

核磁共振

王艺霖*

物理学院 学号:2200011456

摘要: 核磁共振是具有非零自旋的原子核在外磁场的作用下, 吸收特定频率的电磁波而发生能级跃迁的过程。本实验从基本的共振频率调节操作开始, 首先观察了核磁共振的基本现象, 探究了射频场频率、幅度和扫场幅度, 以及电路盒左右位置对于共振信号的波形、幅度和位置分布的影响。之后利用共振条件和水样品中质子的共振频率对永磁铁的磁场强度进行了校准, 并根据校准值对聚四氟乙烯样品中氟原子核的 g 因子进行了测量, 同时测量了氟核的横向弛豫时间。此外, 还对纯水样本中的质子的共振信号进行了观察。

关键词: 核磁共振, 扫场, g 因子, 弛豫时间

I. 引言

1938 年美国科学家 **Rabbi** 利用原子束和不均匀磁场研究原子核磁矩时第一次观察到了核磁共振现象, 他也因此获得 1944 年的诺贝尔物理学奖。此后, 核磁共振技术不断得到改进和发展, 1946 年 **Purcell** 和 **Bloch** 分别用不同方法在常规物质中观察到核磁共振现象, 他们的发现和所用的方法成为现代核磁共振技术的基础。现在, 随着脉冲技术、傅里叶变换技术和各种双共振技术的发明和应用, 核磁共振探测的灵敏度、信噪比、分辨本领和检测速度都得到了很大的提高。

核磁共振研究的对象是处于基态的塞曼能级, 既可以研究粒子的结构与性质, 也可以研究物质内部不同层次的结构; 核磁共振具有不破坏物质原来状态和结构的优点, 因此在许多领域得到广泛的应用。本实验的目的是掌握核磁共振现象的原理和实验方法, 观察共振信号特征随各参量的变化, 并利用核磁共振校准磁场和测量氟核的 g 因子以及

* e-mail: wylin@stu.pku.edu.cn; mobile number: 15837187296

横向弛豫时间.

II. 实验

A. 实验装置

1. 概述

图 1 给出了核磁共振实验装置方框图, 实验装置主要分为三部分: 永磁铁和扫场线圈、样品盒和观测装置. 以下分别介绍三个部分.

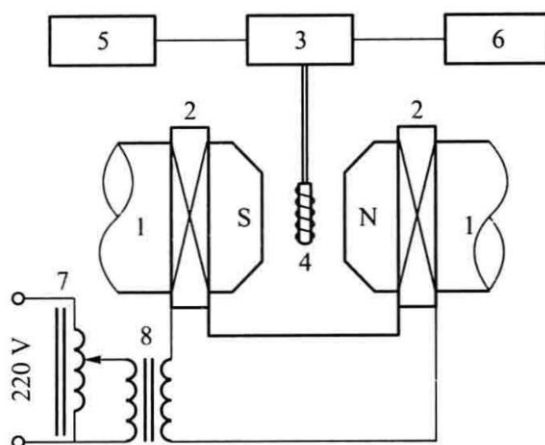


图 1 核磁共振实验方框图

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—220V/6V 变压器

2. 永磁铁和扫场线圈

这一部分的作用是提供 z 方向上的磁场 B_0 , 使得具有磁矩的原子核在磁场中发生塞曼分裂, 形成分立的能级. 扫场线圈使得恒定磁场 B_0 具有一定的展宽 B' , 从而使得当射频场的频率 ω 对应的磁场 $B = \frac{\omega}{\gamma}$ 位于 $[B_0 - B', B_0 + B']$ 的范围内的时候都可以观察到核磁共振的吸收信号, 这使得在实际操作中可以很方便地找到共振信号. 如果没有扫场, 那么观察到稳定的吸收信号几乎是不可能的, 边限振荡器本身的频率扰动就超过了共振频率的带宽.

