的磁共振信号, 对其共振信号的差异进行对比分析.

# 2 理论

## 2.1 核磁共振的量子理论

原子核的核自旋角动量用自旋量子数  $I$  来表征:

$$P = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (1)$$

当核自旋不为 0 时, 自旋角动量不为 0, 原子核会具有核磁矩:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{P} \quad (2)$$

上式中  $\gamma$  为原子核的旋磁比, 对于不同的原子核, 为一个不同的常量. 另外, 我们还可以引入  $g$  因子, 其与  $\gamma$  在表征原子核磁矩方面是等效的.

$$g = \frac{\mu/\mu_N}{P/\hbar} = \frac{\gamma}{\mu_N/\hbar} \quad (3)$$

(3)式中的  $\mu_N$  为核磁子, 为衡量核磁矩的单位.

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.0493 \times 10^{-27} \text{ J/T}$$

原子核的自旋角动量的空间取向是量子化的, 因此结合层(2)式, 原子核的磁矩的空间取向也是量子化的. 其  $z$  分量由磁量子数  $m$  表征:

$$\mu_z = \gamma m \hbar, \quad m = I, I-1, \dots, -I+1, -I \quad (4)$$

当原子核处在沿  $z$  方向的恒定磁场中时, 量子化的核磁矩和外磁场的相互作用能也是量子化的, 造成能级的塞曼分裂:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B = -m\gamma\hbar B \quad (5)$$

相邻塞曼能级之间的能量差为

$$\Delta E = \gamma\hbar B \quad (6)$$

在与恒定磁场  $\vec{B}$  垂直的平面上加上一个射频场, 射频场频率达到共振频率时会发生共振跃迁, 由共振跃迁的选择定则可以得知:  $\Delta m = \pm 1$ , 跃迁只能发生在相邻的塞曼能级之间. 共振频率满足:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B = \frac{g\mu_N B}{h} \quad (7)$$

## 2.2 塞曼能级粒子数差的估计

当原子核发生共振跃迁时, 只有塞曼能级中下能级粒子数和上能级的粒子数存在差异时, 我们才能够通过原子核与射频场之间的能量交换观察到磁共振现象.

在系统处于热平衡时, 粒子数遵从玻尔兹曼分布. 一般情形下,  $\Delta E \ll k_B T$ , 因此相邻塞曼能级粒子数差值  $n_0$  满足:

$$n_0 \approx \frac{\gamma\hbar B}{2k_B T} N \quad (8)$$

下能级的粒子数略高于上能级, 正是因此, 我们才能在磁共振时观察到系统对射频场能

量的吸收.

## 2.3 核磁共振的经典理论

在经典图像下,微观粒子的磁矩在外磁场中受力,该力矩改变了粒子的角动量,从而改变了粒子的磁矩.根据角动量定理,结合(2),可以得到磁矩的运动方程:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (9)$$

当磁矩处在恒定外磁场中时,会绕着外磁场方向发生拉莫进动,进动角速度为  $\omega_0 = |\gamma B|$ ,又称为拉莫频率.

宏观上,我们使用磁化强度矢量  $\mathbf{M}$  来处理粒子的磁矩.

$$\mathbf{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$$

其中求和包括单位体积内的所有磁矩.因此,结合(9)式,可以得到:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} \quad (10)$$

即在外磁场中宏观矢量  $\mathbf{M}$  也在绕磁场以拉莫频率进动.

当系统在沿  $z$  方向的恒定外磁场中达到热平衡时,磁化强度矢量  $\mathbf{M}$  只有  $z$  方向的分量  $M_0$ ,即  $\mathbf{M} = M_0 \hat{\mathbf{z}}$ .根据玻尔兹曼分布,结合(8)式,我们有:

$$M_0 = n_0 \mu \approx \frac{N \gamma \hbar B_0 \mu}{2k_B T} \quad (11)$$

在系统达到热平衡的过程中, $\mathbf{M}$  的  $x, y$  分量逐渐达到 0,  $z$  分量逐渐达到  $M_0$ .根据系统恢复热平衡的快慢,可以定义纵向弛豫时间  $T_1$  和横向弛豫时间  $T_2$ .

