

实验 D4-2 核磁共振实验

本实验涉及核磁共振实验，共提供四个实验内容，包括：1. 观察液态水和固态聚四氟乙烯样品的核磁共振信号，分别测定水和聚四氟乙烯中氢核、氟核的旋磁比；2. 基于已知氢核旋磁比参数，利用核磁共振精确测量稳恒磁场和扫描磁场大小，并进一步测定磁铁的磁滞回线；3. 估测聚四氟乙烯样品中的氟核的共振线宽，计算横向弛豫时间；4. 观察顺磁离子浓度对弛豫时间影响，区分不同水样品，其中实验内容 1、2、3 必做，4 选做。在实验开始之前，实验人员必须阅读本讲义内容，明确实验目的，了解安全注意事项和仪器用具，掌握背景知识和实验原理，根据实验内容及要求进行实验，可根据提示自行设计实验步骤。实验结束后，仔细记录实验数据和观测现象，并积极完成实验报告思考题。最后，请按时完成实验报告。

【实验目的】

1. 了解核磁共振基本原理和实验方法。
2. 观察水和聚四氟乙烯样品的共振信号，分别测定氢核和氟核的旋磁比。
3. 学会采用核磁共振方法精确测量稳恒磁场和扫描磁场大小。
4. 学会利用共振线宽和尾波法估测横向弛豫时间。

【实验安全注意事项】

在进行核磁共振实验前，为了保障人身安全，避免设备损坏，并且达到实验目的，实验人员需要注意以下安全事项：

1. 核磁共振励磁线圈磁场较强，避免手表、手机等物品靠近。
2. 注意确保实验接线正确，励磁电流要缓慢调整。
3. 样品使用要轻拿轻放，使用完后要及时放回样品盒内，避免损坏和丢失。
4. 均匀磁场组件上的螺钉不得随意拧动，否则将影响实验效果。
5. 高斯计保护套旋开后，要注意保护好探头，避免弯折，挤压。

【仪器用具】

本实验采用的是博源光电（BroLight）公司的核磁共振实验装置（型号为 BEX-8505），仪器主要包括：核磁共振实验仪，可调直流（恒流）电源，核磁共振探测单元，U型磁场线

圈和扫描线圈。其相关技术参数见附录一。下面是仪器装置图和用具清单。

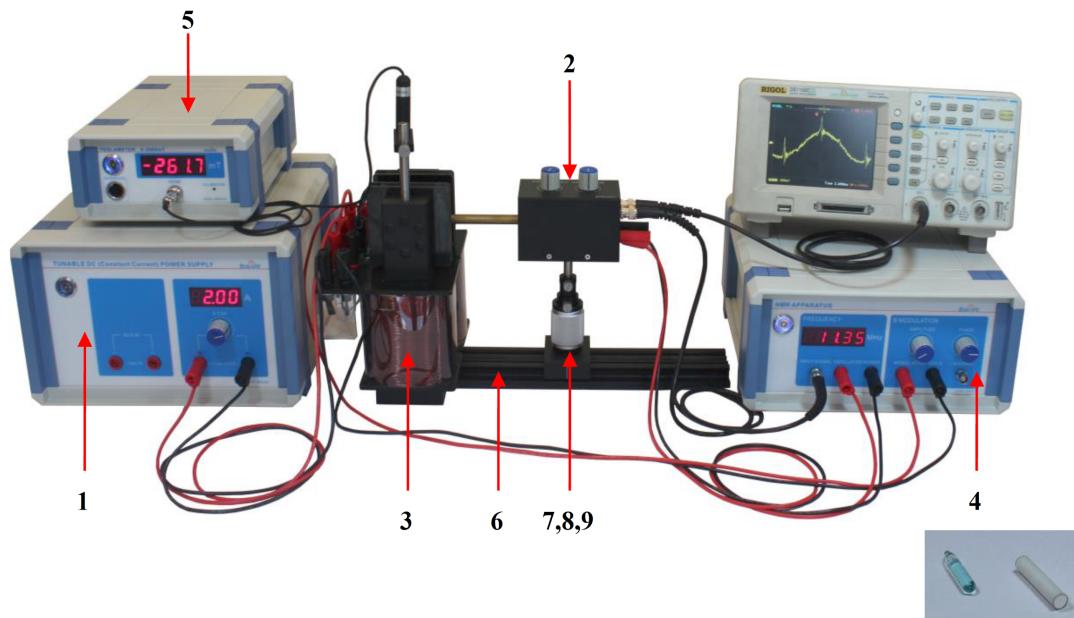


图 1 核磁共振实验装置图

编号	用具清单	型号#	数量
1	可调直流（恒流）电源, 3.5A/6.3V	BEM-5003	1
2	核磁共振探测单元（含样品，氢、氟原子核）	BEM-5021	1
3	U型磁场线圈, 5A, (含扫场线圈, 1A)	BEM-5023	1
4	核磁共振实验仪	BEM-5704	1
5	特斯拉计, 0~2000.0mT	BEM-5032	1
6	导轨, 长 300mm	BEM-5201-03	1
7	拖板, 宽 50mm	BEM-5204-50	1
8	升降调节架, 25mm	BEM-5205-25	1
9	连接杆, 长 90mm	BEM-5209-09	1
10	电源线	BC-105075	3
11	BNC 同轴电缆线	BC-105076	3
12	连接导线, 红, 1米	BC-105074	3
13	连接导线, 红, 0.1米	BC-105082	1
14	连接导线, 黑, 1米	BC-105073	3

15	连接导线, 黑, 0.1 米	BC-105081	1
16	使用手册	CD-M-BEX-8505	1

表 1 仪器用具表

【背景介绍】

核磁共振是指具有非零磁矩的原子核在恒定磁场中由电磁波引起的共振吸收和辐射跃迁现象，是当前探索分子结构和动力学反应机制的最有力和用途最广的技术之一。自 1946 年美国斯坦福大学的 Bloch 等人和哈佛大学的 Purcell 等人独立地采用吸收法和感应法，观测到核磁信号后，磁共振的技术和方法经历了飞速的发展，取得了丰硕的成果。Bloch 和 Purcell 后来也因为这一发现而获得了 1952 年度的诺贝尔物理学奖。历史上曾有五次诺贝尔奖授予与核磁共振领域相关的物理学家、化学家和医学家。除了上面提及的 Purcell 和 Bloch 因各自独立发现宏观核磁共振现象而获得 1952 年的诺贝尔物理学奖外，Rabi 因发明气体核磁共振方法获得 1944 年诺贝尔物理学奖；Ernst 因在傅里叶变换和二维谱技术上作出杰出贡献而获 1991 年诺贝尔化学奖；Kurt Wuthrich 因开创性地利用多维核磁技术测定了蛋白质三维结构而获 2002 年诺贝尔化学奖；Paul Lauterbur 和 Peter Mansfield 因在磁共振成像中发明和使用了梯度场而获 2003 年的诺贝尔医学奖。核磁共振因其能准确，快速，高分辨率且无破坏性地探测物质的结构，今天已成为物质结构鉴定，化学成分分析，生物组织成像以及作为医学诊断的有力工具。近些年来，一些新的应用如量子计算也被提出。自旋量子数为 $1/2$ 的原子核是天然的量子比特，并且核自旋具有退相干时间长和成熟的控制技术，使得核磁共振成为一个很好的实验平台，目前在量子计算、量子算法、量子模拟都有很多成功的实验研究。

1. 原子核的基本特性

核磁共振研究对象是原子核。原子核和核外运动的电子构成原子。原子核具有电荷、质量、大小、角动量和磁矩等基本性质。众所周知，原子核带正电，所带电量和核外电子的总电量相等，数值上等于最小电量单位 $e (1.602 \times 10^{-19} C)$ 的整倍数，称为电荷数。原子核的质量一般用质量数表示，接近于原子质量单位 $u (1.66055 \times 10^{-27} kg)$ 的整数倍。原子核由质子和中子所组成。质子和中子的质量大致相等，但每个质子带正电量 e ，而中子则不带电。因此，元素周期表中的原子序数 z 在数值上等于相应原子核外的电子数、核内质子数和核的电荷数。原子核的半径为 $10^{-15} m$ 的数量级。

