核磁共振

唐延宇 PB22030853

2024 年 4 月 25 日

摘要

核磁共振自被发现以来,便因其能够反映物质内部结构,同时又不破坏物质本身,同时灵敏度较高,而具有较高的应用价值与前景,一直成为研究的热门.本实验主要对核磁共振现象进行观察研究,利用核磁共振现象测定氢原子与氟原子的磁旋比与朗德因子,并根据核磁共振的原理测定了永磁体磁场的均匀性.此外,实验者还自行设计方案实现了对调制磁场峰值的测定.通过本次实验,实验者对核磁共振的原理与基本实验方法有了较为清晰的认知.

1 引言 [1]

1.1 实验背景

1946 年,美国斯坦福大学布洛赫 Block 与哈佛大学 Purcell 各自独立地在对一般物质的观察中发现了对电磁波吸收和色散的核磁共振信号. 自此之后,便有多位物理学家投身于核磁共振的相关研究中,并以因此获得诺贝尔奖. 可见,核磁共振这一课题具有较高的研究价值与应用前景. 由于磁共振能够反映物质内部结构,同时又不破坏物质本身,同时灵敏度较高,使之成为了确定物质分子组成结构的重要方法在医药领域、化学领域、工业领域都有非常多的应用. 因此,了解该实验的基本原理与方法具有重要的意义.

1.2 实验原理

Larmour 进动 具有磁矩 μ 的粒子处于稳恒磁场 B_0 中时,会受到力矩 $\tau = \mu \times B_0$ 作用,依据角动量定理,有:

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t} = \tau = \mu \times B_0 \tag{1}$$

上式中 L 表示粒子具有的角动量, 又由 $L=\frac{\mu}{\gamma}$, 有:

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}}{\mathrm{d}t} = -\gamma \boldsymbol{B_0} \times \boldsymbol{\mu} \tag{2}$$

3 引言 [1]

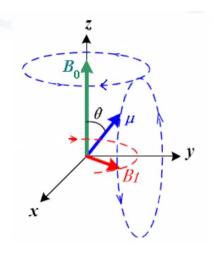


图 1: Larmour 进动发生共振时的矢量图解

上述式子的物理含义即为 μ 绕着 B_0 进动, 进动角频率 $\omega_0 = \gamma B_0$.

若磁场 $B_0 = B_0 \hat{z}$, 则当 x - y 平面内出现一个旋转磁场 B_1 , 且该磁场进动频率满足 $\omega = \omega_0$ 时, 磁矩将再绕 B_1 进动, 结果使得其与原本磁场间夹角增大, 即体现为粒子从磁场中吸收能量, 这便是核与磁场间的共振.

Zeeman 分裂 量子力学指出,微观粒子自旋磁矩与自旋角动量间存在关系:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{S} \tag{3}$$

其中 $\gamma = g \frac{q}{2m}$ 为磁旋比, g 为 Lande g-因子且其自旋角动量的 z 方向分量是量子化的, 即:

$$S_z = m\hbar\hat{z} \tag{4}$$

其中磁量子数 m 只能够取 [-l,l] 间的整数值,l 为角量子数. 在外场中,磁矩与外场的相互作用能 $E=-\mu\cdot B_0=-\gamma m\hbar\hat{z}$,在氢原子等二能级体系中,两能级间的能极 $\Delta E=\gamma\hbar B_0=g\mu_N B_0,\ \mu_N=\frac{e\hbar}{2m_p}$ 称为核磁子. 当在与外磁场 B_0 垂直的方向上加一交变电磁场,当其频率满足:

$$h\nu = \Delta E = \gamma B_0 \hbar \tag{5}$$

则粒子能吸收电磁场的能量(**实为吸收一个光子**),从而在分裂的 Zeeman 能级间进行跃迁,产生强弱不同的共振信号.

1.3 实验方法

研究核磁共振有两种方法,一是稳态法,用连续的射频场(即旋转磁场 B_1)作用到核系统上,观察到核对频率的响应信号.另一种是脉冲法,用射频脉冲作用在核系统上,观察到核对时间的响应信号.

以观察信号区分,可观察色散信号或吸收信号. 从信号的检测来分,可分为感应法、平衡法和吸收法. 测量共振时,核磁矩吸收射频场能量而在附近线圈中感应到的信号,称为感应法. 测量由于共振使电桥失去平衡而输出的电压即为平衡法. 直接测量由于共振使射频振荡线圈中负载发生变化的方法即为吸收法. 本实验使用稳态吸收法来观察核磁共振现象.

用稳态法进行核磁共振实验时,为了观察核磁共振信号,可以固定 B_0 ,让 B_1 的 频率连续变化而通过共振区,当 (5) 式成立时,则出现共振信号,此为扫频法. 若使 B_1 的频率不变,让 B_0 连续变化而扫过共振区,则为扫场法. 考虑到本实验所测样品的性质,采用扫频法.