$T_1$  表征  $M_z$  恢复平衡值  $M_0$  的快慢,其大小取决于自选系统与晶格的相互作用,称为自旋-晶格弛豫,弛豫过程中自旋系统与晶格交换能量,两能级粒子数差趋于热平衡数值.

$T_2$  表征  $M_x$  和  $M_y$  恢复平衡值 0 的快慢,大小与自旋和晶格相互作用、自旋系统中自旋与自旋之间的相互作用有关.后者称为自旋-自旋弛豫,不改变上下能级粒子数和系统总能量,只是使得拉莫进动的相位趋于均匀分布.

当我们同时考虑外磁场和系统自身的弛豫作用时,可以将(10)式改写为布洛赫方程式:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{1}{T_2} (M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j}) - \frac{1}{T_1} (M_z - M_0) \mathbf{k} \quad (12)$$

当外加磁场包括沿  $z$  方向的恒定磁场  $\mathbf{B}_0$  和在  $x - y$  平面内的圆偏振射频磁场  $B_x = B_1 \cos \omega t, B_y = -B_1 \sin \omega t$  时, 代入布洛赫方程, 可以计算得到:

$$v = \frac{-\gamma B_1 M_0 T_2}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (13)$$

上式中  $v$  为  $x - y$  平面内磁化强度矢量与旋转磁场总保持  $90^\circ$  的分量, 其与  $B_1$  的比值相当于动态复数磁化率的虚部, 因此  $v$  随  $(\omega_0 - \omega)$  的关系曲线被称为吸收信号. 吸收信号如图1所示.

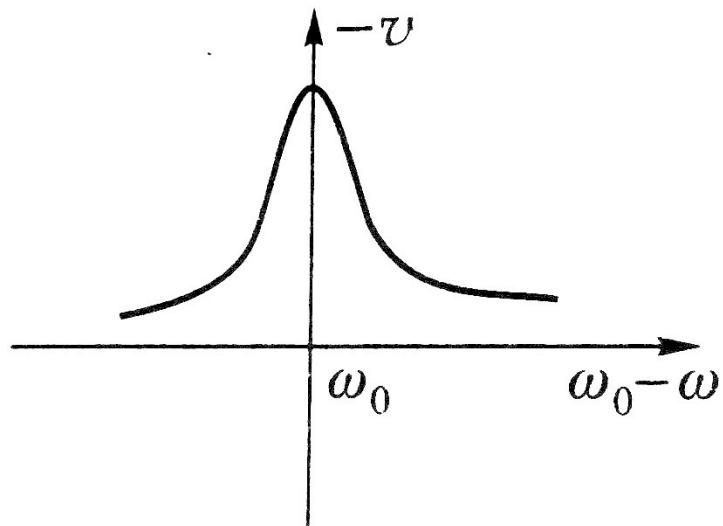


图 1. 核磁共振中的吸收信号<sup>[1]</sup>

当外加磁场  $\mathbf{B}_1$  的频率  $\omega$  与  $\mathbf{M}$  在  $B_0$  中的进动频率  $\omega_0$  时, 吸收信号达到峰值, 出现共振吸收.

### 3 实验

#### 3.1 装置介绍

本实验采用 NM-3 型核磁共振实验仪. 实验装置方框图如图 2 所示.

实验中的恒定磁场由永久磁铁产生, 而交变的射频场由射频振荡器的振荡线圈产生. 边限振荡器除了产生射频场之外, 也同时用于吸收信号的接收. 220 V/6 V 变压器可以提供一个幅度在  $0 \sim 10^{-3}$  T 范围之内连续可调的 50 周正弦交变磁场. 扫场交变周期应足够大以保证始终可以观察到稳定平衡的稳态共振吸收信号.