原子核具有自旋角动量，可用自旋量子数 I 来表征。核内的中子和质子都是 $I = 1/2$ 的粒子。实验证明，如将原子核按其自旋特性来分类，则可分为三类：(1) 电荷数(即原子序数)与质量数都为偶数的核，如 C^{12} , O^{18} 等，它们的自旋量子数为零；(2) 质量数为单数的核，如 H^1 , C^{13} , N^{15} 等，它们的自旋量子数为半整数($1/2, 3/2, 5/2, \dots$)；(3) 质量数为双数，但电荷数(原子序数)为单数的核，如 N^2 , N^{14} 等，它们的自旋量子数为整数($1, 2, 3, \dots$)。只有自旋量子数 $I \neq 0$ 的原子核才能观测到核磁共振信号。下面我们将从核磁共振的量子描述和宏观描述两个角度来介绍核磁共振的基本原理

2. 核磁共振的量子描述

自旋量子数 $I \neq 0$ 的原子核的自旋角动量 \vec{P} 和核磁矩 $\vec{\mu}$ 存在以下关系，即：

$$\bar{\mu} = \gamma \vec{P} \quad \text{或} \quad \bar{\mu} = g \frac{e}{2m_p} \vec{P} \quad (1)$$

式中 $\gamma = g \frac{e}{2m_p}$ 称为旋磁比， e 为电子电荷， m_p 为质子质量， g 为朗德因子。根据量子力学原理，核自旋角动量的大小由下式决定，

$$P = I\hbar \quad (2)$$

式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ， h 为普朗克常数。 I 为核的自旋量子数，可以取 $I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ 。原子核的

总磁矩和总自旋角动量分别为

$$\mu = g \sqrt{I(I+1)} \mu_N, \quad P = \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (3)$$

$\mu_N = 5.050787 \times 10^{-27} J \cdot T^{-1}$ 称为核磁子，是核磁矩的单位。假如一个原子核位于恒定磁场 \bar{B} 中，核的角动量在 \bar{B} 方向上只能取一系列量化的值，即

$$P_B = m\hbar \quad (4)$$

式中 m 称为磁量子数，可以取 $m = I, I-1, \dots, -(I-1), -I$ 等共 $(2I+1)$ 不连续值。核磁矩在 \bar{B} 方向上的投影值为

$$\mu_B = g \frac{e}{2m_p} P_B = g \left(\frac{e\hbar}{2m_p} \right) m \quad (5)$$

利用核磁子定义 $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$ ，公式 (5) 可以简写为 $\mu_B = g\mu_N m$ 。

磁矩为 $\bar{\mu}$ 的原子核在恒定磁场 \bar{B} 中具有的势能为

$$E = -\bar{\mu} \cdot \bar{B} = -\mu_B B = -g\mu_N m B \quad (6)$$

由此可知，任何两个能级之间的能量差为

$$\Delta E = E_{m_1} - E_{m_2} = -g\mu_N B(m_1 - m_2) \quad (7)$$

考虑最简单的情况，对氢核而言，自旋量子数 $I = \frac{1}{2}$ ，所以磁量子数 m 只能取两个值，即

$m = \frac{1}{2}$ 和 $m = -\frac{1}{2}$ 。磁矩在外场方向上的投影也只能取两个值，如图 2 中(a)所示，与此相对应的能级如图 2 中(b)所示。

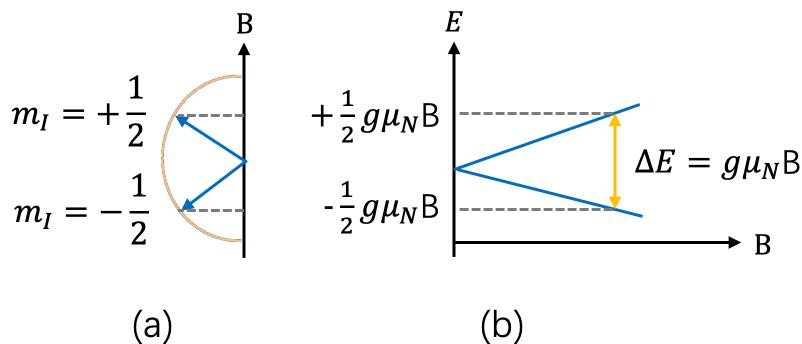


图 2 氢核在磁场中的分裂

根据量子力学中的选择定则，只有 $\Delta m = \pm 1$ 的两个能级之间才能发生跃迁，这两个跃迁能级之间的能量差为

$$\Delta E = g\mu_N B \quad (8)$$

由这个公式可知，相邻两个能级之间的能量差 ΔE 与外磁场 \bar{B} 的大小成正比，磁场越强，则两个能级分裂也越大。如果实验时外磁场为 \bar{B}_0 ，在该稳恒磁场区域又叠加一个高频电磁波（如射频场或微波电磁场）作用于氢核，如果电磁波的能量 $h\nu_0$ 恰好等于这时氢核两能级的能量差 $g\mu_N B_0$ ，即

$$h\nu_0 = g\mu_N B_0 \quad (9)$$

则氢核就会吸收电磁波的能量，由 $m = \frac{1}{2}$ 的能级跃迁到 $m = -\frac{1}{2}$ 的能级，这就是核磁共振吸收现象。式(9)就是核磁共振条件。为了应用上的方便，常写成

$$\nu_0 = \left(\frac{g\mu_N}{h} \right) B_0, \text{ 即 } \omega_0 = \gamma B_0 \quad (10)$$

式 (10) 集中核磁共振的三要素, 即磁场、射频信号和原子核。

上面讨论的是单个原子核放在外磁场中的核磁共振理论。但实验中所用的样品是大量同类核的集合。如果处于高能级上的核数目与处于低能级上的核数目没有差别, 则在电磁波的激发下, 上下能级上的核都要发生跃迁, 并且跃迁几率是相等的, 吸收能量等于辐射能量, 我们究观察不到任何核磁共振信号。只有当低能级上的原子核数目大于高能级上的核数目, 吸收能量比辐射能量多, 这样才能观察到核磁共振信号。在热平衡状态下, 核数目在两个能级上的相对分布由玻尔兹曼因子决定:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{g\mu_N B_0}{kT}\right) \quad (11)$$

式中 N_1 为低能级上的核数目, N_2 为高能级上的核数目, ΔE 为上下能级间的能量差, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。当 $g\mu_N B_0 \ll kT$ 时, 上式可以近似写成

$$\frac{N_1}{N_2} = 1 - \frac{g\mu_N B_0}{kT} \quad (12)$$

上式说明, 低能级上的核数目比高能级上的核数目略微多一点。对氢核来说, 如果实验温度 $T = 300K$, 外磁场 $B_0 = 1T$, 则

$$\frac{N_2}{N_1} = 1 - 6.75 \times 10^{-6} \text{ 或 } \frac{N_1 - N_2}{N_1} \approx 7 \times 10^{-6} \quad (13)$$

这说明, 在室温下, 每百万个低能级上的核比高能级上的核大约只多出 7 个。这就是说, 在低能级上参与核磁共振吸收的每一百万个核中只有 7 个核的核磁共振吸收未被共振辐射所抵消。所以核磁共振信号非常微弱, 检测如此微弱的信号, 需要高质量的接收器。由式 (12) 可以看出, 温度越高, 粒子差数越小, 对观察核磁共振信号越不利。外磁场 B_0 越强, 粒子差数越大, 越有利于观察核磁共振信号。一般核磁共振实验要求强磁场、低温环境, 其原因就在这里。

另外, 要想观察到核磁共振信号, 仅仅磁场强一些还不够, 磁场在样品范围内还应高度均匀, 否则磁场多么强也观察不到核磁共振信号。原因之一是, 核磁共振信号由式 (7) 决

定, 如果磁场不均匀, 则样品内各部分的共振频率不同。对某个频率的电磁波, 将只有少数核参与共振, 结果信号被噪声所淹没, 难以观察到核磁共振信号。

3. 核磁共振的宏观描述

在外磁场中核磁矩取向量子化的基础上, 布洛赫利用法拉第电磁感应理论, 建立了著名的布洛赫方程, 宏观上系统地描述了核磁共振现象, 此理论比量子力学描述复杂, 但给出的物理图像清晰, 在解释横向弛豫和设计核磁共振仪很有用。以下内容将从布洛赫方程出发, 介绍核磁共振原理。

