

连续与脉冲核磁共振 实验报告

王国胜, 201511140243

指导教师: 廖红波

实验日期: 2018 年 3 月 22 日

摘 要

本实验将分别用连续和脉冲核磁共振仪测量不同浓度 CuSO_4 水溶液中 ^1H 核的核磁共振表观横向弛豫时间 T_2^* 和横向弛豫时间 T_2 , 由此确定它们随溶液浓度的变化关系, 并测量甘油和二甲苯的相对化学位移。连续和脉冲核磁共振测试的结果表明, 随着硫酸铜溶液浓度的增大, 表观弛豫时间基本不变, 而实际横向弛豫时间则近似按指数规律衰减, 而这是由磁化强度进动和弛豫过程的性质决定的。连续法实验中还测量了磁场的均匀度 $\frac{\Delta B^*}{B_0} = 4.79 \times 10^{-5}$ 。最后将用脉冲核磁共振仪分析二甲苯和甘油的相对化学位移, 得出二甲苯两个峰之间相对化学位移 $\delta = 1.171 \times 10^4 \text{ ppm}$, 而甘油则观察不到化学位移; 由此我们将进一步分析其与分子构型的关系。

关键词: 核磁共振 拉莫尔进动 磁化强度弛豫过程 布洛赫方程 连续核磁共振波谱仪
脉冲核磁共振波谱仪 自旋回波 $90^\circ - \tau - 180^\circ$ 脉冲序列 化学位移

1 引言

布洛赫 (Felix Bloch) 和珀塞尔 (Edward Purcell) 分别在 1945 年发明了核磁共振技术, 大大提高了核磁矩的测量精度。核磁共振技术迅速、准确、分辨率高, 不破坏样品, 已经在许多研究和生产领域广泛应用。^[1] 两人最初发明此技术时采用的都是连续信号; 现代则一般采用脉冲信号组成脉冲序列, 因为后者可以避免外加恒定磁场不均匀性的影响, 并在短时间内集中更高的能量, 增大信号强度。^[2] 本实验中, 我们将以水、硫酸铜水溶液和甘油与二甲苯样品中的氢核为例, 用连续和脉冲两种核磁共振方法分别观测核磁共振现象和各种因素对共振信号的影响, 并从量子模型和准经典模型两个角度说明其成因。

2 实验原理

2.1 量子力学表述

2.1.1 原子核自旋

原子核自旋磁矩是其中核子磁矩的总和。质子自旋为 $\frac{1}{2}$, 自旋磁矩与自旋角动量同向; 而中子自旋为 $-\frac{1}{2}$, 自旋磁矩与自旋角动量反向。由此可知核自旋量子数 I 符合以下规律: 偶偶核 $I = 0$, 奇奇核 I 为整数, 其它 I 为半整数。核自旋量子数为 I 的原子核核自旋角动量

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

故其核自旋磁矩为

$$\mu_I = g_N \frac{e}{2m_p} P_I = g_N \frac{e\hbar}{2m_p} \hat{\mu}_I \sqrt{I(I+1)} = g_N \mu_N \sqrt{I(I+1)} = \gamma P_I. \quad (2)$$

式中 g_N 是核的朗德因子, m_p 为核子质量, μ_N 是玻尔磁子, γ 是旋磁比。

2.1.2 塞曼分裂

在静磁场中, \mathbf{P}_I 的取向量子化, μ_I 也随之量子化,

$$P_z = m_I \hbar \Rightarrow \mu_z = \gamma P_z = \gamma m_I \hbar, \quad m_I = I, I-1, \dots, -I. \quad (3)$$

由此产生的附加能量和相邻磁能级能量差为^[1]

$$E = -m_I \gamma \hbar B, \quad \Delta E = \gamma \hbar B = \hbar \omega. (\omega = \gamma B) \quad (4)$$

2.2 宏观理论

2.2.1 单核拉莫尔进动

在 P_z 量子化的假定下可以得到经典模型

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \frac{d\mathbf{P}}{dt} = \gamma(\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}) \quad (5)$$

考虑两种磁场:

- 静磁场 $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{\mathbf{k}}$ 下, 方程化为

$$\begin{cases} \frac{d^2 \mu_x}{dt^2} + \gamma^2 B_0^2 \mu_x = 0 \\ \frac{d^2 \mu_y}{dt^2} + \gamma^2 B_0^2 \mu_y = 0 \\ \frac{d\mu_z}{dt} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \mu_x = \mu \sin \theta \sin(\omega_0 t + \delta) \\ \mu_y = \mu \sin \theta \cos(\omega_0 t + \delta) \\ \mu_z = \mu \cos \theta \end{cases}, \quad (6)$$

其中 $\omega_0 = |\gamma B_0|$, $\theta = \langle \boldsymbol{\mu}, \mathbf{B}_0 \rangle$ 。这表明 $\boldsymbol{\mu}$ 将以拉莫尔频率 ω_0 绕 \mathbf{B}_0 进动; 其中 μ_\perp 和 μ_z 保持不变。

- 时变磁场 $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{\mathbf{k}} + B_1(\hat{\mathbf{i}} \cos \omega t + \hat{\mathbf{j}} \sin \omega t)$ 下, 当横向磁场 \mathbf{B}_1 的旋转角频 $\omega = \omega_0 = -\gamma B_0$ 时, 因为 \mathbf{B}_0 引起的 $\boldsymbol{\mu}$ 的运动是如上节所述的进动, 其相当于在与横向磁场固连的以 ω_0 转动的参考系中静止, 即 $\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial t} = 0$, 而同样的转动参考系中由横向磁场引起的运动是核磁矩绕静止的横向磁场的角频率为 $\omega_1 = |\gamma B_1|$ 的章动, 所以核磁矩在静止参考系中的运动是绕其横向磁场的进动与横向磁场绕 z 轴的转动的叠加。实验中 $B_1 \ll B_0$, 乘以旋磁比得 $\omega_1 \ll \omega_0$, 故可将横向场的作用效果看作另原有进动锥面上上下下振荡。^[1]

2.2.2 磁化强度的进动

宏观材料的磁化强度 $\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$ 在磁场中的运动是它内部各原子核磁矩的叠加形成的进动。在静磁场下达到热平衡时, 磁化强度中垂直磁场的分量相互抵消, 表现为沿磁场方向的 $M_0 = M_z$ 。