3. 样品盒

样品盒包括电路盒、样品和振荡线圈. 本实验中采用的是单线圈法, 绕在样品外面的振荡线圈既是发射线圈, 也是接收线圈. 振荡线圈沿着 x 方向放置, 振荡时沿着轴线 x

方向产生一个交变的射频场 $B_x = 2B' \cos \omega t$ ，可以分解为两个方向相反的圆偏振场，对于 γ 为正的系，在 $x-y$ 平面上顺时针旋转的磁场，当 $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$ 时将发生共振吸收，而反方向旋转的圆偏振场影响很小。电路盒中的场效应管组成了边限振荡器，工作在刚刚起振的边际状态，其频率和幅度都可以连续调节。发生共振时样品吸收能量，会改变振荡线圈的 Q 值，从而可以观察到共振吸收的信号。

4.观测装置

观测装置包括示波器和数字频率计。示波器用来观察共振信号的波形，同时也可以将扫场输出作为示波器的 x 输入，就可以观察到吸收信号与频率差 $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ 的关系。数字频率计的作用是读取射频场的频率，频率的精确测量对于实验的精度具有很大意义；同时，由于调节边限振荡器的振幅时其频率也会发生变化，所以数字频率计可以用来控制频率不变而单独观察扫场线圈振幅的影响。

B.实验过程

1.调节核磁共振并观察现象

将水样品（含三氯化铁）放置在核磁共振仪中，将扫场线圈的幅度置于 100 格，将“检波输出”端和示波器连接，将“频率测试”端和数字频率计连接，调节示波器内扫描为 5ms/格。连续调节边限振荡器的频率，并观察示波器波形，直到可以观察到共振吸收峰。之后依次改变射频场频率、扫场幅度、电路盒左右位置和射频场幅度观察对吸收信号的波形、幅度以及位置分布的影响。

2.校准永磁铁的磁场

将样品置于 1 中所测量的磁场均匀性最好的位置，找到共振吸收信号后减小扫场幅度从而减小共振频率测量误差。根据共振条件和 25°C 水样品中质子的回旋频率 $\frac{\gamma}{2\pi}$ ，可以求出磁场的大小 $B_0 = \frac{V_H}{\gamma / 2\pi}$ ，同时利用扫场幅度对频率测量的不确定度进行估计

$$\Delta B = \frac{B'}{10} = \frac{(\nu_H' - \nu_H'') / 20}{\gamma / 2\pi}, \text{ 从而可以得到磁场的不确定度.}$$

3. 测量氟核的 g 因子

将聚四氟乙烯样品盒放在与 2 中相同的位置，调节共振后利用 $g = \frac{\nu_F / B_0}{\mu_N / h}$ 计算氟核的 g 因子，可以利用和 2 中相同的方法提高测量精度并对结果的不确定度进行估计。

4. 测量氟核的横向弛豫时间

将“扫场输出”信号作为示波器的轴扫描信号，使用示波器的 x-y 模式，可以读出共振吸收峰的半宽和扫场幅度的比值，接着测量出扫场幅度，就可以利用 $\frac{1}{T_2} = \frac{\Delta\omega}{2} = \pi(\nu_F' - \nu_F'') \frac{\Delta B}{2B'}$ 计算出横向弛豫时间 T_2 的大小。

5. 观察纯水的共振信号

利用纯水样品调节出核磁共振，并观察其波形，并与掺有三氯化铁的水样品中的质子共振信号进行对比。

III. 结果与讨论

1. 观察水的共振信号

调节出共振信号后继续调节射频场的频率，直到共振信号在示波器上呈现 10ms 的等间距分布，记录下此时的射频场频率 $\nu_0 = 20.9681\text{MHz}$ ，扫场幅度为 100 刻度，电路盒位置在 $x = 1.73\text{cm}$ 。接下来依次改变射频场频率、扫场幅度、电路盒左右位置和射频场幅度观察共振信号的波形、幅度和位置分布的变化，初始状态均为 10ms 等间距状态。

改变射频场频率，发现等间距时尾波最为密集，两个共振峰接近重合的时候尾波比较稀疏，这是因为等间距状态时扫场幅度的变化率最大，相应地通过共振点之后 $\omega - \omega_0$ 增长得也最快，所以尾波振动的频率越高；当从等间距状态向低频或高频调节时，共振峰的幅度均略有增大；从等间距状态出发，向低频或高频调节时信号的间距均会改变，变