实际研究的物体中包含大量的元磁矩。引入磁化强度矢量 \bar{M} , 定义为单位体积内元磁矩 $\bar{\mu}$ 的矢量和, 即

$$\bar{M} = \sum_i \mu_i \quad (14)$$

式中 \sum_i 遍及单位体积。在外磁场中, \bar{M} 受到力矩的作用, 则

$$\frac{d\bar{M}}{dt} = \gamma \cdot (\bar{M} \times \bar{B}) \quad (15)$$

它表明磁化强度矢量 \bar{M} 围绕着外磁场 \bar{B}_0 做进动, 进动的角频率 $\omega = \gamma \cdot B$, 如图 3 所示。

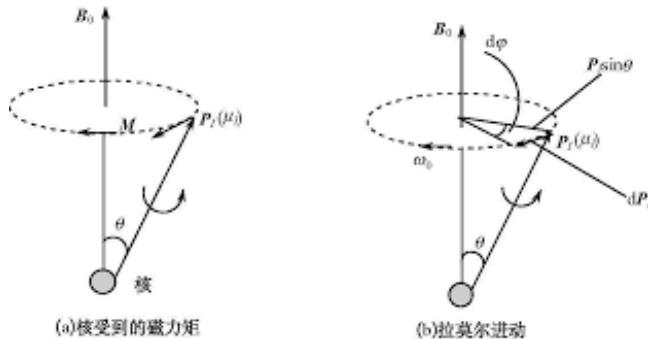


图 3 磁化强度矢量 \bar{M} 在磁力矩作用下做拉莫进动

现在假定外磁场 \bar{B}_0 沿着 z 轴方向, 再沿着 x 轴方向加上一射频场,

$$\bar{B}_1 = 2B_1 \cos(\omega \cdot t) \bar{e}_x \quad (16)$$

式中 \bar{e}_x 为 x 轴上的单位矢量, $2B_1$ 为振幅。这个线偏振场可以看作是左旋圆偏振场和右旋圆偏振场的叠加, 如图所示。在这两个圆偏振场中, 只有当圆偏振场的旋转方向与进动方向相同时才起作用。所以对于 γ 为正的系统, 起作用的是顺时针方向的圆偏振场, 即

$$M_z = M_0 = \chi_0 H_0 = \chi_0 B_0 / \mu_0$$

式中 χ_0 是静磁化率， μ_0 为真空中的磁导率， M_0 是自旋系统与晶格达到热平衡时自旋系统的磁化强度。

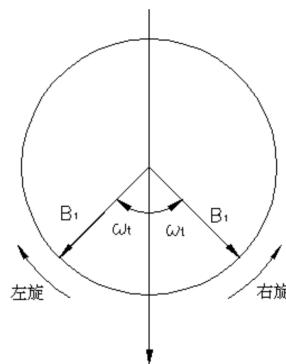


图 4 线偏振场分解成左旋圆偏振场和右旋圆偏振场

原子核系统吸收射频场能量之后，处于高能态的粒子数目增多，亦使得 $M_z < M_0$ ，偏离了热平衡状态。由于自旋与晶格的相互作用，晶格将吸收核的能量，使原子核跃迁到低能态而向热平衡过渡。表示这个过渡的特征时间称为纵向弛豫时间，用 T_1 表示（它反映沿外磁场方向上磁化强度矢量 M_z 恢复到平衡值 M_0 所需时间的大小）。考虑了纵向弛豫作用后，假定 M_z 向平衡值 M_0 过渡的速度与 M_z 偏离 M_0 的程度 $(M_0 - M_z)$ 成正比，即有

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (17)$$

此外，自旋与自旋之间也存在相互作用， M 的横向分量也要由非平衡态时的 M_x 和 M_y 向平衡态时的值 $M_x = M_y = 0$ 过渡，表征这个过程的特征时间为横向弛豫时间，用 T_2 表示。与 M_z 类似，可以假定：

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \end{cases} \quad (18)$$

前面分别分析了外磁场和弛豫过程对核磁化强度矢量 \bar{M} 的作用。当上述两种作用同时存在时，描述核磁共振现象的基本运动方程为

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

(19) 该方程称为布洛赫方程。式中 \bar{i} , \bar{j} , \bar{k} 分别是 x , y , z 方向上的单位矢量。值得注意的是, 式中 \bar{B} 是外磁场 \bar{B}_0 与线偏振场 \bar{B}_1 的叠加。其中,

$$\bar{B}_0 = B_0 \bar{k}, \quad \bar{B}_1 = B_1 \cos(\omega \cdot t) \bar{i} - B_1 \sin(\omega \cdot t) \bar{j}.$$

从公式 (19) 容易得到布洛赫方程组分量形式, 即为

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \gamma \cdot (M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega \cdot t) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} = \gamma \cdot (M_z B_1 \cos \omega \cdot t - M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} = -\gamma \cdot (M_x B_1 \sin \omega \cdot t + M_y B_1 \cos \omega \cdot t) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{cases} \quad (20)$$

在各种条件下来解布洛赫方程, 可以解释各种核磁共振现象。一般来说, 布洛赫方程中含有 $\cos \omega \cdot t$, $\sin \omega \cdot t$ 这些高频振荡项, 解起来很麻烦。如果我们能对它作一坐标变换, 把它变换到旋转坐标系中去, 解起来就容易得多。

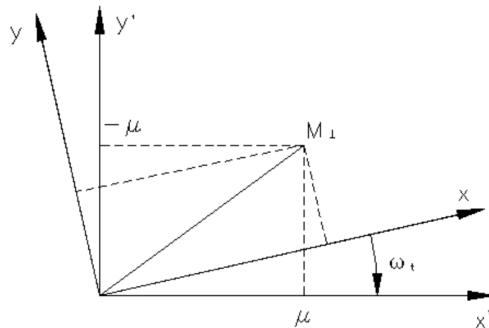


图 5 旋转坐标变换

如图 5 所示, 取新坐标系 $x'y'z'$, z' 与原来的实验室坐标系中的 z 重合, 旋转磁场 \bar{B}_1 与 x' 重合。显然, 新坐标系是与旋转磁场以同一频率 ω 转动的旋转坐标系。图中 \bar{M}_\perp 是 \bar{M} 在垂至于恒定磁场方向上的分量, 即 \bar{M} 在 xy 平面内的分量, 设 μ 和 v 是 \bar{M}_\perp 在 x' 和 y' 方向上的分量, 则

$$\begin{cases} M_x = u \cos \omega \cdot t - v \sin \omega \cdot t \\ M_y = -v \cos \omega \cdot t - u \sin \omega \cdot t \end{cases} \quad (21)$$

把它们代入 (20) 式即得

$$\begin{cases} \frac{du}{dt} = -(\omega_0 - \omega)v - \frac{u}{T_2} \\ \frac{dv}{dt} = (\omega_0 - \omega)u - \frac{v}{T_2} - \gamma \cdot B_1 M_z \\ \frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} + \gamma \cdot B_1 v \end{cases} \quad (22)$$

式中 $\omega_0 = \gamma \cdot B_0$, 上式表明 M_z 的变化是 v 的函数而不是 u 的函数。而 M_z 的变化表示核磁化强度矢量的能量变化, 所以 v 的变化反映了系统能量的变化。

从式 (22) 可以看出, 它们已经不包括 $\cos \omega \cdot t$, $\sin \omega \cdot t$ 这些高频振荡项了。但要严格求解仍是相当困难的。通常是根据实验条件来进行简化。如果磁场或频率的变化十分缓慢, 则可以认为 u , v , M_z 都不随时间发生变化, $\frac{du}{dt} = 0$, $\frac{dv}{dt} = 0$, $\frac{dM_z}{dt} = 0$, 即系统达到稳定状态, 此时上式的解称为稳态解:

$$\begin{cases} \mu = \frac{\gamma \cdot B_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega) M_0}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \\ v = \frac{\gamma \cdot B_1 M_0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \\ M_z = \frac{[1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)] M_0}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \end{cases} \quad (23)$$

根据式 (28) 中前两式可以画出 u 和 v 随 ω 而变化的函数关系曲线。根据曲线知道, 当外加旋转磁场 \bar{B}_1 的角频率 ω 等于 M 在磁场 \bar{B}_0 中的进动角频率 ω_0 时, 吸收信号最强, 即出现共振吸收现象。