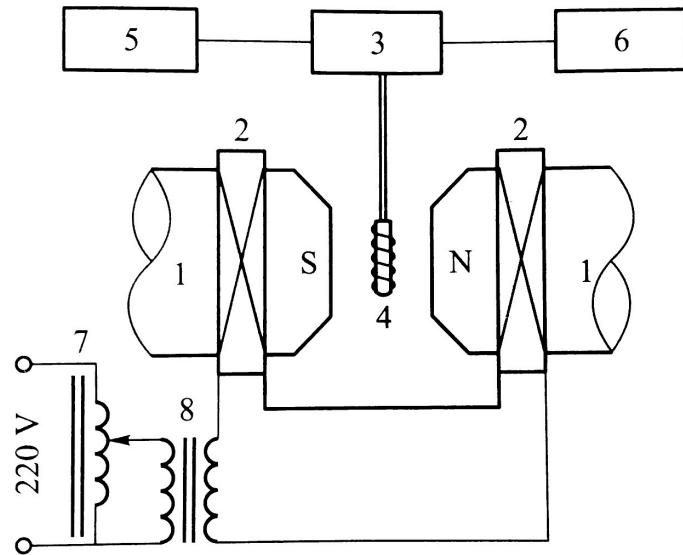


图 2. NM-3 型核磁共振实验方框图<sup>[1]</sup>

1—永久磁铁; 2—扫场线圈; 3—电路盒; 4—样品和振荡线圈; 5—数字频率计;  
6—示波器; 7—可调变压器; 8—220 V / 6 V 变压器

### 3.2 实验方法和条件

本实验所采用的为扫场方法, 固定射频场的频率, 使得磁场  $B_0$  连续变化通过共振区域, 得到共振吸收强度与  $(\omega - \omega_0)$  之间的关系.

首先对  $\text{H}_2\text{O}(\text{FeCl}_3)$  样品进行测量, 通过示波器观察其共振信号, 示波器的扫描速度为 5 ms. 观察到共振信号后, 并在可调变压器输出电压 100 V 时改变电路盒的位置, 并将电路盒固定在共振信号最强时对应的位置. 再同时调节频率和射频场幅度, 使得共振信号达到最大.

逐渐降低可调变压器的输出电压, 并始终通过频率调节使共振信号在示波器中均匀分布, 并且共振吸收峰的间隔均恰好为 10 ms. 变压器输出电压降得越低, 最终得到共振频率就越精确. 利用这一共振频率, 结合 25 °C 时球形水样品中质子的回旋频率:

$$\gamma/2\pi = 42.576388 \pm 0.0000018 \text{ MHz/T}$$

可以对恒定磁场进行标定.

随后随聚四氟乙烯样品进行同样的测量与观察, 得到共振频率后, 结合标定好的静磁场可以计算得到氟核的 g 因子.

同时, 结合(13)可以分析得到, 在射频场  $B_1$  不强且弛豫时间较短时, 吸收曲线的半高全宽为:

$$\Delta\omega = \frac{2}{T_2} \quad (14)$$

根据上式, 通过对吸收曲线半高宽的测量得到氟核的横向弛豫时间  $T_2$ .

最后, 对纯H<sub>2</sub>O 的共振信号进行调节和观测, 并与掺有FeCl<sub>3</sub> 的溶液中的质子共振信号进行比较, 并结合具体情况加以分析.

## 4 结果与讨论

### 4.1 H<sub>2</sub>O(FeCl<sub>3</sub>) 样品的观测

#### 4.1.1 共振信号的变化情况分析

H<sub>2</sub>O(FeCl<sub>3</sub>) 样品共振信号如图3所示.