在 ^1H 核, $I = \frac{1}{2}$, 核磁矩在外磁场中具有附加能量形成两个磁能级

$$E_{m_I=\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \gamma \hbar B_0, \quad E_{m_I=-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0. \quad (7)$$

达到热平衡时, 按玻尔兹曼分布估算得到常温下气核两能级粒子数比约为

$$\frac{N_{20}}{N_{10}} \approx \exp \frac{\Delta E}{kT} = \exp \left(-\frac{\hbar \gamma B_0}{kT} \right) = \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \approx 1 - \frac{\hbar \omega}{kT} = 0.999993 \approx 1. \quad (8)$$

故知

$$M_0 = (N_{10} - N_{20})\mu \approx \frac{N\gamma\hbar B_0\mu}{2kT} = \frac{N\mu^2}{kT} B_0. \quad (9)$$

一般地,对核自旋量子数为 I 的物质构成的材料,可以求得平衡态磁化强度

$$M_0 = \frac{I+1}{3I} \frac{N\mu^2}{kT} B_0 = \chi_0 B_0, \quad (10)$$

其中 χ_0 为此核的顺磁磁化率。

而在此静磁场上叠加旋转的横向磁场后,磁化强度也将表现出与单核磁矩类似的进动行为;但由于磁矩与磁场平行时能量最低,材料中的所有核磁矩在横向的相位都倾向于保持与 B_1 的转动相位相同,核磁矩间还出现相位相干性。

2.2.3 弛豫过程

- 横向弛豫(自旋-自旋弛豫)是材料中磁化强度垂直磁场的分量 M_\perp 指数衰减的过程。其特征时间 T_2 定义为 M_\perp 衰减至初态的 $\frac{1}{e}$ 所需的时间。这是由于横向弛豫过程中横向分量的大小衰减速率与分量大小相关:

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}, \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}. \quad (11)$$

这一过程来源于不同原子核的自旋磁矩其横向分量的相位逐渐失去相干性。在 M_\perp 横向弛豫的过程中,随着共振频率远离横向磁场振动频率,转动系中表观横向磁场减小,在附近磁场(如核周围的其它原子等离子产生的磁场)的作用下,样品中的原子核自旋磁矩之间交换与旋转磁场的作用能,向不同方向进动,相位逐渐解相干,叠加得到的材料磁化强度的横向分量因此逐渐减小。

由此可知这一过程是通过原子核之间交换能量实现的,所以 T_2 主要与核的性质及所处化学环境相关,可以用于检测材料内部成分。

液体中的局部磁场一般比固体小很多,所以其横向弛豫时间较长,可达 $10^2\text{--}10^3\text{ms}$ 。向水中添加顺磁离子(Cu^{2+} , Fe^{3+} 等)可以增大局部磁场,缩短其横向弛豫时间。

- 纵向弛豫(热弛豫)是磁化强度平行磁场的分量 M_z 在共振后逐渐恢复到与周围环境热平衡时的值 M_0 的过程。其特征时间定义为 $M_z - M_0$ 衰减到原来的 $\frac{1}{e}$ 所需的时间。纵向弛豫速率满足方程

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1(M_z - M_0)}. \quad (12)$$

这一过程是通过高能态的核作无辐射跃迁放能,恢复与周围环境的热平衡实现的,所以 T_1 容易受环境温度的影响。

一般材料中 $T_2 < T_1$ 。

2.2.4 布洛赫方程

磁化强度在磁场中的进动及弛豫过程可以统一用布洛赫方程

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{\hat{i}M_x + \hat{j}M_y}{T_2} - \hat{k} \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (13)$$

描述。实验中的横向磁场不是旋转的磁场而是固定方向的水平交变磁场,其产生的线偏振磁场可以分解为左右旋两个分量,由于 ^1H 的旋磁比为正,只有其顺时针偏振的分量影响磁化强度的运动。

2.2.5 稳态解

取固连于 \mathbf{B}_1 且 z' 轴与 z 轴重合的旋转参考系 $x'y'z$, 设 M_\perp 在 x', y' 轴的分量分别为 $u, -v$, 则由布洛赫方程可得:

$$\begin{cases} \frac{du}{dt} = -(\omega_0 - \omega)v - \frac{u}{T_2} \\ \frac{dv}{dt} = (\omega_0 - \omega)u - \frac{v}{T_2} - \gamma B_1 M_z, \quad (\omega_0 = \gamma B_0) \\ \frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} + \gamma B_1 v \end{cases} \quad (14)$$

在平衡态下 $\frac{d\mathbf{M}}{dt} = 0$, 此时上式的解为稳态解

$$\begin{cases} u = \frac{\gamma T_2^2 (\omega_0 - \omega) M_0}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} B_1 = \chi'_R B_1, \\ v = \frac{\gamma T_2 M_0}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} B_1 = \chi'_I B_1, \quad (\omega_1 = \gamma B_1, \chi' = \chi'_R + i\chi'_I \text{ 是复磁化率}) \\ M_z = \frac{[1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)] M_0}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2}. \end{cases} \quad (15)$$

[1]

2.3 扫描磁场下的共振信号

实验采用连续核磁共振波谱仪(如图)提供纵向扫描磁场和横向射频磁场

$$(B_0 + B' \cos \omega' t) \hat{k} + B_1 \cos \omega t \hat{i}, \quad (16)$$

其中垂直磁场的固定分量和交变分量分别由永磁铁和通有 50Hz 正弦交变电流的扫场线圈 $L_m - L'_m$ 提供, 横向射频磁场则由射频边限振荡器中的电感线圈 L 提供。

此线圈接在射频边限振荡器中的一个振荡频率可调的谐振电路中, 后者中的电流信号一方面经放大后输出到频率计, 另一方面其振幅通过检波和放大转化为一个检波输出电平并可通过示波器观察。这一谐振电路的电源振荡频率始终处于它的谐振频率附近; 在没有加入试样时, 此电路的电流信号为一稳定的简谐电流信号, 检波输出电平为一常值, 示波器显示为一水平线。实验中, 在线圈 L 中插入试样, 调节振荡器谐振频率 ω_r 至

$$\frac{\omega_r}{\gamma} \in [B_0 - B', B_0 + B'], \quad (17)$$

则在 B_z 振荡的一个周期之内将有两个时刻 $t = t_1, t_2$ 满足 $\omega_r = \gamma B_z(t) = \omega_0(t)$ 的条件;这时如果纵向磁场满足慢通过条件,即扫场周期相对弛豫时间足够长 $\frac{\omega'}{2\pi} \gg T_1$,纵向磁场可以看作是准静态的,那么样品的极化强度 x 分量在这两个时刻附近将按照式 (15)变化:

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \frac{d(u \cos \omega t)}{dt} - \frac{d(v \sin \omega t)}{dt} \\ &= -\omega B_1 (\chi'_R \sin \omega t + \chi'_I \cos \omega t) \\ &= -\omega B_1 |\chi'| \sin(\omega t + \phi),\end{aligned}\quad (18)$$

从而在线圈 L 中激起与此变化率成正比的感应电动势 $\mathcal{E}_i = -\frac{d\Phi}{dt} \propto -\frac{dM_x}{dt} \propto \sin(\omega t + \phi)$,其产生的感应电流 $I_i \propto \cos(\omega t + \phi)$ 叠加在谐振电路的电流 $I_0 \propto B_x = B_1 \cos \omega t$ 上,使谐振电路发生谐振,总电流振幅变大、振荡器检波输出电平-时间波形上形成一个峰。随着 B_z 的变化,到 $\omega_0 \approx \omega$ 时, χ_R' 可以忽略,所以感应电流的振幅 $I_{i,\text{amp}} \propto \omega B_1 \chi'_I \propto v[\omega_0(t)]$;慢通过时短时间内 $\omega_0(t)$ 可以看作线性变化,所以共振峰形状与 $v(\omega_0)$ 相同,为一洛伦兹型峰。此时谐振电路总电动势的频率接近电路的谐振频率,故受到扰动后电路出现谐振,电流振幅变化较大,利于测量。振幅最大时, $\omega_0 = \omega \approx \omega_r$,频率计示数 ω 即为核磁共振的频率。

本实验中扫场频率较高,不满足慢通过条件,形成核磁共振后纵向磁场很快偏离 $\frac{\omega}{\gamma}$,而 M_\perp 仍在弛豫过程中, M_x 的变化不符合稳态解(式 (18)), $\frac{dM_x}{dt}$ 的频率与 ω 有一个小的差值,感应电流 I_i 与谐振电路原有的电流 I_0 叠加后呈现拍频。发生核磁共振时, $\frac{dM_x}{dt}$ 的频率为 ω_0 ,所以总振幅波动的频率为 $2 \cdot \frac{\omega_0 - \omega}{2} = \omega_0 - \omega$;同时感应电流的振幅正比于 $\frac{dM_x}{dt}$,随着的 M_x 横向弛豫过程的进行 M_x 指数衰减, $I_{i,\text{amp}}$ 也指数衰减。所以共振峰之后输出电平的变化量呈现振幅指数衰减的振荡形状

$$\Delta I_{\text{total}} = \Delta I_{\text{total},0} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cos[(\omega_0 - \omega)t + \phi]. \quad (19)$$

但实际上连续核磁共振对纵向磁场均匀度的要求很高。因为不同位置的磁感应强度不同会造成样品不同区域的横向磁化强度以不同的速率进动,弥散开来,互相抵消。本实验中的磁场变化幅度 ΔB^* (最大与最小磁感应强度之差)对信号衰减的影响远远超过了 M_\perp 横向弛豫的影响,测得的衰减常数 $T_2^* < T_2$,通常称为表观弛豫时间。表观横向弛豫时间满足

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B^*}{2}, \quad (20)$$

而磁场不均匀度可根据式 (19)所示波形的参数表示为

$$\Delta B^* = \frac{2\pi\omega' \ln \frac{y}{y_0}}{\omega_0 \arcsin \frac{x}{x_0}} \cdot B_0. \quad (21)$$

其中 ω', ω_0 分别是纵、横向磁场在共振时的圆频率, x, y, x_0, y_0 分别是某一尾波峰到共振峰的距离、这一尾波峰的对固定电平的高度、共振峰到尾波消失点的距离和共振峰的高度。^[1]

2.4 脉冲磁场下的共振信号

2.4.1 磁场脉冲

若只在 t_p 的短时间内加脉冲磁场 B_1 (不是简谐波), 那么转动系中旋磁比为 γ 的原子所产生的磁化强度分量 M_γ 将绕它转动 $\theta = \gamma \left(\int_{-\infty}^{\infty} B_1 \sin \gamma B_z t dt \right) \cdot t_p$, 称为倾倒角。若取 B_1 足够大使得 $\theta = 90^\circ$ (或 180°) 而且 $t_p \ll T_2 < T_1$ (以致这段时间的弛豫过程可忽略), 就称此脉冲为 90° 脉冲 (或 180° 脉冲)。脉冲后磁化强度由 $M_{\gamma,0} \hat{k}$ 变为有横向分量, 由此开始弛豫则提供横向磁场的横向线圈内即可感应出 $M_{\gamma,\perp}$ 衰减的信号, 称为自由感应衰减信号 (FID)。由此可见 90° 脉冲后 FID 信号最强而 180° 脉冲后恰好没有 FID 信号。最终的信号是

2.4.2 脉冲序列与自旋回波

可以用 $90^\circ - \tau - 180^\circ$ 脉冲序列激发自旋回波。令 $t_p \ll T_2^* < \tau < T_2 < T_1$, 则 M 经过 90° 脉冲作用后将变为横向, 旋转系中恒沿 x' 轴方向, 其不同方向的分量将因为纵向磁场的不均匀性而散开, 同时各自以较慢的速率发生横向弛豫, 不同原子核的磁矩逐渐解相干; 这两种效应造成 M_\perp 的衰减在横向磁场线圈中激发一个初始幅值为 $U(0)$ 的指数衰减的振荡信号 (衰减常数为 T_2^*)。经过 τ ($T_2^* < \tau < T_2$) 时间后, 不同分量已经充分散开一个角度 α , 每个分量按照它的局域磁场不均匀性的情况决定的方向进动; 而不同原子核的磁矩解相干的过程进行得较少。这时再加一 180° 脉冲, 则不同分量各自绕 x' 轴旋转 180° , 夹角变为 $360^\circ - \alpha$, 进动方向和速率不变。于是在 2τ 时刻, 这些分量重新汇合, 之后即重复与 $0 \sim \tau$ 时段的变化过程, M_\perp 指数衰减的衰减率相同, 与横向磁场线圈感应得到一个自旋回波信号; 这一时刻磁场不均匀性的影响被抵消, 而各原子核磁矩解相干的过程造成的 M_\perp 减小进行了一部分, $M_\perp(2\tau) = M_\perp(0) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right)$, 所以此时的衰减速率是 0 时刻的 $\exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right)$ 倍; 故自旋回波的初始峰值

$$U(2\tau) = U(0) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right). \quad (22)$$