成成对分布，从等间距向低频调节时相邻两峰靠右侧的振幅略大，而向高频调节时相邻两峰靠左侧的振幅略大。

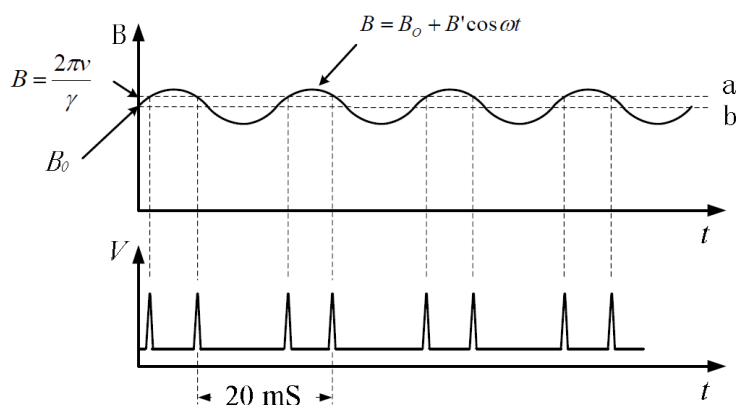


图 2 共振信号图

改变扫场幅度，发现扫场幅度越大，尾波越密集，这是因为扫场幅度越大，扫场幅度的变化率也就越大，从而尾波越密集；扫场幅度越大，信号的振幅就越小；信号的位置会随着扫场幅度的改变而改变，其原理如图 2 所示，射频场的频率所对应的磁场为 $B = \frac{2\pi\nu}{\gamma}$ ，而恒定磁场叠加扫场的强度是一个正弦函数，二者的交点会发生共振吸收，也就有吸收信号。

改变电路盒左右位置，本质上是改变样品所在位置磁场的均匀性。电路盒的位置对尾波的密集程度影响不大，但是电路盒越靠近边缘，也就是磁场越不均匀，尾波的个数就越少，也就是随时间衰减得越快，这是因为磁场的均匀性会减小样品的横向弛豫时间，导致尾波衰减更快；电路盒所处的位置磁场越不均匀，共振信号的振幅就越小；磁场的均匀性对于共振峰的位置分布几乎没有影响。经过观察，磁场最均匀的地方为 $x = 1.52\text{cm}$ 。

改变射频场幅度，共振信号的尾波没有明显变化，位置分布也几乎不变；从射频场幅度的最大值开始调节，射频场幅度越小，信号的幅度就越小，射频场的幅度减小到一定程度后，数字频率计不再示数，因此在本实验所使用的仪器条件和调节范围下，信号的幅度和射频场的幅度成正相关。

2.校准永磁铁的磁场

校准时电路盒放置在 $x=1.52\text{cm}$ 处，也就是磁场均匀性最好的位置。找到共振信号后尽可能减小扫场幅度，从而减小对于共振频率的测量误差。测量得到

ν_H / MHz	ν'_H / MHz	ν''_H / MHz
20.9572	20.9614	20.9516

利用水样品中质子的回旋频率可以计算出永磁铁的磁场大小：

$$B_0 = \frac{\nu_H}{\gamma / 2\pi} = 0.492226\text{T}$$

磁场的不确定度可以估计为扫场幅度的 $\frac{1}{10}$ ，从而可以估计出磁场的不确定度为

$$\Delta B = \frac{B'}{10} = \frac{1}{10} \cdot \frac{(\nu'_H - \nu''_H) / 2}{\gamma / 2\pi} = 1.2 \times 10^{-5}\text{T}$$

由于不确定度的首位数字为 1，将不确定度进行多保留一位。这个结果的相对不确定度为 $\frac{\Delta B}{B_0} = 2.5 \times 10^{-5}$ 。对于永磁铁的磁场校准的最终结果为

$$B_0 = (0.492226 \pm 0.000012)\text{T}$$

3.测量氟核的 g 因子

对氟核进行测量时依然将电路盒放置在 $x=1.52\text{cm}$ 的位置。在氟核的共振吸收信号最强的时候，射频场的幅度为十圈电位器上的 6.6 圈。

ν_F / MHz	ν'_F / MHz	ν''_F / MHz
19.7153	19.7205	19.7067

根据扫场幅度可以估计对共振频率测量的不确定度

$$\Delta \nu_F = \frac{1}{10} \cdot \frac{\nu'_F - \nu''_F}{2} = 7 \times 10^{-4}\text{MHz}$$

氟核的 g 因子为

$$g = \frac{\nu_F / B_0}{\mu_N / h} = 5.25456$$

测量结果的不确定度为

$$\frac{\Delta g}{g} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \nu_F}{\nu_F}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B_0}{B_0}\right)^2} = 4.3 \times 10^{-5}$$

