核磁共振

滕一鸣*

北京大学物理学院 学号: 2000011380 (实验日期: 2024 年 5 月 30 日)

本实验观察了 FeCl₃ 溶液中质子的磁共振信号和聚四氟乙烯 (PTFE) 中氟核的磁共振信号. 实验利用质子磁共振信号测得了样品盒位于 $1.7~{\rm cm}$ 处的永磁铁磁感应强度为 $0.49432\pm0.00002~{\rm T}$, 并利用氟核的共振信号测得了 F 核的 g-因子为 5.2567 ± 0.0004 , 而其横向弛豫时间为 $43.8~{\mu}{\rm s}$. 实验同时观察了纯水的磁共振信号并发现其极为微弱,验证了添加 FeCl₃ 可以通过缩短质子的纵向弛豫时间而增大饱和因子进而增强信号.

关键词:核磁共振,弛豫时间

I. 引言

Stern-Gerlach 实验让微观粒子的磁矩成为了物理学家的关注对象,而对核磁共振 (Nuclear magnetic resonance, NMR) 的理论预言便发源于 Isidor Rabi 在 1938 年对该实验的理论推广进行的研究. Rabi 在其文章 [1] 中仅考虑了气态样本的 NMR 现象,液态或固态样本的 NMR 理论则由 Felix Bloch 与 Edward Mills Purcell 在 1952 年提出 [2]. 三人的工作表明,诸如 ¹H 这样的拥有非平凡磁矩的原子核在磁场中会吸收特定频率的电磁波并发生共振,并且一个分子中的不同原子拥有不同的共振频率. 这一理论上的洞见为人们研究复杂分子的化学性质与微观结构提供了新的灵感,最终Russell H. Varian 在 1951 年提交了商用 NMR 设备的专利, Varian 联合公司则在翌年推出了第一台商用 NMR 测量仪 [2].

核磁共振技术能够提供关于物质微观结构和动态行为的详细信息,因而现已被广泛应用于化学、医学和工程等领域. 本实验旨在通过观察不同实验条件下的核磁共振现象,进一步了解这一技术的原理和应用. 具体实验步骤包括: 使用水样品(掺有 $FeCl_3$)检测质子的核磁共振信号,校准永久磁铁的磁场; 使用 PTFE 样品测定氟核的 g-因子,并估测样品中氟核的横向弛豫时间. 同时,本实验还将比较"纯水"样品与掺有 $FeCl_3$ 的"水"样品之间的共振信号差异. 我们通过本实验不仅验证了核磁共振现象,还深入探讨了不同实验条件对核磁共振信号的影响,而这将极大地加深我们对该技术的认识.

II. 理论原理

根据量子力学, 原子核自旋角动量 P 的数值 P 不能连续变化, 只能取一些离散值:

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

其中,I 为自旋量子数,只能取 $0,1,2,\cdots$ 等整数值或 $1/2,3/2,5/2,\cdots$ 等半整数值. 对于不同的核 \overline{s} ,I 分别有不同的确定数值: 例如对于本实验涉及的质子和氟核,自旋量子数 I 都等于 1/2.

类似的,原子核的自旋角动量在空间某一方向(例如 z 方向)的分量也不能连续变化,其数值也只能取一些离散值,称为空间量子化:

$$P_z = m\hbar, (2)$$

 $^{^{\}ast}$ tengyiming@stu.pku.edu.cn; (86)13287560665

其中,m 为磁量子数, 只能取 $I, I-1, \dots, -I+1, I$ 共 (2I+1) 个数值.

自旋角动量 P 不为 0 的原子核具有共线取向的磁矩 μ , 且二者满足关系

$$\boldsymbol{\mu} = g \cdot \frac{e}{2m_{\rm p}} \boldsymbol{P},\tag{3}$$

其中,e 为元电荷, m_p 为质子质量,g 为该原子核的 g 因子, 由原子核的结构所决定. 于是核磁矩也应拥有与核自旋角动量类似的性质:

$$\mu = g\sqrt{I(I+1)}\mu_{\rm N},\tag{4}$$

$$\mu_z = gm\mu_N = \gamma m\hbar, \tag{5}$$

其中, 我们引入了核磁子 μ_N 与旋磁比 γ :

$$\mu_{\rm N} = \frac{e\hbar}{2m_{\rm p}}, \qquad \gamma = \frac{\mu}{P} = \frac{ge}{2m_{\rm p}}.$$
(6)