为了方便观察共振信号,可在永磁体磁场 B_0 上叠加一低频交变电磁场 $\tilde{B}=B_m\sin 100\pi t$, 使得 ΔE 在一定范围内变化,共振条件可改写为:

$$h\nu = \gamma \hbar (B_0 + B_M \sin 100\pi t) \tag{6}$$

当一个周期内的两次共振在时域上间距相等时,上式可进一步改写为:

$$h\nu = \gamma \hbar B_0 \tag{7}$$

这便是本实验测量磁旋比 γ , 进一步得到 Lande g-因子的具体实验方法.

2 实验内容

2.1 实验仪器与参数

- 样品:提供实验测量的对象例子,氢(样品为掺入硫酸铜的水),氟(样品为聚四氟乙烯)
- 永磁体: 提供稳恒外磁场 B_0 , 中心磁感应强度约为 $489\,\mathrm{mT}$.
- 边限振荡器: 产生射频磁场, 提供一个垂直于外磁场 B_0 的高频电磁场频率(旋转磁场 B_1), 并将探测到的共振信号放大后输出到示波器, 其频率可由频率计读出.
- 绕在永磁铁外的磁感应线圈: 提供叠加在永磁铁提供的稳恒场上的调制场 $B=B_m\sin 100\pi t$.
- 调压变压器: 为磁感应线圈提供 50 Hz 可调电压.
- 频率计: 可读出射频场的频率.
- 示波器: 观察共振信号的波形以及判断共振是否形成.

4 数据处理

2.2 实验步骤

1. 采用含有 1% $CuSO_4$ 的水样品,将样品置于磁场中心,改变射频频率,调出共振信号;

- 2. 观察扫场 \tilde{B} 频率和射频频率改变对共振信号的影响;
- 3. 测定 ${}^{1}H$ 原子的磁旋比 $\gamma_{\rm H}$ 以及 Lande q-因子 $q_{\rm H}$
- 4. 改变样品的位置,测量 4 个不同位置的 B_0 ;
- 5. 设计方案,测量调制场峰值 B_m 的大小;
- 6. 测定 ^{19}F 原子的磁旋比 $\gamma_{\rm F}$ 以及 Lande q-因子 $q_{\rm F}$

3 数据处理

3.1 扫场频率对共振信号的影响

现象: 随扫场频率改变, 共振信号出现的周期也随之改变, 表现为扫场频率越高, 共振信号出现的周期越短.

解释: 由于在稳恒场上叠加了一个调制场, 总磁场表现为 $B = B_0 + \tilde{B}$, 从而总磁场的变化周期与调制场相同, 也就是原子能级的变化周期与调制场相同, 又由于共振是由射频场 B_1 给予的能量与原子能级差相等引起的, 故而共振信号出现的频率始终与调制场频率保持相同.

3.2 射频频率对共振信号的影响

现象: 随射频频率增加, 共振信号经历了从无-调制场一个周期内一个信号-一个周期内两个信号-一个周期内一个信号-无的变化过程.

解释: 由于共振是是由射频场 B_1 给予的能量与原子能级差相等引起的,即满足 (6),采用图象法研究,如图2所示,共振出现即意味着直线 $E=h\nu$ 与能级差曲线 $\Delta E=\gamma\hbar(B_0+B_m\sin100\pi t)$ 存在交点,则由图可知,随着射频频率 ν 增大,直线与曲线的交点数确呈 0-1-2-1-0 的变化规律.

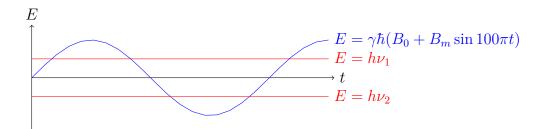


图 2: 实验理论图象

3.3 测定氢原子与氟原子的磁旋比及朗德 g-因子

实验时,在保证共振信号等间距出现时,测得的实验数据记录如表1所示:

表 1: 1H 与 19F 共振频率数据测量记录表

实验序号	1	2	3	4	5	6
^{1}H						
$ u/\mathrm{MHz}$	20.942	20.941	20.942	20.941	20.943	20.943
-19F						
$ u/\mathrm{MHz} $	19.694	19.694	19.693	19.695	19.695	19.693

根据以上数据, 氢原子的共振频率平均值 $\bar{\nu}=20.942\,\mathrm{MHz},\,\mathrm{则}$ 氢原子的磁旋比为:

$$\gamma_{\rm H} = \frac{2\pi\bar{\nu}}{B_0}$$

$$= \frac{2\pi \times 20.942 \times 1 \times 10^6}{0.489} \text{ Hz/T}$$

$$= 2.69 \times 10^8 \text{ Hz/T}$$
(8)

继而, 氢原子的朗德因子为:

$$g_{\rm H} = \frac{\gamma_{\rm H}\hbar}{\mu_N} = 5.618\tag{9}$$

氟原子的共振频率平均值 $\bar{\nu} = 19.694 \, \mathrm{MHz}$, 则氢原子的磁旋比为:

$$\gamma_{\rm F} = \frac{2\pi\bar{\nu}}{B_0}$$

$$= \frac{2\pi \times 19.694 \times 1 \times 10^6}{0.489} \text{ Hz/T}$$

$$= 2.53 \times 10^8 \text{ Hz/T}$$
(10)