下面我们对公式 (23) 得到的稳态解进行分析。由上面得到的布洛赫方程的稳态解可以看出, 稳态共振吸收信号有几个重要特点: 当 $\omega = \omega_0$ 时, v 值为极大, 可以表示为

$$v_{\text{极大}} = \frac{\gamma \cdot B_1 T_2 M_0}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \text{ 可见, } B_1 = \frac{1}{\gamma \cdot (T_1 T_2)^{1/2}} \text{ 时, } v \text{ 达到最大值 } v_{\text{max}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} M_0, \text{ 由此}$$

表明, 吸收信号的最大值并不是要求 B_1 无限的弱, 而是要求它有一定的大小。共振时

$\Delta\omega = \omega_0 - \omega = 0$, 则吸收信号的表示式中包含有 $s = \frac{1}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$ 项, 也就是说, B_1 增

加时， s 值减小，这意味着自旋系统吸收的能量减少，相当于高能级部分地被饱和，所以人们称 s 为饱和因子。实际的核磁共振吸收不是只发生在由式 (7) 所决定的单一频率上，而是发生在一定的频率范围内。即谱线有一定的宽度。通常把吸收曲线半高度的宽度所对应的频率间隔称为共振线宽。由于弛豫过程造成的线宽称为本征线宽。外磁场 \vec{B}_0 不均匀也会使吸收谱线加宽。由式 (28) 可以看出，吸收曲线半宽度为

$$\omega_0 - \omega = \frac{1}{T_2(1 - \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2^{1/2})} \quad (24)$$

可见，线宽主要由 T_2 值决定，所以横向弛豫时间是线宽的主要参数。

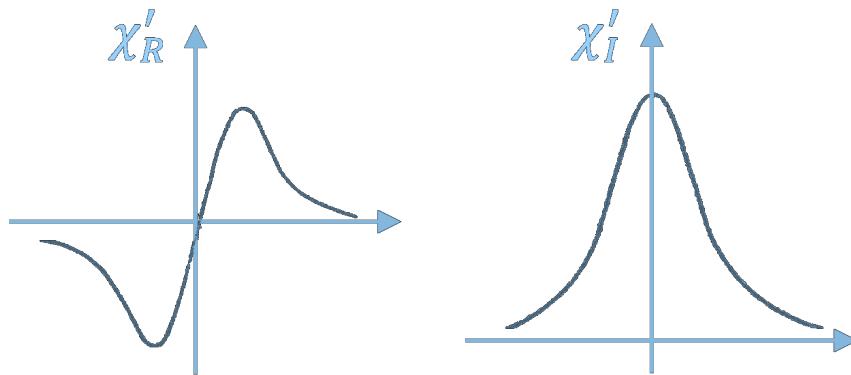


图 6 磁共振的散射信号和吸收信号

【实验原理】

1. 共振条件

由前面核磁共振背景介绍可知，当存在外磁场 \vec{B} 时，核磁矩和外磁场相互作用，即

$$\mathbf{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = m\gamma\hbar B \quad (23)$$

该作用使磁能发生塞满分裂，分裂的能级用磁量子 m 表示， $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ 取 $(2I+1)$ 个分立的值。例如对于氢核， $I = 1/2$ ， $m = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ，仅有两个能级。分裂的能级间隔为

$$\Delta E = \gamma\hbar B = g_N\mu_N B \quad (24)$$

如果在垂直磁场 \vec{B} 的方向加入一个频率为 ν 的交变磁场 \vec{B}_1 ，那么当电磁场的能量 $\hbar\nu$ 与塞满分裂能级间隔相等，即满足共振条件，

$$\hbar\nu = \Delta E = \gamma\hbar B \text{ 或 } \nu = \gamma B / 2\pi \quad (25)$$

核自旋将吸收能量从低能态跃迁到高能态，产生核磁共振现象。

2. 检测方法

核磁共振实验方法有连续波法和脉冲法，其中脉冲法是用射频脉冲作用在核系统上，观察到核对时间的响应信号。脉冲法有较高的灵敏度，测量速度快，但需要进行快速傅里叶变换，技术要求较高。连续波核磁共振也有两种检测方法，一是扫频法，即恒定磁场固定不变，连续改变射频场的频率以通过共振区，当 $\omega = \omega_0 = \gamma \cdot B_0$ 时便出现共振峰；二是扫场法，即把射频场的频率固定，而让磁场连续变化（只要在恒定磁场上叠加一个缓慢变化的交变磁场）通过共振区。这两种方法是完全等效，显示的都是共振吸收信号频率与频率差之间的关系曲线。

由于扫场法简单易行，确定共振频率比较准确，所以现在通常采用大调制场技术。而观察核磁共振信号最好的手段是使用示波器，但是示波器只能观察交变信号，所以必须想办法使核磁共振信号交替出现。因而在稳恒磁场 B_0 上叠加一个低频调制磁场 $B' = B'_m \sin \omega't$ ，这个低频调制磁场是由扫场单元（实际上是一对亥姆霍兹线圈）产生。那么此时样品所在区域的实际磁场为 $B_0 + B'_m \sin \omega't$ 。由于调制场的幅度 B'_m 大于共振谱线的线宽，调制场一个周期通过共振点 2 次，在示波器可看到两个共振信号。当射频场（或微波场）角频率 ω 与拉莫尔进动频率 ω_0 相等时，即 $\omega = \omega_0 = \gamma \cdot B_0$ 时谱线为等间隔分布，间隔周期为 $T'/2$ ，此时 $B' = 0$ ，共振磁场为 B_0 ，如图 7 所示；当 $\omega \neq \omega_0$ ， $\omega = \gamma B'_0 = \gamma(B_0 + B'_m \sin \omega't)$ 时，共振磁场为 B'_0 ，谱线为不等间隔分布（但 $\omega = \gamma B'_0 = \gamma(B_0 \pm B'_m)$ 则出现间隔周期为 T' 的等间隔分布谱线）。

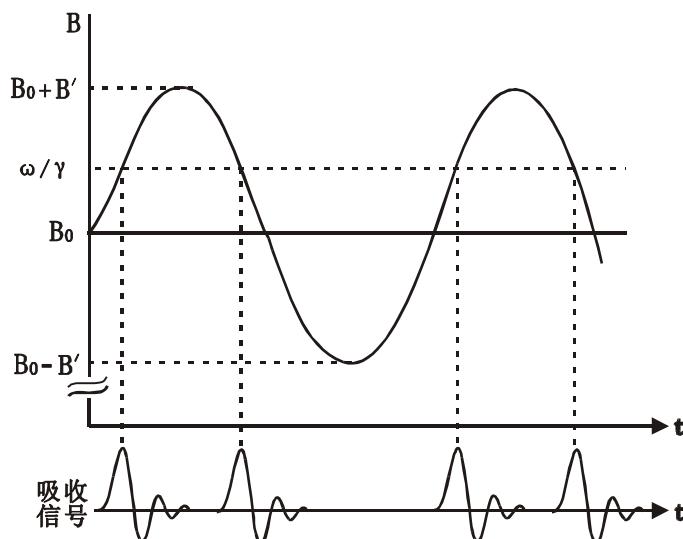


图 7 扫场法检测共振信号

如果扫场的变化不是太快，而是缓慢通过磁场时，用一定方法可以检测到系统对射频场的吸收信号，如图 8 (a) 所示，称为吸收曲线，这种曲线具有洛伦兹型曲线的特征。但是，如果扫场变化太快，得到的将是如图 8 (b) 所示的带有尾波的衰减振荡曲线，尾波非常有用，因为磁场越均匀，尾波越大。然而，扫场变化的快慢是相对具体样品而言的。例如，本实验采用的扫场为频率 50Hz 左右的交变磁场，对固态的聚四氟乙烯样品而言是变化十分缓慢的磁场，其吸收信号将如图 1-9 (a) 所示，而对于液态的水样品而言却是变化太快的磁场，其吸收信号将如图 1-9 (b) 所示，而且磁场越均匀，尾波中振荡的次数越多。