当不存在外磁场时,每一个原子核的能量都相同,所有的原子核都处于同一能级. 但是当我们施加一个恒定外磁场 B_0 后,情况发生变化. 规定 B_0 的方向为 z 方向,于是外磁场 B_0 与原子核相互作用的 Zeeman 能为

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma m \hbar B_0. \tag{7}$$

可以看出, 磁量子数 m 的取值不同, 核磁矩的能量也就不同, 从而原来简并的同一能级等距分裂为 2I+1 个子能级, 称为 Zeeman 分裂, 相邻 Zeeman 能级间的能量差

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0. \tag{8}$$

对于质子而言 I=1/2, 于是 m 只能取 1/2 和 -1/2 两个数值, 分裂为上、下两个能级.

施加外磁场 B_0 并达到热平衡后, 处于上、下能级的原子核数目服从 Boltzmann 分布:

$$\frac{N_{20}}{N_{10}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\rm B}T}\right) \approx 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_{\rm B}T} < 1, \quad (通常有 \Delta E \ll k_{\rm B}T)$$
 (9)

其中, N_{20} 、 N_{10} 分别为处于上、下能级的原子核数目, k_B 为 Boltzmann 常数,T 为热力学温度. 显然可以看出, 处于下能级的原子核数目比处于上能级的多, 二者之差为

$$n_0 = N_{10} - N_{20} = \frac{\gamma \hbar B_0}{2k_{\rm B}T} N,\tag{10}$$

其中,N 为原子核总数. 可见, 外磁场 B_0 越强, 环境温度 T 越低, 粒子差数 n_0 越大.

此时, 若在与恒定外磁场 B_0 垂直的方向上再施加一个频率为 ν 的高频射频场, 当射频场的频率 满足 $h\nu = \Delta E = \gamma\hbar B_0$ 时就会引起原子核在上、下两能级之间跃迁. 由于 $N_{10} > N_{20}$, 净效果就是向上跃迁的原子核比向下跃迁的原子核数目多, 从而造成系统总能量增加, 相当于系统从射频场中吸收了能量. 这种跃迁称为磁偶极共振跃迁, 共振条件为

$$\nu = \frac{\gamma}{2} B_0 \quad \vec{\mathbf{g}} \quad \omega = \gamma B_0. \tag{11}$$

而在矢量模型的基础上, 用经典的方法进行处理即可得到核磁共振的宏观理论. 从经典物理的图像上讲, 核磁共振可以解释为自旋不为 0 的粒子在外磁场中的 Larmor 进动. 整个系统宏观上的可观测量应当是单位体积中微观磁矩矢量之和, 即磁化强度矢量:

$$M = \sum_{i} \mu_i / V, \tag{12}$$

于是我们可以得到 M 在磁场 B 作用下进行 Larmor 进动的动力学方程:

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t} = \gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B}.\tag{13}$$

此时只有施加垂直于恒定外磁场 B_0 方向的扰动场 B', 才能使进动角 θ 发生变化, 从而使 Zeeman 能发生变化, 对应能级跃迁; 当 $B'B_0$, 则只改变进动速率.

另外, 实际材料在热平衡状态下, 磁化强度矢量有相应的热平衡值 M_0 , 并且当 M 偏离 M_0 后, 会有自发的物理过程使得 M 再次趋向于 M_0 , 这就是弛豫过程. 弛豫过程满足以下动力学方程:

$$\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_z - M_0}{T_1},\tag{14}$$

$$\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_x}{T_2},\tag{15}$$

$$\frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_y}{T_2},\tag{16}$$

其中, T_1 为纵向弛豫时间, T_2 为横向弛豫时间, M_0 为热平衡下的磁化强度(只有 z 分量):

$$M_0 = \frac{I+1}{3I} \frac{N\mu_z^2}{k_{\rm B}T} B_0. \tag{17}$$

综合考虑外磁场下的 Larmor 进动和弛豫作用, 我们就得到描述核磁共振的 Bloch 方程:

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t} = \gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B} - \frac{1}{T_2} M_x \boldsymbol{i} + M_y \boldsymbol{j} - \frac{1}{T_1} M_z - M_0 \boldsymbol{k}. \tag{18}$$

在核磁共振实验中,除了外加的恒定磁场以外,还会在与恒定磁场相垂直的平面上加上一个线偏振射频场,这个射频场可以看做是左旋圆偏振场与右旋圆偏振场的叠加.在这两个场中,只有与磁化强度矢量做 Larmor 进动方向一致的射频场才会起作用,稳态解为:

$$u = \frac{\gamma B_1 T_2^2 \omega_0 - \omega M_0}{1 + T_2^2 \omega_0 - \omega^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2},\tag{19}$$

$$v = \frac{-\gamma B_1 M_0 T_2}{1 + T_2^2 \omega_0 - \omega^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2},$$
(20)

$$M_z = \frac{[1 + T_2^2 \omega_0 - \omega] M_0}{1 + T_2^2 \omega_0 - \omega^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2},$$
(21)

其中, $\omega_0 = \gamma B_0$; B_1 为圆偏振场的振幅;u 为 xOy 平面上磁化强度矢量与射频场磁场方向一致的矢量分量,相当于动态复数磁导率的实部,称为色散信号;v 为 xOy 平面上磁化强度矢量与射频场磁场方向垂直的矢量分量,相当于动态复数磁导率的虚部,称为吸收信号. 在实验中,通过测量电路的不同处理方式,可以观察到色散信号或者吸收信号.

最后, 由含时微扰可知, 横向弛豫时间 T_2 的值可以通过吸收线宽 $\Delta \omega$ 估测得到, 满足

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\Delta\omega}{2} = \Delta B \frac{\gamma}{2},\tag{22}$$

其中, ΔB 为共振峰的半宽度, $\gamma/2$ 为对应原子核的回旋频率.

III. 实验设备

本实验用到的仪器用具包括:

- 核磁共振实验仪(包括装置本体与样品探头若干);
- 频率计;

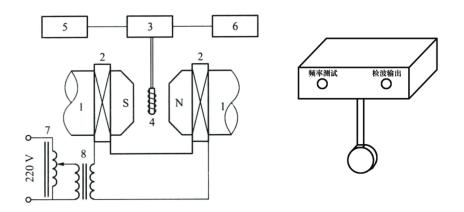


图 1: NM-型核磁共振装置方框图,参考 [3]. 图中各项为:1—永久磁铁;2—扫场线圈;3—电路盒;4—样品和振荡线圈;5—数字频率计;6—示波器;7—可调变压器;8—220 V/6 V 变压器.

• 模拟示波器.

实验使用的核磁共振实验仪的方框图如图 1 所示.

装置中的磁场由永久磁铁产生, 其材料选用钕铁硼高性能恒磁材料, 具有体积小、场强强、矫顽力大等优点. 主磁场在 $0.47 \sim 0.52\,\mathrm{T}$ 之间连续可调, 且在可调范围内的每一点, 磁场工作区的不均匀度都保持在 5×10^{-6} 水平, 可以满足核磁共振实验的相应要求.

射频磁场由振荡线圈(边限振荡器)产生,其产生的线偏振磁场可以分解为左旋、右旋圆偏振场.其中一个圆偏成分使样品共振激发;另一圆偏成分频率相反,远离共振区,其影响可以忽略.

实验中须使系统参数渐变地通过共振区间,以观察共振峰; 若仅调整射频场频率而固定 B_0 不变,由于射频场 "频率调节" 旋钮的调节步长难以控制,远大于共振线宽,故极易错过共振区间. 因此,本实验采用扫场的方法观察共振信号,即在 B_0 上附加一个共线且幅度为 B' 的 50 Hz 交变磁场,相当于使恒磁场的大小 B 在 B_0 ± B' 之间连续变化:

$$B = B_0 + B' \cos \omega' t. \tag{23}$$

扫场由安装在磁铁内部并固定在两个磁极上的扫场线圈产生,给定射频场频率,只要共振条件对应的场强在扫场变化范围内,就能观察到共振信号.