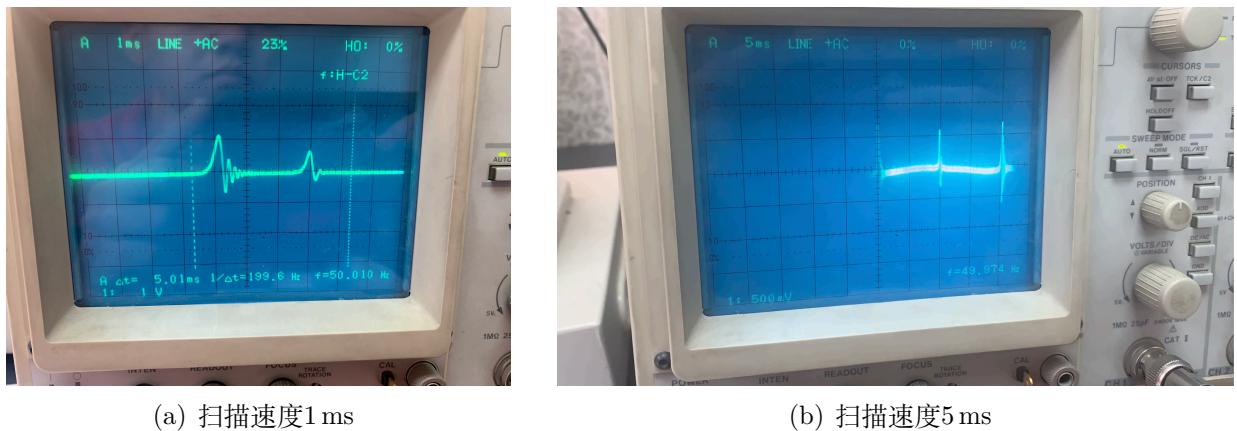


图 3. H<sub>2</sub>O(FeCl<sub>3</sub>) 样品共振信号波形图

从图3(a)中可以看出, 水中质子的共振信号含有尾波, 这是因为对于质子, 其弛豫时间相对较长, 当扫场速度较快的时候无法保证  $\omega_0$  取各值时系统都能达到平衡, 因此可以观察到不稳定的瞬时现象.

在输出电压为100 V的时候, 左右移动电路盒, 会观察到在接近某个位置时, 信号强度增强, 信号中尾波振荡次数增多. 远离该位置时则恰恰相反, 共振信号的位置没有明显变化. 经过观察与测量, 信号最强、尾波振荡次数最多时, 电路盒右侧边界位于标尺中  $x_0 = 2.64$  cm. 出现这一现象是因为外场越均匀质子的等效横向弛豫时间越大:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{2}\gamma\Delta B$$

而等效横向弛豫时间的增大使得尾波中可以观察到的拍频次数提高. 根据(13)式, 共振时有:

$$-v_m = \frac{M_0}{\frac{1}{\gamma B_1 T_2} + \gamma B_1 T_1} \quad (15)$$

可见等效横向弛豫时间的增大可以提高共振信号强度.

同时调节射频场的幅度和频率, 可以观察到在幅度旋钮调至  $A = 4.76$  格附近共振峰最强, 其幅度无论再增大或者减小, 共振信号强度都会减小, 共振信号的位置和波形没有明显变化. 其原因可以由(15)式看出, 当且仅当  $B_1 = \frac{1}{\gamma\sqrt{T_1T_2}}$  时,  $|v_m|$  取最大值.

改变扫场幅度以及改变射频场频率对共振信号的影响是类似的. 利用图3(b)辅助描述, 人为规定图3(b)中的三个共振信号由左到右依次为 A,B,C, 以便于对其变化的描述.

当增大扫场幅度或减小射频场频率时, 图3(b)中的 A 与 B 远离, B 与 C 靠近. 继续增大扫场幅度或减小射频场频率, C 与 B 合并为 1 个信号, 再继续则共振信号消失. 当减小扫场幅度或增大射频场频率时, 图3(b)中的 A 与 B 靠近, B 与 C 远离. 继续减小扫场幅度或增大射频场频率 A 与 B 合并为 1 个信号, 再继续则共振信号消失.

解释这一现象原因的示意图如图4所示.