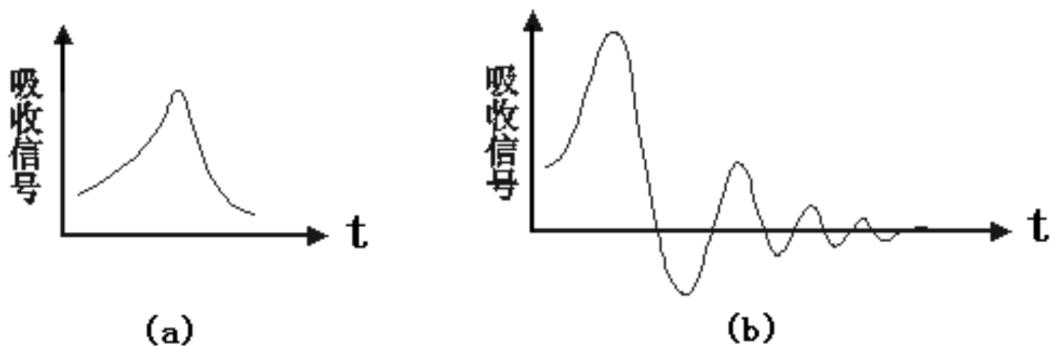


图 8 不同扫场速度下的 NMR 吸收信号。（a）扫场速度较慢；（b）扫场速度过快。

3. 横向弛豫时间的观测

横向弛豫时间 T_2 反映样品中核磁矩所在的局部场的差异。在液态中，由于分子剧烈的布朗运动，此局部场容易被抵消， T_2 较长；而在固体中，和的相对位置较固定，能量容易在核自旋之间转移， T_2 很短。另外，为了增加共振信号和避免信号饱和，场在液体样品中掺入少量的顺磁盐类（如三氯化铁），使样品中存在有未成对的电子的顺磁离子。由于顺磁离子与核自旋之间有强的相互作用，也使样品中的局部场增大，大大降低了纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 。

从公式 (23) 出发，容易得到共振吸收曲线的半高宽度（即为信号最大值的一半，简称为共振线宽）为，

$$\Delta\omega = \gamma\Delta B \approx \begin{cases} \frac{2}{T_2}, & \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1 \\ \gamma B_1 \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}, & \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \gg 1 \end{cases} \quad (26)$$

由此可见共振线宽与射频场相关。这种射频场引起的谱线展宽称为射频展宽。当 B_1 增大，信号饱和随之增加，吸收峰迅速展宽，线型离开洛伦兹型，称为饱和展宽；当 B_1 继续增大，

共振信号因过分展宽而消失。

由于公式(23)是布洛赫方程的稳态解，当用来描述核磁共振现象时，其扫描速度必须满足所谓的慢通过条件。如果我们实验中扫描速度过快，不满足慢通过条件。这样当 ω 已经远离共振频率，磁化矢量还处于非平衡的状态，将继续绕磁场进动，如图9所示。此时，磁化矢量进动的速度和射频场旋转的速度不同，它们之间的相对运动产生拍频，共振信号是一个衰减振荡，其变化可以描述为，

$$v(t) = v(0) \cos[(\omega_0 - \omega)t + \phi] e^{-t/T_2} \quad (27)$$

可见其幅度是按指数规律衰减的。公式(27)可以用来解释图8中不同扫场速度下的NMR吸收信号，同时也可以通过尾波包络降来估测横向弛豫时间 T_2 。

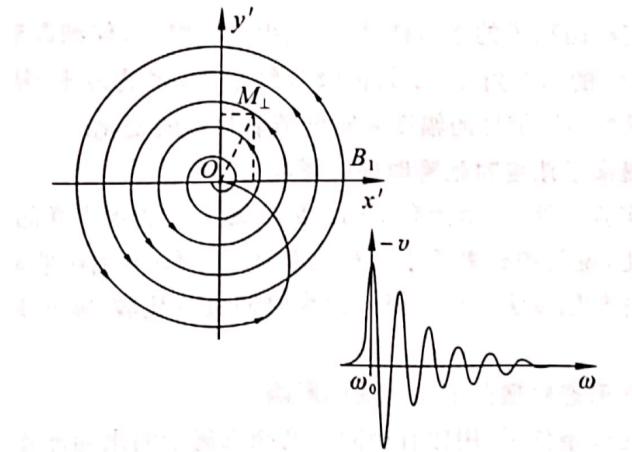


图9 快通过时磁化矢量运动情况

4. 装置介绍

核磁共振实验仪主要包括磁铁、扫场线圈、探头与样品、边限振荡器、磁场扫描电源、频率计及示波器。实验装置图如图10所示：

(1) 磁铁：核磁共振实验对电磁场的要求是有极强的磁场、足够大的均匀区和均匀性好。

本实验所用的电磁场采用的是两组励磁线圈加纯铁芯组成的电磁铁，其中心磁场 B_0 大小可调，大大增加了实验的灵活性，可以获得较多的实验数据，在磁场中心30mm范围内，均匀性优于 10^{-5} 。

(2) 扫场线圈：用来产生一个幅度大小在零点几高斯到十几高斯的可调交变磁场，用于观察共振信号，扫场线圈的电流由可调变压器的扫场输出端提供，扫场的幅度可通过变阻器调节。

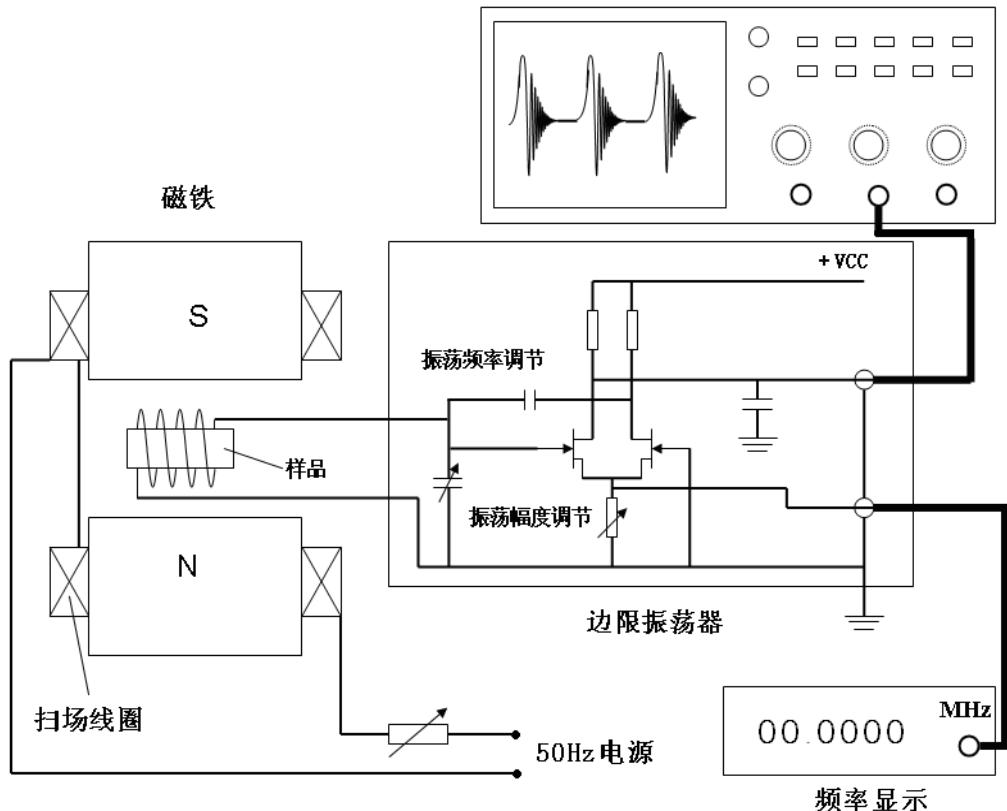


图 10 核磁共振实验装置示意图

- (3) 探头和样品：探测器的探头与探测样品分离，样品可以在探头内插拔，便于更换样品，用户也可以自制测试样品，具有很大的拓展性。
- (4) 边限振荡器：是处于振荡与不振荡边缘状态的 LC 振荡器（也有翻译为边缘振荡器 marginal oscillator），样品放在振荡线圈中，振荡线圈和样品一起放在磁铁中。当振荡器的振荡频率近似等于共振频率时振荡线圈内射频磁场能量被样品吸收使得振荡器停振，振荡器的振荡输出幅度大幅度下降，从而检测到核磁共振信号。
- (5) 磁场扫描电源：扫场电源控制共振条件周期性发生以便示波器观察，同时可以减小饱和对信号强度的影响。其中：“扫场控制”的“频率调节”旋钮和“速度调节”旋钮可以改变扫场电压的频率和单周期速度，如此可观测到共振信号的饱和现象；“相位调节”旋钮可改变扫场信号与共振信号之间的相位关系（必须将“同步信号”输出接到示波器的 CH1 或 CH2 通道时才可以调节相位），“同步信号”输出和共振信号一起可以观察共振信号的李萨如图。
- (6) 频率计：可以调节并显示振荡线圈的频率大小和幅度。
- (7) 示波器：用于观测核磁信号。