氟核的 g 因子测量的最终结果为

$$g = 5.2546 \pm 0.0002$$

4. 测量氟核的横向弛豫时间 T_2

测量横向弛豫时间时，需要适当加大扫场幅度以提高测量精度，在本实验中将扫场幅度调节至 200 刻度处，测量得到的氟核共振频率为 $\nu_F = 19.7250\text{MHz}$ 。将扫场输出接到示波器的 X 输入，并打开示波器的 XY 输入模式，可以观察到共振吸收信号和频率差 $\Delta\omega$ 的关。利用示波器对吸收峰的半值宽度进行测量，得到对应的刻度在 100mV 下为 9 小格，而扫场幅度对应的刻度在 1V 下为 33 小格，二者的比值为

$$k = 0.0273$$

将示波器切换回吸收信号与时间的显示模式，测量扫场幅度对应的频率上下限

ν'_F / MHz	ν''_F / MHz
19.8508	19.5459

因此，氟核的横向弛豫时间 T_2 满足

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\Delta\omega}{2} = \frac{1}{2} \cdot 2\pi k(\nu'_F - \nu''_F) = 0.0261\text{MHz}$$

$$T_2 = 38.3\mu\text{s}$$

5. 观察纯水的共振信号

纯水的共振信号与掺杂有 FeCl_3 的水样品相比，共振吸收的信号大大减弱，在示波器上吸收峰仅表现为一个小尖，而掺杂有 FeCl_3 的水样品共振峰则非常明显。这是因为 Fe 作为过渡金属离子，属于顺磁离子，具有电子磁矩，因此可以在附近产生更强的局部磁场，对于核磁矩的弛豫作用产生巨大的影响，使得纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 都大大减小^[1]。而 T_1 的减小有利于信号的增强，因为饱和因子 $z = \frac{1}{1 + 2PT_1}$ ，不饱和的条件要

求 $P T_1 \ll 1$, 当 T_1 减小时, 射频场的幅度 B_1 就可以增大, 从而使得受激跃迁概率 P 增大, 而吸收信号的强度是与 P 成正比的.

IV. 结论

本实验从核磁共振现象的基本原理出发, 完成了对核磁共振现象的调节和观测. 在实验过程中, 改变了射频场频率、扫场幅度、电路盒左右位置 (本质上是磁场均匀性) 和射频场幅度等和核磁共振相关的参量, 并且观察了这些改变对于共振信号的形状、幅度和位置分布的影响. 并且利用了核磁共振完成了对永磁铁的磁场强度的校准, 以及对氟原子核的 g 因子的测量, 测量的相对不确定度都优于 10^{-5} . 本实验还对氟原子核的横向弛豫时间进行了测量, 巧妙地将这个不易测量的物理量转化为对几个容易测量的物理量的测量. 最后, 观察了纯水样品的共振吸收信号, 对于样品中的顺磁离子及其对共振信号的影响进行了分析.

[1] 吴思诚, 荀坤 2015 近代物理实验 (北京: 高等教育出版社) 第241页.{专著}

思考题

(一)实验过程思考题

1. (1)如果一开始找不到共振信号，可能有以下几个原因：a.射频场频率 ν 和恒定磁场对应的共振频率 $\frac{\gamma}{2\pi}B_0$ 相差较大；b.扫场幅度过小，导致难以定位信号的具体位置；c.示波器模式调整或信号输入不正确，可能误输入了扫场输出的信号而不是检波输出的信号；

找到信号后，改变射频场频率时共振信号在示波器上的分布发生变化，其原理和位置如图2所示，当共振信号在荧光屏上呈现10ms的等间距分布时，读取的频率才是和磁铁磁场 B_0 对应的共振频率。

(2)找到共振信号后，调节共振信号至10ms的等间距状态，接着减小扫场幅度，如果信号的位置发生了偏离，就再次将其调节至等间距状态，接着再次减小扫场幅度，依此类推。通过不断地减小扫场幅度，可以减小确定共振频率时的判断误差。

(3)在实际操作中，通过不断减小扫场幅度，可以减小对于共振频率测量的误差，当扫场幅度已经减小到不能再减小的程度时，我们可以认为此时共振频率测量的不确定度约为扫场幅度的 $\frac{1}{10}$ 。

2.利用示波器的XY输入模式观察到共振吸收信号与频率差的关系后，由于扫场的幅度是可以通过测量射频场频率的上下限确定的，因此整个图形的x方向上长度对应的频率应该等于 $(\nu'_F - \nu''_F)$ ，由此可以对横轴进行定标。

在具体测量 $\Delta\omega$ 的过程中，首先将示波器调到XY模式，测量峰值半宽和整个图形的横向长度的比例关系 k ，接着使用示波器的正常输入模式测量能够发生共振吸收的射频场的频率的上下限 ν'_F 和 ν''_F ，二者之差对应的就是整个李萨如图形的横向长度，因此吸收信号的半宽度 $\Delta\omega = 2\Delta\nu = 2k(\nu'_F - \nu''_F)$ 。