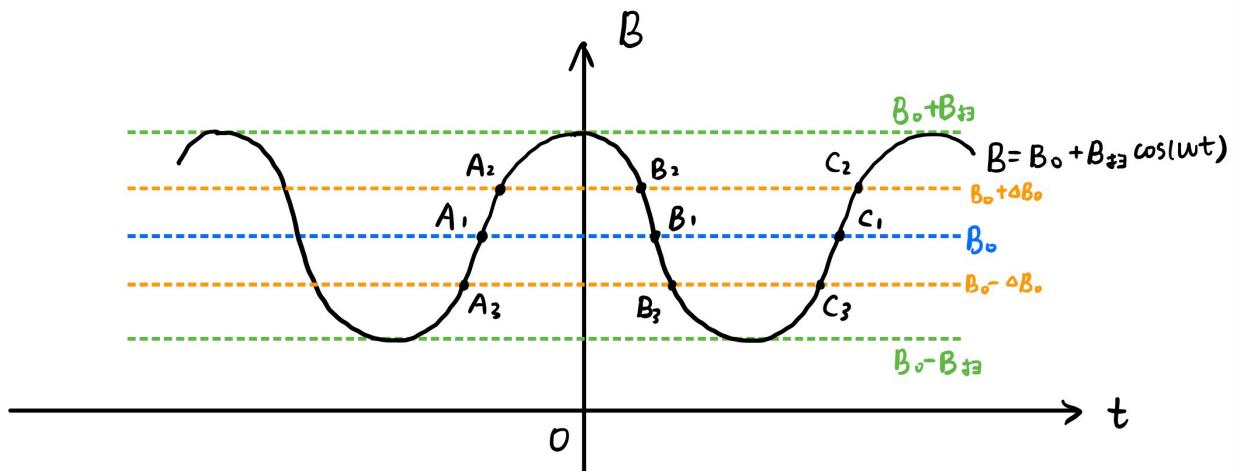


图 4. 核磁共振扫场振幅与射频场频率决定共振发生时刻示意图

图4中水平直虚线表示的是射频场频率的取值, 换算成与其共振的磁感应强度值在图中标出, 有  $\nu = \frac{\gamma}{2\pi}B$ . 共振信号只在满足共振条件的时候才会产生, 对应到图4中为水平虚线和黑色实线的交点处产生共振信号.

当  $\nu = \frac{\gamma}{2\pi}B_0$  时对应图中蓝线, 此时共振信号恰好均匀排布, 周期为正弦扫场周期的一半, 为 10 ms. 在此基础上改变扫场幅度的时候共振信号位置是不会发生变化的. 当  $\nu$  发生一点偏离以后, 对应图4中橙线, 如果  $\nu$  增大, 可以看到图4中 A 与 B 靠近, B 与 C 远离. 如果  $\nu$  减小, 可以看到图4中 A 与 B 远离, B 与 C 靠近. 在此时再改变扫场幅度, 从图4中可以看出,  $\nu$  增大后 A 与 B 靠近, B 与 C 远离;  $\nu$  减小后 A 与 B 远离, B 与 C 靠近.

继续改变扫场幅度或者射频场频率, 到达图4中绿线的位置. 此时靠近的信号合并, 信号等间隔排列, 相距为 20 ms, 与扫场周期相等. 继续改变扫场幅度或者射频场频率, 则到达绿线以外, 共振条件一定无法满足, 不会有共振信号.

#### 4.1.2 恒定磁场的标定

逐渐减小变压器输出电压  $U$ , 减小至5 V左右时, 仍调节信号使其间隔10 ms均匀排布, 对应图4中的蓝线, 此时射频场频率为  $\nu_H = 20.938\,354\text{ MHz}$ . 由此可以计算得到:

$$B_0 = \frac{\nu_H}{\gamma/2\pi} = 0.49178323\text{ T} \quad (16)$$

调节射频场频率使信号间隔20 ms均匀排布, 对应图4中的绿线, 此时射频场频率分别为  $\nu'_H = 20.943\,533\text{ MHz}$  和  $\nu''_H = 20.935\,378\text{ MHz}$ .