【实验前思考题】

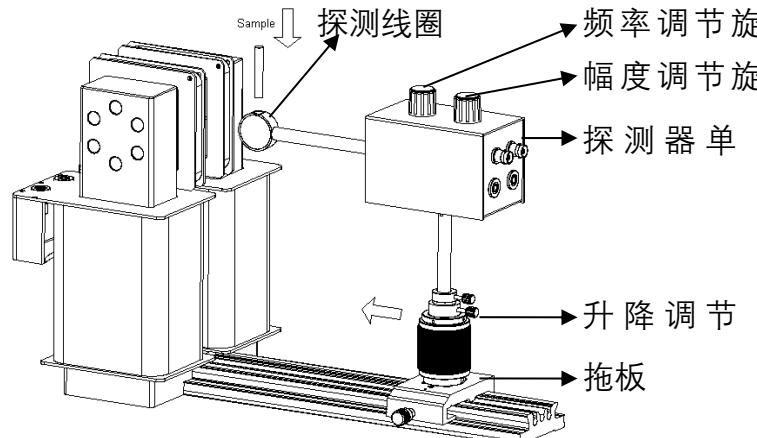
1. 原子核的磁距和原子核的角动量之间有什么关系？是否所有的原子核都存在磁距？
2. 热平衡时原子核在各个能级上如何分布？上下能级的粒子差数是多少？与什么因素有关？
3. 观察核磁共振的必要实验条件是什么？为什么射频场必须和恒定磁场垂直？
4. 扫场在本实验中起到什么作用？磁场的均匀性对共振信号有什么影响？
5. 采用扫场法测量磁场，为何要将共振信号调成等间隔，如何减小磁场测量误差？
6. 如何从尾波信号分布和形状上判断磁场均匀性？
7. 为什么液体样品和固体样品共振信号差别很大？

【实验内容及要求】

1. 观察水和聚四氟乙烯样品的核磁共振信号，分别测定水和聚四氟乙烯中氢核、氟核的旋磁比

实验步骤

- (1) 按要求连接导线，详细见附录三说明。
- (2) 探测单元通过拖板移入磁场中心，旋开高斯计探头的保护套，探头固定在电磁铁顶部的支架上，把探头置于磁场中，调节探头与磁场方向垂直。
- (3) 打开可调直流电源，调节电源输出从0~3A，记录高斯计磁场读数于表1，拟合得到电流-磁场关系。
- (4) 取下高斯计，小心地将掺有硫酸铜的水样品放入探测线圈中，并轻轻地推动导轨上的拖板，使探测线圈和样品大致置于磁场的中心。
- (5) 打开核磁共振试验仪和示波器设备电源开关。设置示波器为CH1通道，电压增益为50或100mV，时间增益为2ms。
- (6) 调节可调直流电源输出到最左边，即输出为0A。



- (7) 调节核磁共振实验仪的扫场幅度调节旋钮到较大幅度（一般为总输出的1/4-1/2，即转小半圈左右）。
- (8) 调节探测器单元的幅度调节旋钮“AMPLITUDE”到最右边（即顺时针旋到底）。
- (9) 调节探测器单元的频率调节旋钮到较小的幅度（即逆时针旋到底后，顺时针旋2圈左右）。
- (10) 慢慢地调节直流电源的旋钮，增加电磁铁线圈的电流，加大磁场强度，直到在示波器上看到NMR信号，若信号太大或太小，可以调节示波器电压增益旋钮。
- (11) 慢慢的调节扫场电源幅度调节旋钮，使共振信号最大（若信号移位或者消失，可以微调励磁电流旋钮便可使其出现）。
- (12) 慢慢的移动拖板和升降调节架，即改变样品在磁场中的位置，找到共振信号最大最强的位置即可（若信号移位或者消失，可以微调励磁电流旋钮便可使其出现）。
- (13) 调节频率旋钮或者改变励磁电流大小，使共振信号均匀分布（几个信号在示波器x轴上等间距）在示波器的显示屏上。
- (14) 找到水样品最佳氢核共振信号后，读出核磁共振实验仪表上频率计的显示频率 v ，用高斯计测量磁场的最大值 B_0 ，把他们记录在表2中。
- (15) 通过增加频率 v ，重复上述步骤，测量多组数据，计算得到氢核旋磁比。
- (16) 更换聚四氟乙烯样品，重复上述步骤（4）-（15），测量多组数据记录在表3，计算得到氟核的旋磁比。

表1：测量励磁电流-磁场关系曲线

	I (A)	B_0 (mT)
1		
2		
3		
4		
5		
6		

表2：测量水样品中氢核旋磁比

	v (MHz)	B_0 (mT)
1		
2		
3		
4		
5		

6		
---	--	--

表3：测量聚四氟乙烯样品中氟核旋磁比

	ν (MHz)	B_0 (mT)
1		
2		
3		
4		
5		
6		

2. 基于已知氢核旋磁比参数，利用核磁共振法精确测量稳恒磁场和扫描磁场大小，并进一步测定磁铁的磁滞回线

提示：利用水样品，通过观察氢核的振信号并测量与稳恒磁场强度 B_0 相对应的共振频率 ν ，利用公式（25）标定磁场强度 B_0 ，已知氢核旋磁比 $\frac{\gamma}{2\pi} = 42.576375\text{MHz/T}$ 。由于核磁共振实验仪自带频率测量精度（~0.01MHz）不够，可以将射频场信号接入示波器，并通过 USB 接口数据导出，做傅里叶变换得到更高精度频率。同时为了精确测量温恒磁场的大小，逐渐减小扫场幅度 B'_m 至共振信号依然存在，同时调节频率旋钮使共振信号以 10ms 和 20ms 均匀排列，得到共振频率 $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$, $\nu_1 = \gamma(B_0 - B'_m) / 2\pi$, $\nu_2 = \gamma(B_0 + B'_m) / 2\pi$ 。最后求得稳恒磁场大小 $B_0 = (2\nu_0 + \nu_1 + \nu_2) / (2\gamma/\pi)$ 和扫描磁场大小 $B'_m = |\nu_1 - \nu_2| / (\gamma/\pi)$ 。将核磁共振法测的 B_0 和高斯计测量结果进行比较。

利用上述精密测量磁场的方法，从小到大，再从大到小改变励磁电流，测出磁体的磁滞回线，作图，并解释同一电流值前后两次测量磁场大小不同的原因。

表4：磁滞回线测量

	I (mA)	B_0 (mT)
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
...		

3. 估测固态聚四氟乙烯样品中氟核的驰豫时间

提示：示波器改用X-Y输入方式，把“扫场输出”的信号（它与扫场线圈两端并联，电压大小相同）输入到X端，“检波输出”信号输入到Y端。调节扫场幅度和共振频率，从示波器上观察到的将是重叠而又相互错开了的两个共振峰，如图11。利用示波器上的网格估测其中一个共振峰的半宽度 ΔB 与扫场范围 $2B'$ 的比值。然后固定扫场的幅度不变，把示波器改回正常的接法，利用实验内容2中方法，求出这时扫场的峰-峰值 $2B'$ ，进而求出氟核共振峰的半宽度 ΔB ，利用公式