保持 $U(0)$ 不变, 测量多组 $U(2\tau) - \tau$ 数据即可拟合出横向弛豫时间 T_2 。^[1]

2.5 化学位移

原子核磁矩的运动还受到附近的电子感应磁场和其它原子的磁场的影响。这些影响可以概括为使原子核实际感受到的磁场比外磁场偏小 σ (屏蔽系数) 的比例, 即

$$B_n = B_0(1 - \sigma). \quad (23)$$

所以样品中某成分引起的磁化强度的共振频率不仅依赖于其原子的种类, 还依赖于其化学环境:

$$\omega_0 = \gamma(1 - \sigma)B_0. \quad (24)$$

一般 $\sigma \lesssim 10^{-3}$, 所以通常用参考物质的屏蔽系数定义样品某种原子核的相对化学位移

$$\delta = \frac{\sigma_R - \sigma_S}{1 - \sigma_S} \times 10^6 \approx (\sigma_R - \sigma_S) \times 10^6 \quad (25)$$

来描述该种核的化学环境。^[1]

3 实验内容

3.1 仪器连接准备

先预热:打开脉冲核磁共振温度控制主机后面板的电源开关,过一段时间可以看到温度升高,经过 3-4 个小时,磁铁温度稳定在 36.50 摄氏度(有时会在 36.44 摄氏度 36.56 摄氏度之间变化,属正常现象)。将 5% CuSO₄ 水溶液样品放入探头内,插入磁铁间隙中。将磁场扫描电源上的扫描输出的两个输出端与磁铁面板中的扫描电源接线柱连接,将共振仪后面板上的相移输出连接到示波器的 CHI,而放大器电源与边限振荡器四芯电源接头连接;将边限振荡器的信号输出用 Q9 线接示波器的 CH2,频率计输出用 Q9 线接频率计的 A 通道(频率计的通道选择:A 通道,即 1Hz-100MHz;FUNCTION 选择:FA;GATE TIME 选择:1s。打开磁场扫描电源、频率计和示波器的电源。

3.2 核磁共振信号的调节

- 调节边限振荡器的频率粗调电位器,待发现信号之后,旋动频率调节细调旋钮,在此附近捕捉信号,当满足共振条件 $\omega_0 = \gamma B_0$ 时,可以观察到。调节旋钮时要尽量慢,因为共振范围非常小,很容易跳过。
- 调出大致共振信号后,同时调节样品在磁隙中的位置以得到尾波最多的共振信号,此时样品处于磁场较均匀的位置,因为尾波越多对应 T_2^* 越长,即 ΔB^* 越小。调节频率微调至信号等宽,此时频率计上的频率就是样品的共振频率,因为信号等宽说明同一周期中的两次共振都发生在扫场波形的节点处,对应 $B_z = B_0$ 。记录下此时样品信号的形状和信号的最大值。
- 根据式 (20) 估算样品的表观横向弛豫时间。
- 磁场均匀度测量:根据式 (21),测量相关的实验参数,并计算磁场的非均匀度,扫描频率为 50Hz。
- 按同样的方法分别测量 1%、0.5%、0.05% 的 CuSO₄ 水溶液和纯水的共振信号的形状、信号最大值、 T_2 相互比较。
- 实验中应保持样品位置不变,测量前检查样品是否充满样品池。
- 氢的旋磁比为 42.577MHz。

3.3 脉冲核磁共振

- 仪器连接准备:检查各实验仪器是否连接正确。
- 信号粗调:将 0.05% CuSO₄ 样品放入样品池,关好盖板。
- 打开 PNMR 脉冲核磁采集软件,点击连续采集按钮,电脑控制发出射频信号,频率一般在 20mHz,另外初始值一般为脉冲间隔 0.20ms,第一脉冲宽度 10-20ms,第二脉冲宽度 30-60ms。在软件给出的初始条件下,仔细调节磁铁调场电源,小范围改变磁场,当调至合适值时,可以在采集软件界面中观察到共振信号(调节合适也可以观察到自旋回波信号)。这时调节主机面板上磁铁匀场电源使磁场均匀度最佳,即信号尾波最多、自旋回波最强。
- 用自旋回波法测量横向弛豫时间:在上一步的基础上,将脉冲间隔调节至调节第一脉冲宽度使其作用时间满足 90° 脉冲条件(判断依据:第一 FID 信号最大),并调节第二脉冲宽度至第一脉冲宽度的两倍左右(因为仪器本身特性,并不完全是两倍关系)作为 180° 脉冲,然后仔细并反复调节匀场电源、调场电源、第

一脉冲宽度和第二脉冲宽度。使自旋回波信号最大。在上一步的基础上,将脉冲间隔调节至调节第一脉冲宽度使其作用时间满足 90° 脉冲条件(判断依据:第一 FID 信号最大),并调节第二脉冲宽度至第一脉冲宽度的两倍左右(因为仪器本身特性,并不完全是两倍关系)作为 180° 脉冲,然后仔细并反复调节匀场电源、调场电源、第一脉冲宽度和第二脉冲宽度。使自旋回波信号最大。应用软件测量不同脉冲间隔情况下(至少取 6 个间隔)的回波信号大小,进行指数拟合得到横向弛豫时间。

- 自由感应衰减(FID)信号测量表观横向弛豫时间。

将脉冲间隔调节至最大(60ms),第二脉冲宽度调节至 0ms,只剩下第一脉冲,仔细调节调场电源和匀场电源(电源粗调和电源细调结合起来用),并小范围调节第一脉冲宽度,使尾波最大,应用软件通过指数拟合测量表观横向弛豫时间。

- 换取不同浓度 CuSO_4 水溶液样品(0.1%,0.3%,0.5%,1%,5%),分别测量样品的横向弛豫时间和表观横向弛豫时间。
- 测量样品的相对化学位移:分别放入甘油和二甲苯样品,调节匀场电源、调场电源使自旋回波信号最大,然后分别测量两种样品的相对化学位移。