结合图4, 可以计算得到此时的扫场幅度. 我们可以利用扫场峰峰值的  $\frac{1}{20}$  来对  $\Delta B$  进行估计:

$$\Delta B_0 = \frac{(\nu'_H - \nu''_H)/20}{\gamma/2\pi} \approx 1 \times 10^{-5}\text{ T} \quad (17)$$

因此测量得到恒定场的大小:

$$B_0 = (0.49178 \pm 0.00001)\text{ T}$$

## 4.2 聚四氟乙烯样品的观测

### 4.2.1 氟核 $g$ 因子的测定

聚四氟乙烯的共振信号如图5所示.

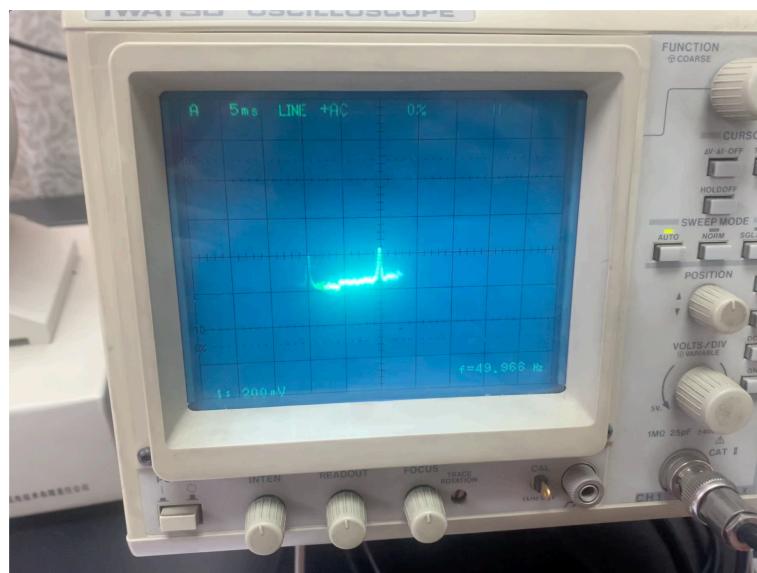


图 5. 聚四氟乙烯的共振信号

逐渐减小变压器输出电压  $U$ , 减小至25 V左右时, 仍调节信号使其间隔10 ms均匀排布,

对应图4中的蓝线, 此时射频场频率为  $\nu_F = 19.706\,875$  MHz. 由此可以计算得到:

$$g_F = \frac{\nu_F/B_0}{\mu_N/h} = 5.257076 \quad (18)$$

调节射频场频率使信号间隔20 ms均匀排布, 对应图4中的绿线, 此时射频场频率分别为  $\nu''_F = 19.695\,769$  MHz 和  $\nu'_F = 19.719\,147$  MHz.

结合图4,  $\nu'_F$  与  $\nu''_F$  为  $\nu_F$  所能取到的极限值, 因此使用二者差值的  $\frac{1}{20}$  来对  $\Delta\nu_F$  进行估计,  $\Delta\nu_F = (\nu'_F - \nu''_F)/20$ . 因此, 可以计算得到 g 因子的误差:

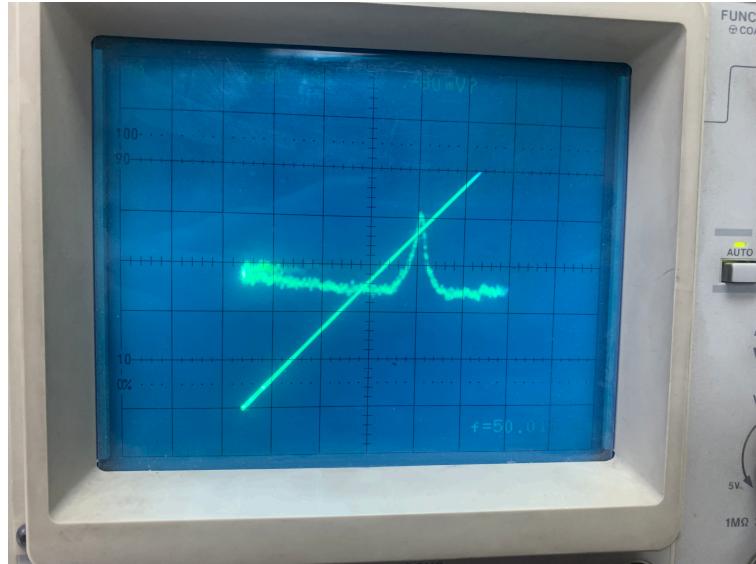
$$\Delta g = g \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta\nu_F}{\nu_F}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B_0}{B_0}\right)^2} \approx 4 \times 10^{-4} \quad (19)$$