$$1/T_2 = \pi\Delta B(\gamma/2\pi)_F$$

估算出固态聚四氟乙烯中氟核的驰豫时间。为了更加精确，可以将数据用USB导出，通过洛伦兹线型加上干扰背景信号进行拟合。背景信号可用三阶多项式模拟。

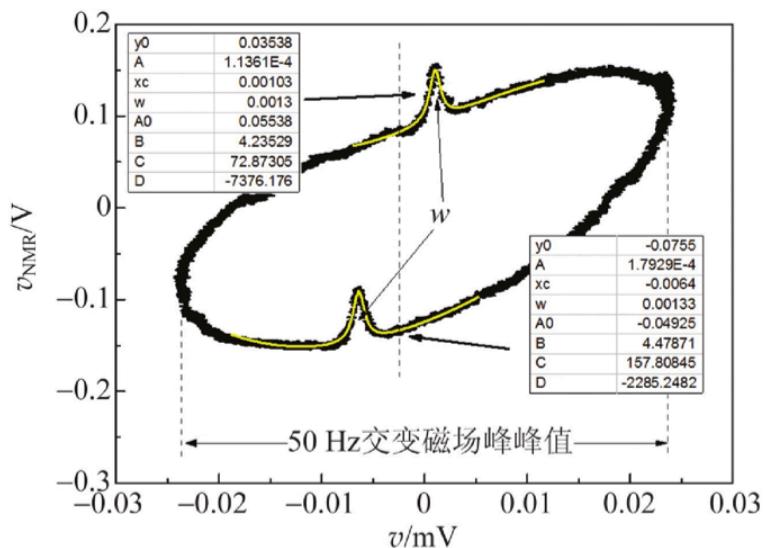


图11 X-Y扫描模式测横向弛豫时间

4. 观察顺磁离子浓度对弛豫时间影响，区分不同水样品（选做）

提示：在相同的实验条件下，且满足快通过条件（扫描振幅旋转至 $>1/2$ 处），用掺有不同浓度顺磁离子的水作样品，观察共振峰的宽度和幅度变化，并利用尾波法估测表观横向弛豫时间，说明顺磁离子浓度对弛豫时间的影响，从而对两管不同水样品进行识别。

尾波法估测表观横向弛豫时间 T_2^* ：调出不同水样品的氢核共振吸收信号，从示波器中直接读出尾波包络降的数据，如图12，利用 e 指数衰减公式拟合出 T_2^* ；或者利用示波器USB

接口导出尾波信号数据，通过公式（27）数据拟合方式得到 T_2^* ，

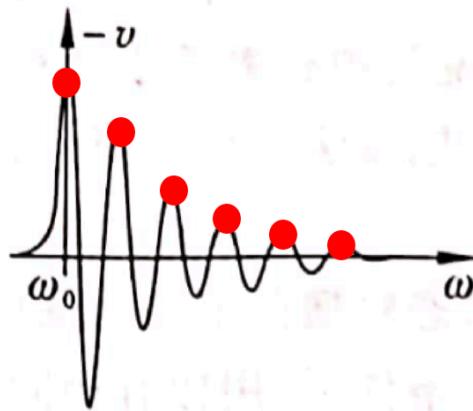


图 12 尾波包络降测 T_2^*

【参考文献】

- [1] 王魁香, 韩炜, 杜晓波等编. 新编近代物理实验. 北京: 科学出版社, 2007年.
- [2] 何元金, 马兴坤主编. 近代物理实验. 北京: 清华大学出版社, 2002年.
- [2] 熊俊主编, 近代物理实验. 北京:北京师范大学出版社.
- [3] 李潮锐等编,《物理学实验教程(近代物理实验)》, 中山大学出版社, 2004 年。
- [4] BEX-8505 核磁共振实验仪使用手册, BroLight 杭州博源光电科技有限公司, 2015 年。

【附录】

附录一：几种常见核自旋量子数磁矩和回旋频率如表 2。

核素	自旋量子数 I	磁矩 μ / μ_N	回旋频率/ $(MHz \cdot T^{-1})$
¹ H	1/2	2.792 70	42.577
² H	1	0.857 38	6.536
³ H	1/2	2.978 8	45.414
¹² C	0		
¹³ C	1/2	0.702 16	10.705
¹⁴ N	1	0.403 57	3.076
¹⁵ N	1/2	-0.283 04	4.315
¹⁶ C	0		
¹⁷ O	5/2	-1.893 0	5.772
¹⁸ O	0		
¹⁹ F	1/2	2.627 3	40.055
³¹ P	1/2	1.130 5	17.235

表 2 几种常见核自旋量子数磁矩和回旋频率

附录二：BEX-8505 核磁共振实验装备主要技术参数

主要技术参数如下电 源 电 压 : 110~120V[~]/220~240V[~]电压波动范围: $\pm 10\%$

频 率: 50/60Hz

保险丝 规 格: 250 V T2A

显 示 方 式 : 3-1/2 or 4-1/2 显示

使 用 环 境 : 室内

温 度 范 围 : 工作: 0° C to 40 ° C, 贮藏: -20 ° C to 50 ° C

工 作 海 拔 : 0 to 2000 meters

相 对 湿 度 : 不凝固 < 10 ° C, 90% from 10 ° C to 30 ° C; 75% from 30 ° C to 40 ° C

污 染 等 级 : 2

认 证 标 志 : CE

安 规 标 准 : IEC/EN 61010-1

过压保护等级: II

保 护 度: IP20

正 常 能 耗 : 5J

	描述
核磁共振实验仪	输入频率范围: 1~20MHz; 4 位数显; 9VDC(纹波 < 1%) , $I \leq 1A$; 磁场调制电源: 0~6.3VAC, $I \leq 1A$; 50Hz/60Hz, 相位 $\leq 180^\circ$;
可调直流(恒流)电源	0~3.5ADC, $V \leq 20V$ (纹波 < 1%); 3.5 位数显; 6.3VAC, $I \leq 1A$, 50Hz/60Hz; 3.5 位数显。
核磁共振探测单元	输出频率范围: $\leq 20MHz$; 边限振荡器电源: 9.0VDC; 共振信号输出: $V_{p-p} \geq 50mV$
U型磁场线圈	1000 匝 磁隙: 11.0~13.0mm $I \leq 5A$
扫描线圈	220 匝 $I \leq 1ADC$

附录三: 核磁共振实验接线图:

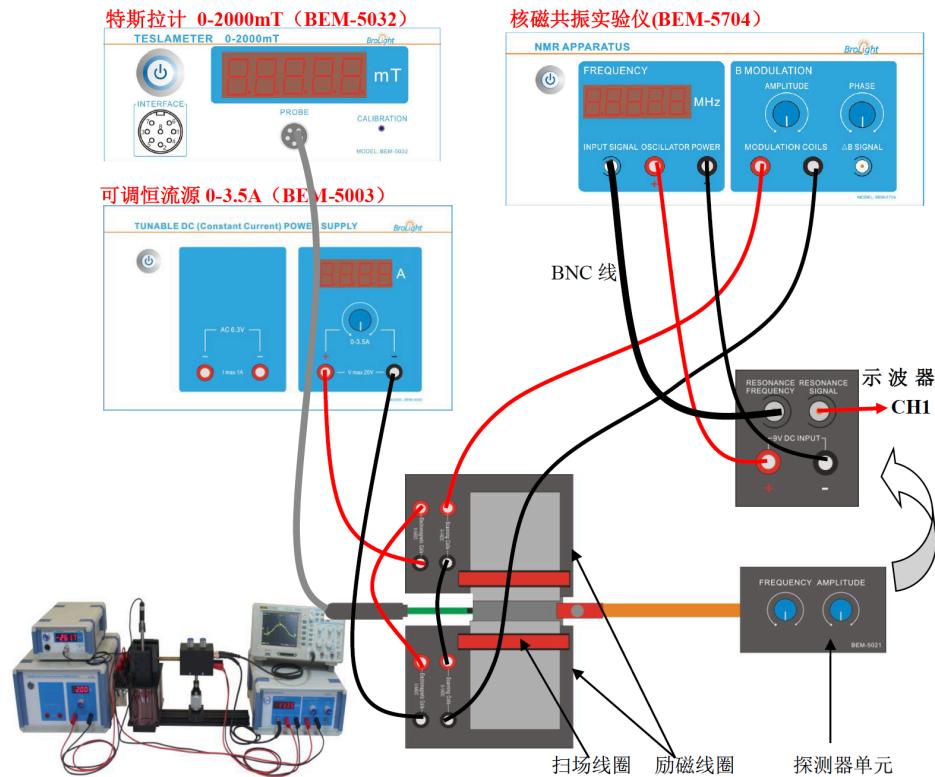


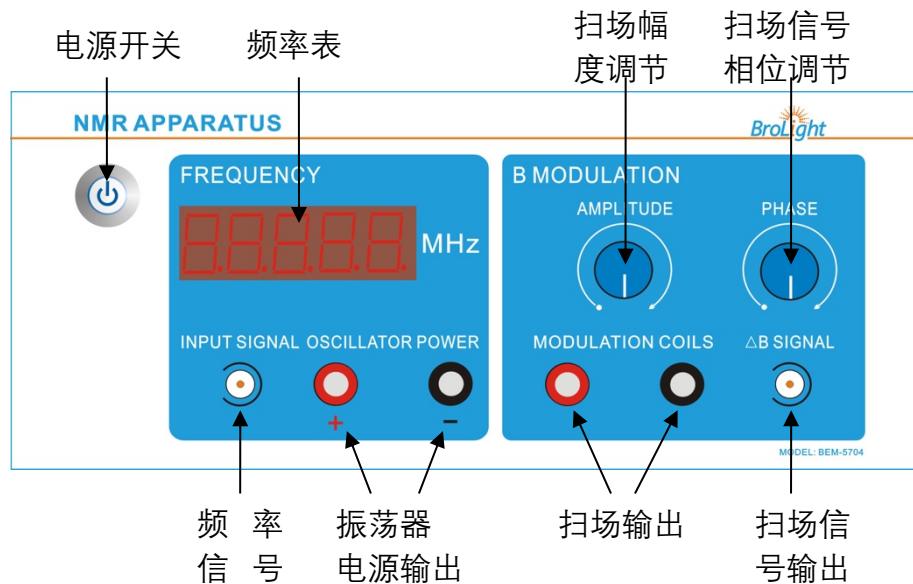
图10 核磁共振接线图

- 把2个励磁线圈串联连接到可调恒流电源0-3.5A的正负输出端(因为2个线圈磁场方向相反, 所以励磁线圈串联接线方式为: 黑-红-红-黑), 如上图。
- 把2个扫场线圈串联连接到核磁共振实验仪的磁场扫场输出端“MODULATION COILS”(第一个线圈的黑线连接第二个线圈的红线(如图), 第一个线圈的红线和第二个线圈的黑线连接到NMR实验仪的扫场输出端“MODULATION COILS”), 如上图。
- 把探测器单元的电源正输入端“9VDC INPUT”“+”(红)连接到核磁共振实验仪的振荡器电源“OSCILLATOR POWER”正输出端“+”(红), 负输入端“9VDC INPUT”“-”(黑)连接到核磁共振实验仪的振荡器电源“OSCILLATOR POWER”负输出端“-”(黑)。
- 用BNC导线连接探测器单元的频率端“RESONANCE FREQUENCY”和核磁共振实验仪的频率输入端“INPUT SIGNAL”。
- 用BNC线连接探测器单元共振信号端“RESONANCE SIGNAL”和示波器通道1(CH1)。
- 把特斯拉计探头连接到BEM-5032仪表的“PROBE”上。
- 连接各个设备的电源线, 用电源线连接设备后面的“AC POWER CORD, AC 110-120V~/220-240V~, 50/60Hz”插口和市电插座。(注意: 110-120V~ OR 220-240V~)

注意: 核磁共振励磁线圈磁场较强, 请避免手表、手机等物品靠近, 以免损坏。

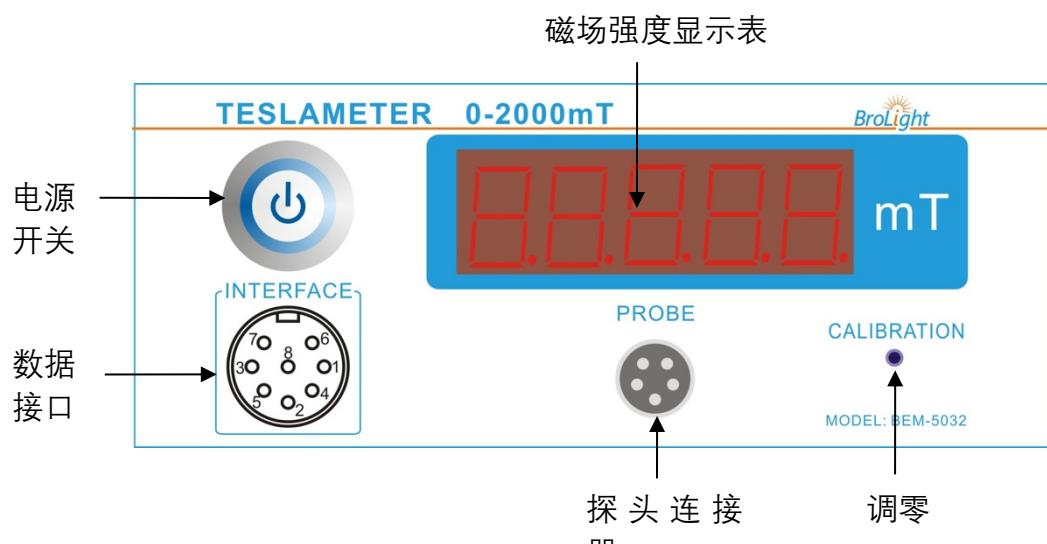
附录四：面板介绍

核磁共振实验仪 (NMR APPARATUS)



- 电源开关：控制设备电源的开和关。
- 频率表：显示核磁共振的频率。
- 频率信号输入：输入核磁共振的频率信号。
- 振荡器电源输出：输出振荡器的工作电源。
- 扫场输出：输出扫场线圈的电源。
- 扫场信号输出：输出扫场电源的波形信号。
- 扫场幅度调节：调节通过扫场线圈的电源幅度大小。
- 扫场信号相位调节：设置扫场信号输出的相位差。

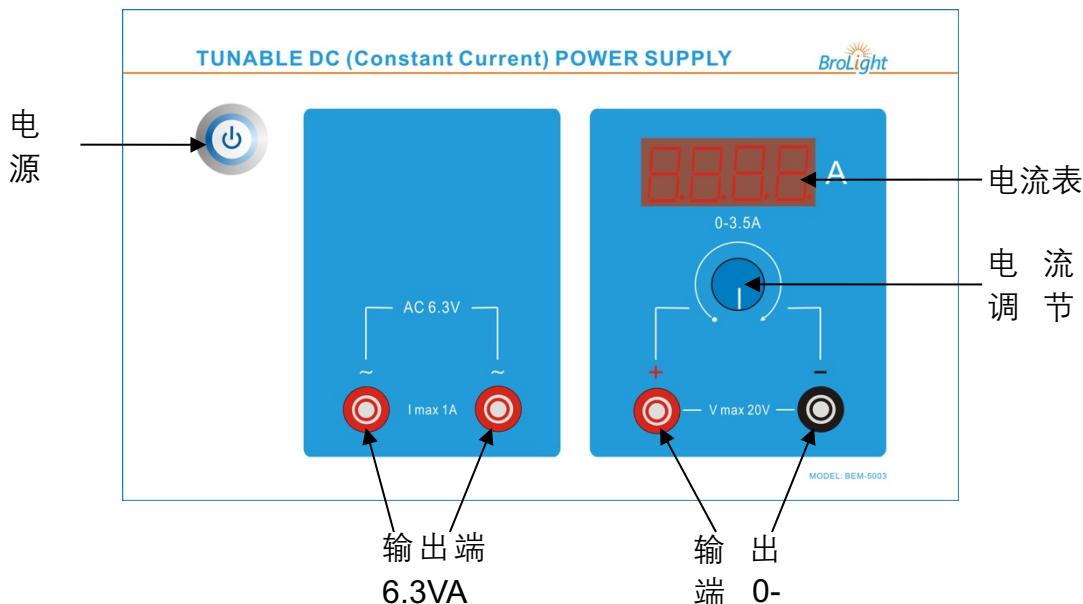
特斯拉计， 0-2000mT



- 电源开关：控制设备电源的开和关。
- 探头连接器：连接特斯拉计的探头。
- 调零：调节显示表为零。

- 磁场强度显示表：显示特斯拉计测量到的磁场强度数值。
- 数据接口：连接到数据采集器，0–2000.0mT VS 0–2.0V。

可调恒流电源 0–3.5A (Tunable DC (Constant Current) Power Supply)



- 电源开关：开启或者关闭设备电源。
- 电流调节旋钮：调节输出电流大小。
- 输出端：输出工作电源。
- 电流表：显示输出端口的电流值。

导线的连接



110-120V~/220-

240~

请确认您所在地的市电电压，并拨到与之相对应的电压。

注意：在您连接任何导线之前，请确认所有电源开关都处于关闭状态，所有的电压调节旋钮都逆时针旋到底。

注意：电源电压可以设置为 115VAC or 230VAC. 产品默认设置电源电压为 230V. 请确认你所使用的地区电源电压，以便正确设置产品输入电源。