4 实验结果与分析讨论

4.1 连续核磁共振实验

预热脉冲核磁共振恒温箱至 36.50°C 左右,将 5% CuSO_4 水溶液样品放入探头内,插入永磁铁-射频磁场线圈对中间,按子图(8a)连接仪器并选择频率计模式,打开仪器电源。

依次调节边限振荡器的频率粗、细调电位器找到共振信号后,调节样品在磁场中的方位至共振信号后的尾波最多(即 ΔB^* 最小,如子图(1a))。此时调节频率微调至信号等宽(如子图(1b)),同一周期中的两次共振都发生在扫场波形的节点处,对应 $B_z = B_0$,即已满足共振条件 $\omega_0 = \gamma B_0$ 。由于扫描频率固定为 50Hz,可调节任意两共振峰间距对应频率为 100Hz。根据式(19),测量图中每组信号的中包络线相对无共振时电平的高度下

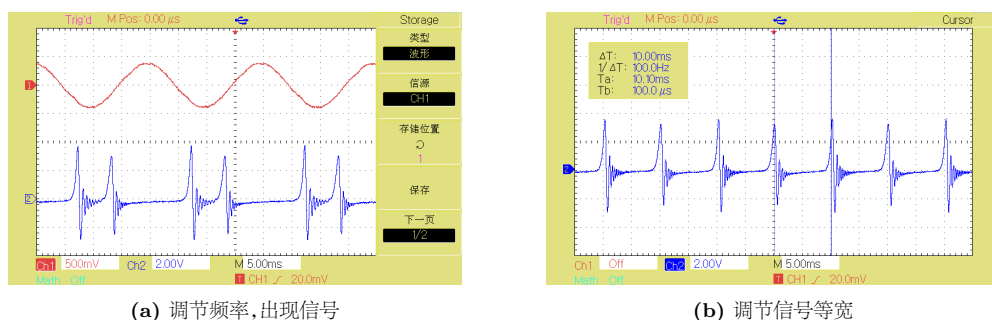
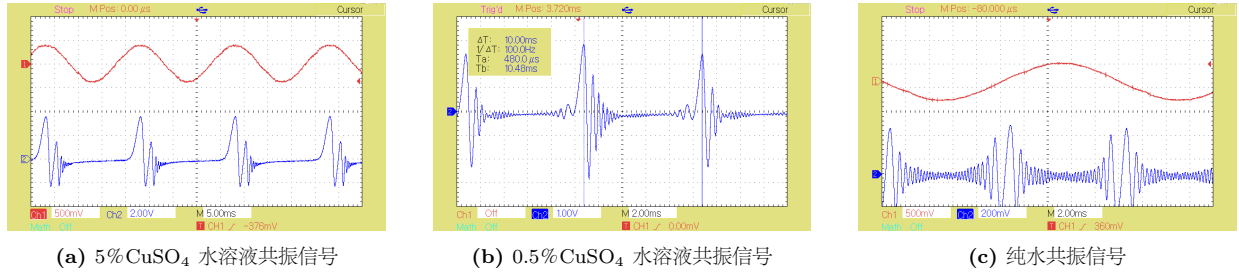


图 1 5% CuSO_4 水溶液样品共振信号

降到其最大值(共振峰)的约 $1 - \frac{1}{e}$ 处位置与对应共振峰的时间差,即为样品的表观横向弛豫时间 T_2^* 。又据式(21),测量相关参数,即可计算磁场的均匀度 ΔB^* 。测量结果见表 1。由此得出的平均值为

$$\frac{\Delta B^*}{B_0} = 4.79 \times 10^{-5}. \quad (26)$$

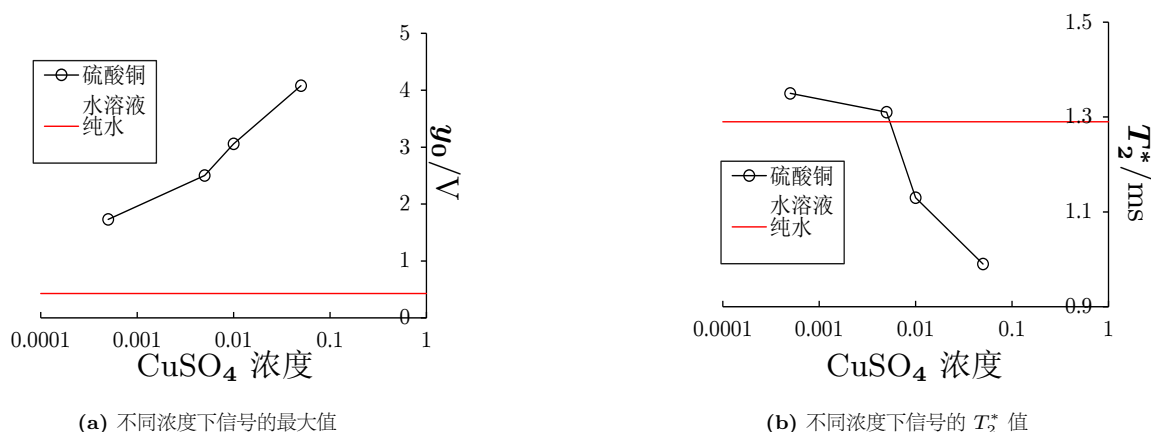
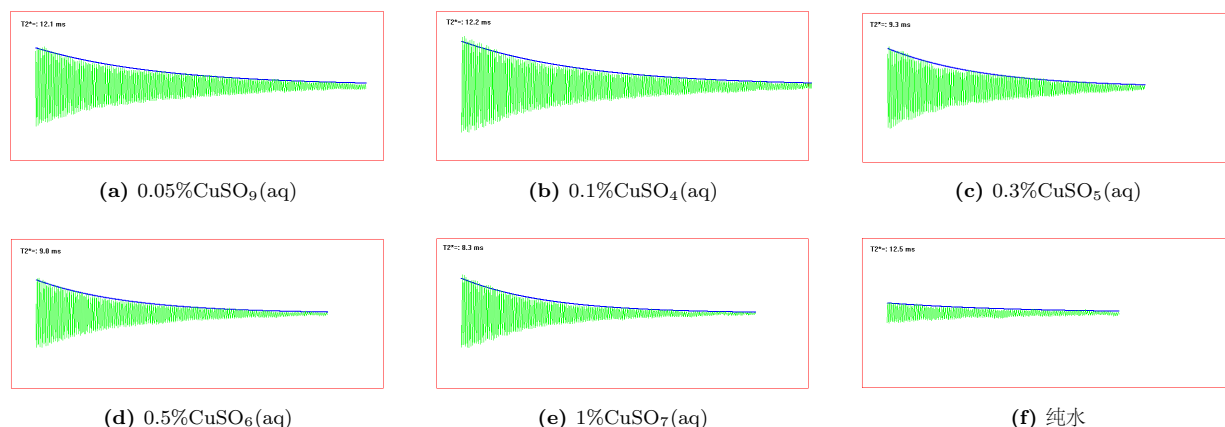
图 2 不同浓度 CuSO₄ 水溶液及纯水样品共振信号