因此测量得到氟核 g 因子的大小:

$$g_F = 5.2571 \pm 0.0004$$

#### 4.2.2 氟核横向弛豫时间 $T_2$ 的测量

将扫场信号接入示波器 CH1, 将共振信号接入示波器 CH2, 得到李萨如图形如图6所示.



**图 6.** 利用李萨如图测量半高宽  
图中直线部分为 CH1-CH1 曲线, 李萨如图因为摄影问题并不完整

由于  $B_{\text{扫}} \propto \omega_0$ , 共振信号中的半高宽为  $\Delta\omega$ , 因此有:

$$\frac{\Delta\omega}{\Delta B} = \frac{2\pi(\nu'_F - \nu''_F)}{2B_{\text{扫}}} \quad (20)$$

因此只需要在李萨如图中测量得到  $\frac{\Delta B}{2B_{\text{扫}}}$  即可.

测得  $\Delta B = 0.177$ , 精度为 0.001 V; 同时测得  $2B = 2.940$  V, 精度为 0.005 V. 调节射频场频率使信号间隔20 ms均匀排布, 此时射频场频率分别为  $\nu_F'' = 19.648\,772$  MHz 和  $\nu_F' = 19.788\,532$  MHz.

因此, 可以计算得到:

$$T_2 = \frac{2B_{\text{扫}}}{\pi(\nu_F' - \nu_F'')\Delta B} = 37.8 \mu\text{s} \quad (21)$$

使用4.2.1节的估计方法, 利用  $\Delta\nu = (\nu_F' - \nu_F'')/20$  来估计  $\Delta\nu'$  和  $\Delta\nu''$  的误差,  $2B_{\text{扫}}$  的误差受到测量精度限制,  $\Delta(2B_{\text{扫}}) = 0.005$  V. 而  $\Delta B$  的误差受到半高宽的判别的影响, 用 0.003 V 来估计. 根据误差传递公式可以得到:  $\frac{\Delta T_2}{T_2} \approx 7.27\%$ . 以及,  $\Delta T_2 \approx 3 \mu\text{s}$ .

因此测量得到氟核横向弛豫时间的大小:

$$T_2 = (38 \pm 3) \mu\text{s}$$

### 4.3 纯H<sub>2</sub>O 共振信号的观测

使用纯水进行实验, 在23 MHz附近观察到共振信号, 如图7所示.