IV. 实验结果与分析

A. 观察掺有 FeCl₃ 的"水"样品的共振信号

小心地将样品为"水"的探头下端的样品盒通过磁铁上方平台的开口插入磁隙中, 轻轻地把电路 盒安放在平台上, 左右移动电路盒, 使之大致处于中间位置, 打开电源开关.

将电路盒后面板的"频率测试"端与多功能计数器连接,并把计数器选择在输入信号不衰减的位置. 把电路盒后面板的"检波输出"端与示波器的纵轴信号输入端连接,并把示波器的扫描速度旋钮调节在 5 ms/格的位置,纵向放大旋钮调节在 100 mV/格的位置.

打开电路盒电源开关,调节"幅度调节"旋钮,使计数器有频率读数,此时可在示波器上观察到噪声信号.将可调变压器的输出电压调到 100~V 左右(与扫场强度 B' 正相关,简记为"扫场 100"),利用电路盒上的"频率调节"旋钮缓慢改变射频场的频率 ν 并同时监视示波器,直到在示波器上可见质子共振峰. 在此基础上改变实验条件并观察到了如下现象:

1. 将射频场的频率 ν 减小至共振频率以下, 再逐渐增大, 可见共振信号:

- **波形**: 首先可以观察到噪声信号(微弱的正弦背景),缓慢增大频率出现共振峰时可以观察到,共振峰宽度小,幅度大,向上凸起呈尖三角形,峰的右侧可见密集的尾波,一直如此直到共振信号消失.
- **幅度**: 出现信号后幅度迅速增大, 随后逐渐衰减至稳定(此时共振信号呈间隔约 10 ms 的等间距排列); 随后又逐渐增大, 在共振信号合二为一后骤减消失.
- 位置分布: 在正弦背景波谷附近 (偏左) 出现共振峰, 随后一分为二, 直至等间距排列 (间隔 10 ms) 在波峰或波谷附近 (偏右); 随后又逐渐两两靠近, 最终合二为一后消失, 信号消失在正弦背景的波峰附近 (偏左).

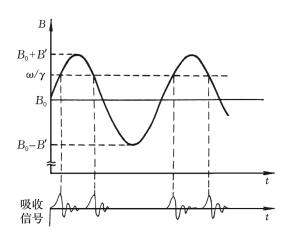


图 2: 射频场、扫场与吸收信号之间的关系

分析: 这是射频场频率通过 $B_0 \pm B'$ 共振区间的过程, 其中微弱的正弦背景正是扫场信号. 如图 2, 共振发生在 $B = \omega/\gamma$ 的水平虚线与代表总磁场变化的正弦曲线交点对应的时刻, 从而出现如上述描述的共振信号. 当 $\omega/\gamma \neq B_0$ 时, 各个共振信号发生的时间间隔并不相等, 从而共振信号在示波器上的排列不均匀. 只有当 $\omega/\gamma = B_0$ 时, 它们才均匀排列,这时共振发生在交变磁场过 0 的时刻. 由于扫场的交变频率为 50 Hz, 不难算出均匀排列时共振信号的间隔就是

$$\Delta t = \frac{1}{2 \times 50} \text{ s} = 10 \text{ ms.}$$
 (24)

符合实验现象. 此外, 尾波密集表明磁场充分均匀.

- 2. 增大扫场幅度至 **250** 并调节至共振信号大致间隔 10 ms 等间距排列,逐渐减小扫场幅度,可见共振信号:
 - 波形: 初始时正弦背景显著, 随扫场幅度减小而减弱.
 - 幅度: 共振信号幅度逐渐增大, 在信号合二为一后骤减消失.
 - 位置分布: 共振信号由等间距分布开始两两靠近, 最终合二为一消失.

分析: 初始时我们已经调节共振信号至等间距排列, 说明此时共振位置大致位于图 $2 + B_0 \pm B'$ 区间的中心位置, 较靠近 B_0 . 随着 B' 减小, 共振点开始逐渐偏离扫场过 0 位置, 从而逐渐向扫场波峰或波谷位置移动, 直到两侧共振点合二为一后, B 完全落在共振区间之外, 共振信号

消失. 因此这也启示我们如果我们随扫场幅度的减小一起调整射频场频率, 使得信号始终保持间隔 10 ms 等间距排列, 则可使 B 更精确地靠近 B_0 , 实现磁场的精确测量.