再按同样的方法分别测量 1%、0.5%、0.05% 的 CuSO₄ 水溶液和纯水的共振信号的形状 (如图 2) 并计算样品的表观横向弛豫时间 T_2^* 和磁场的不均匀度相对值 $\Delta B^*/B_0$, 结果亦见表 1。另由图 2 可见, 硫酸铜浓度越低, 共振信号之前的信号就越多, 再纯水中则与共振信号之后的尾波几乎等长。这可能是因为浓度较低时, 此前的衰减更多地是由不同磁场强度区域的磁化强度进动不同造成的, 一旦重新汇合便又能形成峰值, 即色散信号 u 。下文的实验结果将表明, 低浓度溶液样品的实际的弛豫时间其实已经超过这里的共振峰间距 (50ms), 证实此处的推测。

表 1 连续核磁共振实验结果

CuSO ₄ 浓度	5%	1%	0.5%	0.05%	0
共振频率 f_0/Hz	21.512	21.509	21.507	21.504	21.503
共振峰高 y_0/V	4.08	3.06	2.50	1.73	0.43
第一尾波峰位置 x_1/ms	0.7800	0.7900	0.8100	0.8400	0.8700
第一尾波峰高 y_1/V	1.98	1.77	1.56	1.11	0.224
第二尾波峰位置 x_2/ms	1.260	1.270	1.300	1.330	1.360
第二尾波峰高 y_2/V	0.960	1.02	0.900	0.650	0.126
第三尾波峰位置 x_3/ms	1.660	1.660	1.690	1.720	1.740
第三尾波峰高 y_3/V	0.480	0.600	0.540	0.390	0.076
第四尾波峰位置 x_4/ms	2.000	1.990	2.030	2.050	2.070
第四尾波峰高 y_4/V	0.240	0.370	0.350	0.270	0.080
尾波消失位置 x_0/ms	3.550	3.330	3.320	3.570	3.840
表观横向弛豫时间 T_2^*/ms	0.9900	1.130	1.310	1.350	1.290
$\Delta B^*/B_0$ 测量值	6.44×10^{-5}	4.52×10^{-5}	4.10×10^{-5}	4.16×10^{-5}	4.73×10^{-5}

比较不同浓度下信号的最大值和 T_2^* (如图 3), 可见硫酸铜溶液共振峰的强度随着浓度的增大而增大, 且都强于纯水的共振强度, 这是由于水中添加的顺磁离子 (这里是 Cu^{2+}) 含有未成对电子, 顺磁离子的未成对电子可以增大每个氢核周围的局部磁场, 促进它们的磁矩相位解相干, 缩短其横向弛豫时间 T_2 ; 而实验结果中 T_2^* 随浓度变化的变化不大, 这说明式 (21) 中外磁场不均匀度对表观横向弛豫时间的贡献占了主要部分, 外磁场不均匀度过大, 无法由此估计实际的横向弛豫时间。

图 3 5% CuSO_4 水溶液样品共振信号图 4 不同浓度 CuSO_4 水溶液及纯水样品共振信号拟合表观横向弛豫时间

4.2 脉冲核磁共振实验

按子图 (8a) 连接仪器后, 先将 0.05% CuSO_4 样品放入样品池, 关好盖板。打开 PNMR 脉冲核磁采集软件, 点击连续采集按钮发射射频信号, 频率设为 20MHz。先将时脉冲间隔设为 0.20ms, 第一脉冲宽度设为 10-20ms, 第二脉冲宽度 30-60ms, 再仔细调节磁铁调场电源, 小范围改变磁场, 使得软件显示的共振信号 (调节合适也可以观察到自旋回波信号) 最强。这时调节主机面板上磁铁匀场电源使磁场均匀度最佳, 即信号尾波最多、自旋回波最强。

4.2.1 横向弛豫时间测量

调节第一脉冲宽度使其作用时间满足 90° 脉冲条件 (第一 FID 信号最大), 并调节第二脉冲宽度至第一脉冲宽度的两倍左右 (因为仪器本身特性, 并不完全是两倍关系) 作为 180° 脉冲, 然后反复细调匀场电源、调场电源、第一脉冲宽度和第二脉冲宽度至自旋回波信号最大。取不少于 6 个间隔, 测量不同脉冲间隔情况下回波信号的大小, 进行指数拟合得到横向弛豫时间 (如图); 再指数拟合第一脉冲后的共振信号, 得到表观横向弛豫时间 (如图 4 和 5)。测量结果见表 2。