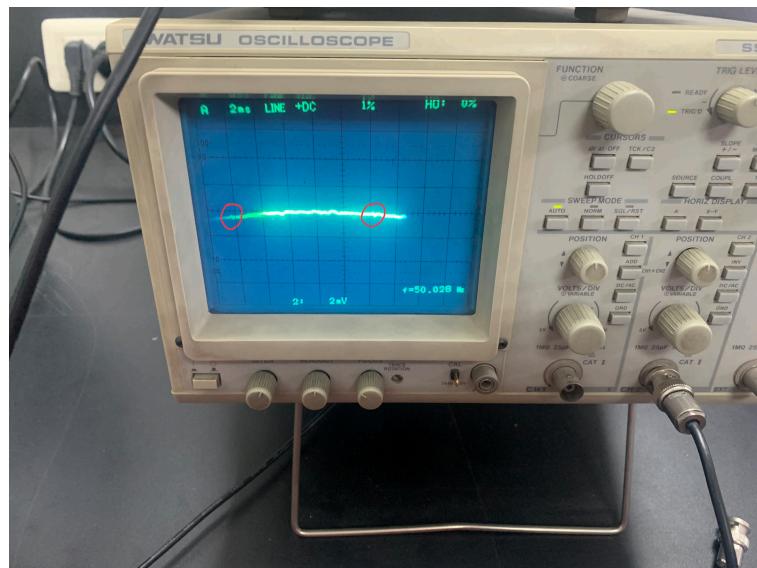


图 7. 纯水的共振信号, 红圈标记出共振信号的位置

我们可以从图7中看出, 纯水的共振信号依然存在尾波, 但是信号本身非常微弱, 几乎难以与噪声分辨. 相比4.1节中对加入FeCl<sub>3</sub> 的水进行的观测, 可以发现同样是水中的质子, 但核磁共振信号强弱存在巨大差别. 这一差别产生的原因在附录中进行了详细分析与讨论.

## 5 结论

本实验使用扫场的方法, 对 $\text{H}_2\text{O}(\text{FeCl}_3)$  样品中质子的共振曲线进行了观测, 并根据质子的回旋频率和与外磁场的共振频率测量得到的恒定磁场  $B_0 = (0.49178 \pm 0.00001) \text{ T}$ . 同时对聚四氟乙烯样品中氟核的共振曲线进行观测, 根据标定过的磁场  $B_0$  测量氟核的 g 因子为  $g_F = 5.2571 \pm 0.0004$ . 根据四氟乙烯样品中氟核的共振曲线测量得到氟核的横向弛豫时间  $T_2 = (38 \pm 3) \mu\text{s}$ . 最后, 本实验还对纯水的共振曲线进行了观测, 并与 $\text{H}_2\text{O}(\text{FeCl}_3)$  样品进行了对比与分析. 通过本实验, 更加深入透彻地理解了核磁共振的实验原理, 认识到了它在物理学中的广泛应用.

## 6 致谢

非常感谢薛建明老师在实验前的悉心讲解以及实验过程中的耐心指导, 也很感谢杜思敬同学与周谭吉同学在实验过程中的建议与帮助. 另外, 也感谢奚佳琪同学在实验报告方面的建议与帮助.

## 附录

对“纯水”样品和掺有 $\text{FeCl}_3$ 的“水”样品中质子共振信号的主要差别作出解释.

对比图3与图7, 可以看出纯水与掺有 $\text{FeCl}_3$ 的“水”样品质子共振信号主要差别为信号强度. 掺有 $\text{FeCl}_3$ 的“水”样品的共振信号强度远大于纯水共振信号强度.

因为 $\text{Fe}^{3+}$ 为顺磁离子, 即其具有电子磁矩. 电子磁矩一般比核磁矩大3个数量级. 当将 $\text{Fe}^{3+}$ 掺入水中之后, 其附近的局部磁场会大大增强, 因此会对核磁矩的弛豫作用产生影响, 使得 $T_1$ 和 $T_2$ 都大大减小.

考虑到饱和时粒子数差 $n_s$ , 有:

$$n_s = \frac{n_0}{1 + 2PT_1} \quad (22)$$

其中 $P$ 为跃迁概率, 不饱和条件要求 $PT_1 \ll 1$ . 因此 $T_1$ 显著减小使得 $B_1$ 可以适当增大, 从而提高跃迁概率, 使得信号强度增大.

结合(15)式还可以得知, 减小 $T_2$ 可以使 $|v_m|$ 增大, 提高共振峰的高度.

因此, 加入顺磁离子 $\text{Fe}^{3+}$ 可以大大减小 $T_1$ 和 $T_2$ . 而 $T_1$ 和 $T_2$ 的减小都有利于共振信号强度的提高. 因此掺有 $\text{FeCl}_3$ 的“水”样品中质子共振信号明显更强.

## 参考文献

- [1] 吴思诚, 荀坤 2015 近代物理实验 (第4版)(北京: 高等教育出版社) P233-P248