- 3. 将扫场幅度调至 50 并使共振信号间隔 10 ms 等间距排列, 从左到右缓慢移动电路盒改变其 在磁铁上方平台的位置, 可见共振信号:
 - **波形**: 最先没有尾波,随后出现疏且少的尾波,逐渐变密变多,最多在平台标尺 $x_0 = 1.7 \text{ cm}$ 刻度附近;此后又渐疏渐少至消失. 波形整体上无显著变化.
 - **幅度**: 共振信号幅度先增大后减小, 在 $x_0 = 1.7$ cm 刻度附近达到最大.
 - 位置分布: 无显著变化.

分析: 左右移动样品相当于改变 B_0 的强度和均匀性. 在装置两侧 B_0 相对较弱且不均匀, 故共振峰幅度小. 此外, B_0 的不均匀性将减小有效驰豫时间 T_2 ,不利于尾波的形成,故样品在两侧时尾波较少较疏,而在中央时较多较密. 由此可知

$$x_0 = 1.7 \text{ cm}$$
 (25)

刻度附近的磁场最为均匀.

- 4. 将样品置于 $x_0 = 1.7$ cm 刻度处,调节扫场 50 并使共振信号等间距排列,保持射频场频率不变,由小到大调节其幅度,可见共振信号:
 - 波形: 整体上无显著变化.
 - 幅度: 共振信号幅度先增大后减小.
 - 位置分布: 若不调节射频场"频率调节"旋钮, 将导致射频场频率发生漂移(可能由多种因素造成, 如:"幅度调节"旋钮的实质是调节振荡管的工作电流, 导致改变振荡管的极间电容, 对于频率有影响; 电路盒内电池容量小, 使用过程中电压的缓慢下降将导致计数器读数最后 1~2 位缓慢减小). 因此应通过不断调节射频场"频率调节"旋钮使频率保持稳定, 共振信号始终保持 10 ms 等间距排列.

分析: 核磁共振的过程中同时存在射频场作用与自旋-晶格弛豫过程, 前者使得系统从射频场吸收能量, 下能级粒子跃迁至上能级; 后者使得上能级多出的粒子经非自发辐射过程回到下能级. 两种效应达到动态平衡时, 下能级与上能级粒子数之差 $n_{\rm S}$ 为

$$n_{\rm S} = \frac{n_0}{1 + 2PT_1} = zn_0, \tag{26}$$

其中, n_0 见式 (10), $P \propto B_1^2$ 为受激辐射与受激吸收的跃迁概率,z 称为饱和因子.

当射频场幅度 B_1 较小时, $PT_1 \ll 1$ 未饱和,幅度越大,受激跃迁概率 P 越高,而吸收信号强度与 P 成正比,从而共振信号幅度增大.而当射频场幅度 B_1 过大时, $PT_1 \gg 1$ 达到饱和,共振信号幅度反而减小.

B. 利用质子的核磁共振校准永久磁铁的磁场

样品不变, 射频场幅度保持为寻找到的使核磁共振信号最强的值, 电路盒置于 $x_0 = 1.7$ cm 刻度处. 利用电路盒上的"频率调节"旋钮缓慢改变频率的同时监视示波器, 直至出现质子的核磁共振信

号, 并使之呈 10 ms 等间距排列. 逐步降低可调变压器的输出电压以逐步减小扫场幅度, 并且同时调节射频场"频率调节"旋钮, 使示波器上的共振信号始终保持 10 ms 等间距排列.

我们令扫场幅度尽可能减小,直至可调变压器输出电压约为 10 V,并且使共振信号仍然保持 10 ms 等间距排列,此时多功能计数器的读数为

$$\nu_{\rm H} = 21.0463 \,\text{MHz}.$$
 (27)

这就是与"水"样品所在位置的磁场对应的质子的共振频率.