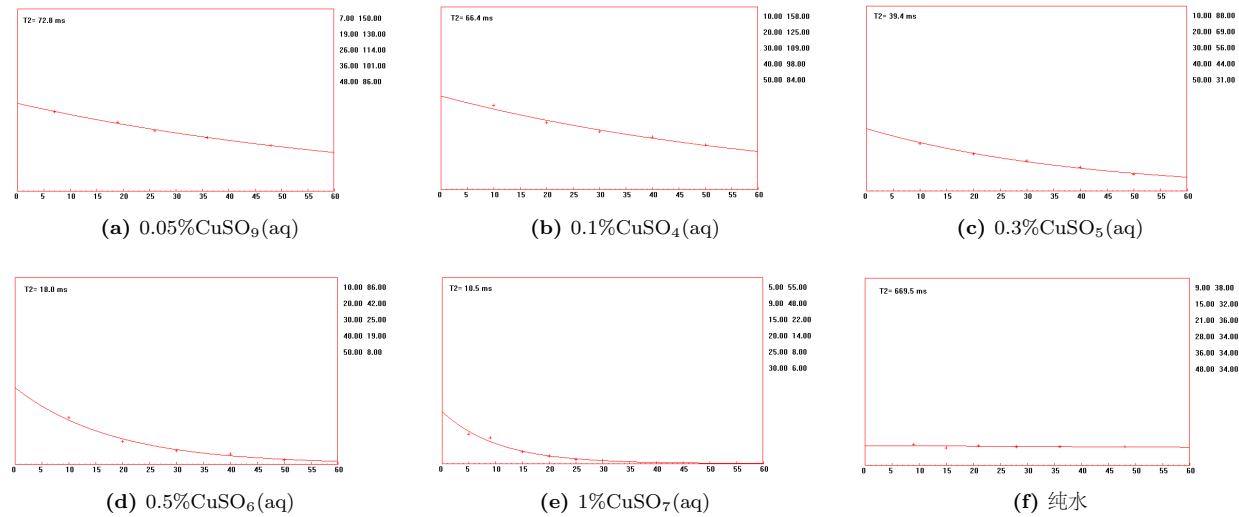


图 5 不同浓度 CuSO₄ 水溶液及纯水样品回波信号拟合横向弛豫时间

表 2 脉冲核磁共振实验结果

试样	T_2/ms	T_2^*/ms	$t_{p,1}/\text{ms}$	磁铁调场电源显示/V
0.1%CuSO ₄ (aq)	66.4	12.2	0.30	2.55
0.3%CuSO ₄ (aq)	39.4	9.3	0.26	2.54
0.5%CuSO ₄ (aq)	18.0	9.0	0.26	2.54
1%CuSO ₄ (aq)	10.5	8.3	0.26	2.54
5%CuSO ₄ (aq)		2.8	0.26	2.54
纯水	669.5	12.5	0.36	2.54
0.05%CuSO ₄ (aq)	72.8	12.1	0.36	2.54

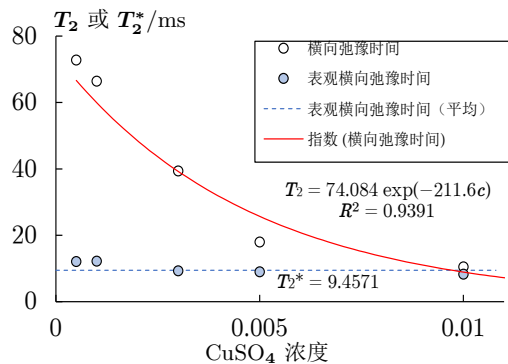


图 6 横向弛豫时间和表观横向弛豫时间随样品中硫酸铜浓度的变化

和二甲苯的共振信号中则分别有 1 个(图中的三个极大值相距很近且起伏不大,没有超过噪声的幅度)和 2 个共振峰,说明其中分别有一种和两种氢核表现出核磁共振:甘油($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$)只有碳原子上的氢一种(羟基中的氢一般不表现),而二甲苯($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3$)有甲基上的氢和苯环上的氢两种。

图 7 中的各个峰值测量结果见表 3。根据式 (24)和(25)可以化得

$$\delta = \frac{\omega_S - \omega_R}{\omega_S} \times 10^6. \quad (27)$$

由此算出甘油和二甲苯中各极大值对硫酸铜溶液中氢原子的相对化学位移如表 3。而二甲苯两个峰之间的相对化学位移则为

$$\delta = \frac{\Delta\omega}{\omega} \times 10^6 = 1.171 \times 10^4 \text{ ppm}. \quad (28)$$

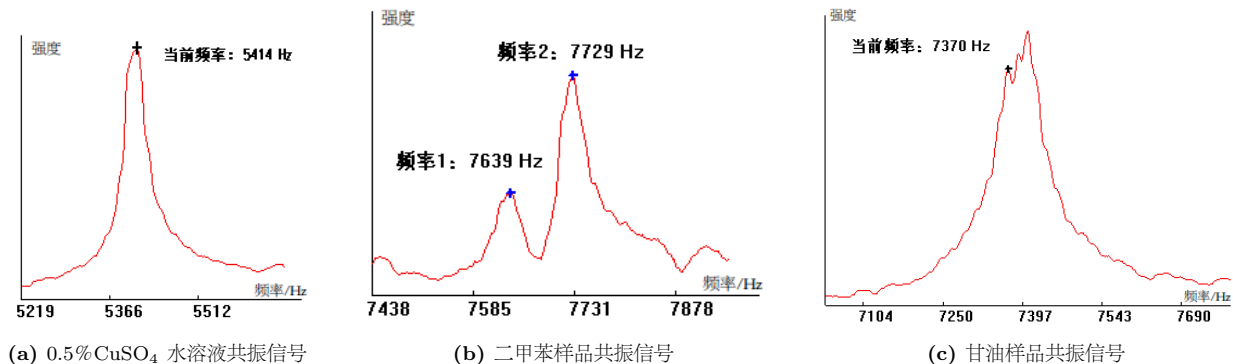


图 7 不同浓度 CuSO_4 水溶液及纯水样品共振信号

表 2 中数横向弛豫时间和表观横向弛豫时间随样品中硫酸铜浓度的变化关系如图 6 所示。由图可见,随着样品浓度的增大,表观横向弛豫时间基本不变,而实际横向弛豫时间大致按指数衰减。这说明水中添加的顺磁离子(这里是 Cu^{2+})含有未成对电子,增大了每个氢核周围的局部磁场,促进它们的磁矩相位解相干,缩短其横向弛豫时间 T_2 ;而 T_2^* 的测量中外磁场不均匀度对表观横向弛豫时间的贡献占了主要部分,外磁场不均匀度过大,随浓度变化的变化就很小。

4.2.2 化学位移测量

分别放入甘油和二甲苯样品,调节匀场电源、调场电源使自旋回波信号最大,然后分别测量两种样品的相对化学位移。由图 7 所示的实验结果可见,0.5% CuSO_4 水溶液的共振信号只有一个主要峰值,即只有一种氢核;而甘油

表 3 化学位移测量结果

样品	共振峰频率/Hz	相对化学位移 δ /ppm	$t_{p,1}$ /ms	磁铁调场电源显示/V
0.5% CuSO ₄ 水溶液 (参考)	5414	0	0.20	2.60
甘油	7370, 7390, 7407	0.2654, 0.2674, 0.2691	0.20	2.60
二甲苯	7639, 7729	0.2912, 0.2995	0.20	2.60