继而, 氟原子的朗德因子为:

$$g_{\rm F} = \frac{\gamma_{\rm F}\hbar}{\mu_N} = 5.284\tag{11}$$

磁场位置编号	1	2	3	4
$\nu/{ m MHz}$	20.940	20.938	20.937	20.936

表 2: 不同位置处共振频率数据测量记录表

3.4 不同位置处永磁铁磁场强度测定

实验中,改变样品的位置,并在四个位置处利用前述方法测定共振信号等距时的共振频率,所得数据如表2所示.则各位置处的磁感应强度可如下计算:

$$B_{1} = \frac{2\pi\nu_{1}}{\gamma} = 489.1 \,\mathrm{mT}$$

$$B_{2} = \frac{2\pi\nu_{2}}{\gamma} = 489.06 \,\mathrm{mT}$$

$$B_{3} = \frac{2\pi\nu_{3}}{\gamma} = 489.04 \,\mathrm{mT}$$

$$B_{4} = \frac{2\pi\nu_{4}}{\gamma} = 489.01 \,\mathrm{mT}$$
(12)

分析可知,永磁体磁场的极大不均匀度为:

$$\eta \triangleq \frac{\Delta B_0}{B_0} = \frac{0.09}{489.05} = 0.2\% \tag{13}$$

故而可认为永磁体产生的磁场基本均匀.

3.5 调制磁场峰值测定

实验方案 根据实验原理图象图2可知, 当射频场频率 ν 逐渐增大时, 直线与曲线在一个周期内的交点数呈现 0-1-2-1-0 的变化规律, 则当共振信号即将消失时, 满足关系:

$$h\nu = \gamma \hbar (B_0 + B_m) \tag{14}$$

则可以得到:

$$B_m = \frac{2\pi\nu}{\gamma} - B_0 \tag{15}$$

测量结果 根据以上讨论, 实验测得 $\nu_{\text{max}}=20.946\,\text{MHz},$ 从而 $B_m=\frac{2\pi\nu_{\text{max}}}{\gamma}-B_0=2.48\,\text{G}.$

4 分析与讨论(思考题)

1. B_0, B_1, \tilde{B} 的作用与区别

本实验中, B_0 是由永磁铁产生的近似均匀磁场, B_1 是由边限振荡器产生的与

 B_0 垂直的高频磁场, \tilde{B} 是由永磁铁外部线圈产生的与 B_0 平行的低频磁场. 它们的区别可分别从经典电动力学和量子力学的角度如下解释:

- 从经典电动力学的角度看, B_0 使得原子在其中发生进动, 而当外加磁场 B_1 频率与这一进动频率相同时, 便会发生核磁共振, \tilde{B} 使得原子进动频率 在一定范围内变化, 这增加了扫频过程中, 核磁共振出现的几率
- 从量子力学的角度看, B_0 使得原子的能级发生了 Zeeman 分裂, 使得原本简并的能级分裂, 而若 B_1 提供的能量刚好与这一能级差相同, 原子便能进行跃迁, 发生核磁共振, \tilde{B} 使得这一能级差在一定范围内波动, 增加了核磁共振发生的几率.

2. 利用核磁共振测量 B_0 的方法

根据

$$B = \frac{2\pi\nu}{\gamma} \tag{16}$$

可得, 当原子的磁旋比 γ 获知时, 便可利用本实验中利用的方法测定共振频率 ν , 进而测得磁感应强度 B_0 .

5 总结

本实验利用扫频法,通过核磁共振现象测定了氢原子(样品为含硫酸铜的水)及氟原子(样品为聚四氟乙烯)的磁旋比 $\gamma_{\rm H}=2.69\times 10^8\,{\rm Hz/T},\ \gamma_{\rm F}=2.53\times 10^8\,{\rm Hz/T}$ 与朗德因子 $g_{\rm H}=5.618,\ g_{\rm F}=5.284$; 再利用测得的这些数据检验了永磁铁磁场的均匀性,测得极大不均匀度 $\eta=0.2\%$,说明该磁场均匀性较好; 最后设计实验方案测定了调制磁场的峰值 $B_m=2.48\,{\rm G}$. 在这一过程中,实验者了解了核磁共振的基本原理及其用于半固体、微量样品的研究前景,并获悉了核磁共振从一维谱图到今二维、三维、乃至四维的发展历程,对分子结构和分子间关系的认知更加清晰.

6 致谢

感谢物理实验中心的仪器购置与实验室建设工作! 感谢赵霞老师的平台搭建工作! 感谢实验过程中梁燕老师的讲解与对实验者的认真纠正、指导!

参考文献

参考文献

[1] 中国科学技术大学物理实验教学中心. 核磁共振(实验讲义). 2024.03.