[3] 中给出了 25°C 球形水样品中质子回旋频率的参考值:

$$\frac{\gamma}{2\pi} = 42.5763888 \pm 0.0000018 \,\text{MHz/T}.$$
 (28)

由共振条件可以得到计算磁感应强度大小的公式:

$$B_0 = \frac{\nu_{\rm H}}{\gamma/2\pi} \approx 0.494319 \text{ T.}$$
 (29)

为了定量地估计 B_0 的误差, 我们保持扫场幅度不变, 调节"频率调节"旋钮, 使共振先后发生在扫场的波峰(此时 $\nu'_{\rm H} > \nu_{\rm H}$)和波谷(此时 $\nu''_{\rm H} < \nu_{\rm H}$). 在此过程中, 在示波器上观察到的原先间隔 10 ms 等间距排列的共振峰中, 有两个相邻的峰逐渐靠拢合并为一个峰, 从而共振峰数目减半. 记录此时的 频率 $\nu'_{\rm H}$ 和 $\nu''_{\rm H}$, 则有扫场幅度

$$B' = \frac{(\nu_{\rm H}' - \nu_{\rm H}'')/2}{\gamma/2\pi}.$$
 (30)

实验测得

$$\nu'_{\rm H} = 21.0587 \,\mathrm{MHz},$$
 (31)
$$\nu''_{\rm H} = 21.0380 \,\mathrm{MHz}.$$

实际上 B_0 的估计误差比 B' 还要小, 这是由于我们在示波器上对共振信号排列均匀程度的判断误差通常不超过 10%. 由于扫场大小是关于时间 t 的正弦函数, 容易算出相应的 B_0 估计误差是扫场幅度 B' 的 8% 左右, 考虑到 B' 的测量本身也有误差, 因此可以取 B' 的 1/10 作为 B_0 的估计误差, 即

$$\Delta B_0 = \frac{B'}{10} = \frac{\nu_{\rm H}' - \nu_{\rm H}''/20}{\gamma/2_{\rm H}} = 0.00002 \,\text{T}.$$
 (32)

于是永久磁铁磁感应强度 Bo 的测量值为

$$B_0 = 0.49432 \pm 0.00002 \text{ T.} \tag{33}$$

C. 测定"聚四氟乙烯"样品中氟核的 g 因子

实验操作步骤与第 IVB 小节几乎完全一致, 但现象有些许不同. 由于固态"聚四氟乙烯"样品中氟核的横向弛豫时间 T_2 很短, 远小于扫场的周期, 从而我们可以应用稳态近似使得波形与 Bloch 方程的解得到的吸收曲线相似. 实验测得氟核的共振频率为

$$\nu_{\rm F} = 19.8071 \text{ MHz},$$
 (34)

[3] 中给出的核磁子与 Planck 常数之比的参考值为

$$\frac{\mu_{\rm N}}{h} = 7.62259396 \pm 0.00000031 \text{ MHz/T}, \tag{35}$$

于是氟核的 q 因子由下式给出:

$$g = \frac{\nu_{\rm F}/B_0}{\mu_{\rm N}/h} \approx 5.2567.$$
 (36)

利用公式

$$\frac{\Delta g}{g} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \nu_{\rm F}}{\nu_{\rm F}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B_0}{B_0}\right)^2 + \left[\frac{\Delta (\mu_{\rm N}/h)}{\mu_{\rm N}/h}\right]^2}$$
(37)

可以求出 g 因子的不确定度,而此处估计 $\Delta\nu_{\rm F}$ 与估计 ΔB_0 的方法类似,保持扫场幅度不变,调节 "频率调节" 旋钮,使共振先后发生在扫场的波峰(此时 $\nu_{\rm F}' > \nu_{\rm F}$)和波谷(此时 $\nu_{\rm F}'' < \nu_{\rm F}$),共振峰数目减半. 记录此时的频率 $\nu_{\rm F}'$ 和 $\nu_{\rm F}''$:

$$\nu_{\rm F}' = 19.8257 \,\mathrm{MHz},$$

$$\nu_{\rm F}'' = 19.7973 \,\mathrm{MHz}.$$
(38)

于是我们取 心 的估计误差为

$$\Delta \nu_{\rm F} = \frac{\nu_{\rm F}' - \nu_{\rm F}''}{20} = 0.00142 \,\text{MHz}.$$
 (39)

代入式 (37), 即得到 g 因子的不确定度

$$\Delta g = 0.0004. \tag{40}$$

"聚四氟乙烯"样品中氟核 g 因子的测量值便为

$$g = 5.2567 \pm 0.0004. \tag{41}$$

D. 测量"聚四氟乙烯"样品中氟核的横向弛豫时间 T_2

示波器改用 X-Y 输入, 将底座前方标有"扫场输出"的信号(与扫场线圈两端电压成正比)输入到 X 端, 将"检波输出"信号输入到 Y 端.