5 结论与建议

实验分别用连续和脉冲核磁共振仪测量了不同浓度 CuSO₄ 水溶液中 ¹H 核的核磁共振表观横向弛豫时间 T_2^* 和横向弛豫时间 T_2 。连续核磁共振中,试样在扫描磁场达到共振磁场时发生核磁共振,共振信号的最大值随着溶液浓度增大而增大,较浓的硫酸铜溶液在共振磁场处之后表现出振幅指数衰减的振荡的吸收信号,较稀的溶液和纯水还表现出共振峰之前的色散信号;脉冲核磁共振实验中则可以观察到由 $90^\circ - \tau - 180^\circ$ 脉冲序列后出现自旋回波,说明不均匀磁场下进动速率不同的磁化强度分量可以重新汇合并继续表现弛豫过程,由此测量出不同浓度样品的表观和实际横向弛豫时间如表 2。连续法测得的磁场不均匀度平均为 $\frac{\Delta B^*}{B_0} = 4.79 \times 10^{-5}$ 。两种方法的实验结果都表明:随着硫酸铜溶液浓度的增大,表观弛豫时间基本不变,而实际横向弛豫时间则近似按指数规律衰减。这是由于溶液中的顺磁离子产生的局域磁场影响了氢核周围的磁场环境,加快了氢核的弛豫过程,而表观横向弛豫时间由于外磁场不均匀性的影响占主导,在此实验的精度下难以反映弛豫过程的影响。实验用脉冲核磁共振试验仪对二甲苯和甘油的相对化学位移测量,得出二甲苯两个峰之间相对化学位移 $\delta = 1.171 \times 10^4$ ppm,而甘油则观察不到化学位移,这说明前者的分子构型包含两种氢原子,后者则只包含一种独立的氢原子。

* * * * *

参 考 文 献

[1]. 北京师范大学物理实验教学中心.2018.3. 近代物理实验 II 讲义.14-28 页.
[2]. Pulsed Nuclear Magnetic Resonance: Spin Echoes, MIT Department of Physics, 2017

A 仪器参数

两次实验的仪器连接方式如图 8所示。

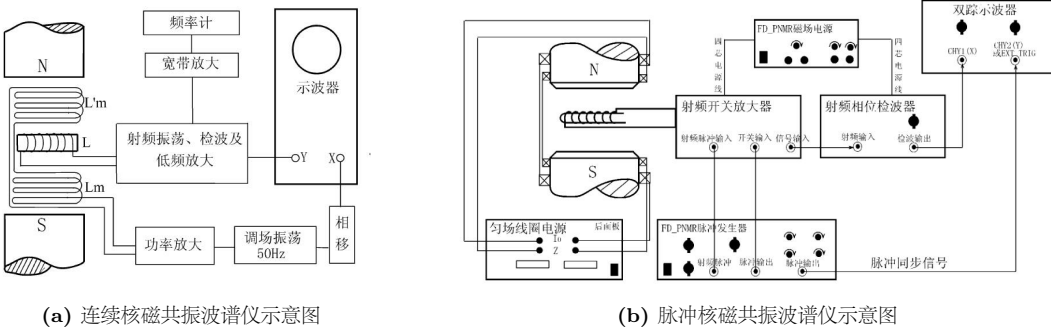


图 8 5% CuSO₄ 水溶液样品共振信号

B 实验注意事项

C 实验记录

实验记录见图 9至11。

实验记录

1. 连续核磁共振

CuSO ₄ 浓度	5%	(扫描上升段的信号)			
f/Hz 共振频率	21.51202				
y ₀ /V 共振峰值高度	4.08				
(T ₂ [*])/ms 1/2高度位置	~0.9900				
x _i /ms 某尾波峰位置	0.7800, 1.260, 1.660, 2.000				
y _i /V 尾波峰高度	1.98 0.960 0.480 0.240				
x ₀ /ms 尾波消失点位置	3.550				

CuSO ₄ 浓度	1%				
f/Hz	21.509535				
y ₀ /V	3.06				
T ₂ [*] /ms	~1.130				
x _i /ms	0.7900 1.270 1.660 1.990				
y _i /V	1.77 1.02 0.600 0.370				
x ₀ /ms	3.330				

图 9 实验记录 1

CuSO ₄ 浓度	0.5%				
f/Hz	21.507(441)				
T ₂ [*] /ms	1.310				
x _i /ms	0.8100	1.300	1.690	2.030	
y _i /V	1.56	0.900	0.540	0.350	
x ₀ /ms	3.320				
y ₀ /V	2.50				
CuSO ₄ 浓度	0.05%				
f/Hz	21.504(111)				
y ₀ /V	1.73				
T ₂ [*] /ms	1.350				
y _i /V	1.11	0.650	0.390	0.270	
x _i /ms	0.8400	1.330	1.720	2.050	
x ₀ /ms	3.570				
纯水					
f/Hz	21.503(057)				
y ₀ /V	0.428				
T ₂ [*] /ms	1.290				
y _i /V	0.224	0.126	0.0760	0.0800	
x _i /ms	0.8700	1.360	1.740	2.070	
x ₀ /ms	3.840				

2. 冲击振荡共振

(在连续法中T₂^{*}主要由ΔB^{*}决定,变化很小)

试样	T ₂ /ms	T ₂ [*] /ms	t _{PM} /ms	磁铁矿场电源显示/V
0.05% CuSO ₄ (aq)	27.5	10.8	0.36	2.59
0.1% CuSO ₄ (aq)	66.4	12.2	0.30	2.55
0.3% CuSO ₄ (aq)	39.4	9.3	0.26	2.55
0.5% CuSO ₄ (aq)	18.0	9.0	0.26	2.54
1% CuSO ₄ (aq)	10.5	8.3	0.26	2.54
5% CuSO ₄ (aq)	—	2.8	0.26	2.54
纯水	669.5	12.5	0.36	2.54
0.05% CuSO ₄ (aq)	72.8	12.1	0.36	2.54

廖 2018.3.22

图 10 实验记录 2

3. 化学位移				t _{p1} /ms	U
甘油	f ₁ /Hz	f ₂ /Hz	Δf/Hz	0.20	2.54V 2.60V
二甲苯	7370, 7390, 7407			0.20	2.60V
	7639, 7729, 90				

图 11 实验记录 3