调节频率至氟核的共振频率

$$\nu_{\rm F} = 19.8071 \,\text{MHz},$$
 (42)

适当增大扫场幅度,可以在示波器上观察到两个将要重叠而又相互错开的共振峰,且可以使用"相移调节"旋钮改变两个峰的相对位置.使用示波器的游标测得其中一个共振峰的相对半宽度为

$$\frac{\Delta B}{2B'} \sim \frac{0.415 \,\text{Å}}{4.410 \,\text{Å}} = 0.0329,$$
 (43)

于是根据式 (22) 可估测得"聚四氟乙烯"样品中氟核的横向弛豫时间 T_2 为

$$T_2 = \frac{1}{\pi \frac{\Delta B}{2B'} (\nu_{\rm F}' - \nu_{\rm F}'')} \approx 43.8 \,\mu\text{s.}$$
 (44)

E. 观察"纯水"样品中质子的共振信号

相对"水"样品(掺有 FeCl₃)而言,"纯水"样品的共振信号极弱. 在对"水"样品(掺有 FeCl₃)而言的最佳实验条件下,"纯水"样品却难以看到显著的共振峰,也无法明显地看出是否存在尾波;但是共振峰的位置与"水"样品(掺有 FeCl₃)别无二致.

分析: 这主要是因为"纯水"样品的纵向弛豫时间很大,导致饱和因子 z 很小,难以观察到共振吸收. 而添加的 Fe^{3+} 离子是顺磁离子(具有电子磁矩的离子),其磁矩比核磁矩大 3 个数量级. 这样,顺磁离子附近的局部磁场就会大大增强,从而对核磁矩的弛豫过程产生巨大影响,使得弛豫时间 T_1 和 T_2 都大大减小,共振信号增强.

V. 结论

本实验通过观察不同样品的核磁共振信号,验证了核磁共振现象并探讨了不同实验条件对核磁 共振信号的影响.通过对掺有氯化铁的水样品、PTFE 样品以及纯水样品的实验研究,我们得出以下 结论:

- 1. 在掺有氯化铁的水样品中,通过质子核磁共振信号测得样品盒位于 1.7 cm 处的永磁铁磁感应强度为 0.49432 ± 0.00002 T. 三价铁离子的顺磁性使得局部磁场显著增强,导致质子的纵向弛豫时间和横向弛豫时间大大减小,从而显著增强了核磁共振信号.
- 2. 在 PTFE 样品中, 通过氟核的共振信号测得其 g-因子为 5.2567 ± 0.0004 , 横向弛豫时间为 $43.8\,\mu s$.
- 3. 纯水样品的纵向弛豫时间较长导致其核磁共振信号极弱,只能观察到微弱的共振峰. 这验证了 氯化铁的添加可以通过缩短质子的纵向弛豫时间而增大饱和因子,进而增强核磁共振信号.

综上所述,本实验不仅验证了核磁共振的基本理论,还通过实验数据探讨了不同因素对核磁共振 信号的影响,为进一步研究和应用核磁共振技术提供了有价值的实验依据和参考.

^[1] I. I. Rabi, J. R. Zacharias, S. Millman, and P. Kusch. A new method of measuring nuclear magnetic moment. *Phys. Rev.*, 53:318–318, Feb 1938.

^[2] Wikipedia contributors. Nuclear magnetic resonance — Wikipedia, the free encyclopedia. https://en. wikipedia.org/w/index.php?title=Nuclear_magnetic_resonance&oldid=1152862177, 2023. [Online; accessed 18-May-2023].

^[3] 吴思诚 and 荀坤. 近代物理实验. 高等教育出版社, 4 edition, 2015.