

核磁共振实验（1335 实验室）

实验须知

1.预习阶段

- (1)认真阅读实验讲义。可查阅与实验相关的资料。
- (2)预习后不需要写预习报告，课前在平台上完成预习思考题。

2.实验阶段

- (1) 维护良好的课堂秩序，在实验室内尽量保持安静。
- (2) 维护整洁的实验环境，不要将水杯、饮料等放在实验台上，不得在实验室内吃东西。
- (3) 爱护实验设备，轻拿轻放。在老师讲解后才能动手操作。并且在动手前应仔细阅读实验注意事项和操作说明。
- (4) 如实记录实验数据，不得篡改、抄袭。
- (5) 实验数据经指导老师签字、实验设备整理好后方可离开。

3. 实验报告

本实验要求撰写完整的实验报告，报告格式为小论文格式。按照教学研究论文格式完成实验报告，具体包含如下：题目、摘要、关键词，引言（含原理），实验内容（仪器与参数）、实验结果讨论（含数据处理分析、结果结算等）、**思考题第4题**、总结、致谢、参考文献等。

4. 注意事项：

- (1) 核磁共振实验需要用到示波器，预习时可以回顾一级实验相关内容；
- (2) 注意实验中的正确接线方式，接线错误可能会导致仪器配件严重损坏，影响实验进程。

核磁共振实验

一、实验简介

核磁共振是 1946 年由美国斯坦福大学布洛赫(F.Block)和哈佛大学珀赛尔(E.M.Purcell)各自独立发现的，两人因此获得 1952 年诺贝尔物理学奖。

自旋不为零的粒子，如电子和质子，具有自旋磁矩。由它们和其它粒子组成的原子、分子、离子，也可以有不为零的总磁矩。在稳恒外磁场作用下，这些物质对电磁辐射能的共振吸收现象，称为磁共振。

磁共振有许多分支，如核磁共振(NMR)，电子自旋共振(ESR)，顺磁共振(EPR)，铁磁共振(FMR)，光泵磁共振(PMR)，回旋共振，分子束和离子束磁共振等。磁共振吸收谱在射频和微波波段，是波谱学中重要的一部分。

由于磁共振能反映物质结构和物质内部动态信息而又不破坏物质结构本身，而且具有较高的灵敏度和分辨本领，因而在物理、化学、生物、医学、计量等领域得到广泛应用。

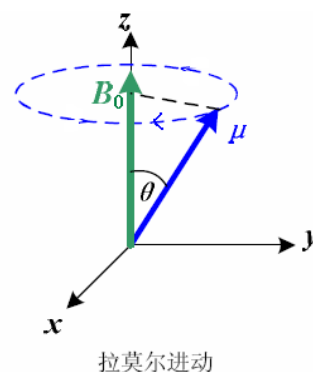
核磁共振适合于液体、固体。如今的高分辨技术，还将核磁用于了半固体及微量样品的研究。核磁谱图已经从过去的一维谱图(1D)发展到如今的二维(2D)、三维(3D)甚至四维(4D)谱图，陈旧的实验方法被放弃，新的实验方法迅速发展，它们将分子结构和分子间的关系表现得更加清晰。

二、实验原理

拉莫尔进动

在牛顿力学中，一个有一定质量的高速旋转的物体受到重力作用时，当自转轴不与重力平行时，就会产生进动。自然，由于核磁矩与外磁场的相互作用，原子核也会产生进动 $\omega_0 = \gamma B_0$ ，

ω_0 称为 Larmor 频率， $\gamma = g \frac{q}{2m}$ 称为旋磁比 g 为朗德因子



磁共振

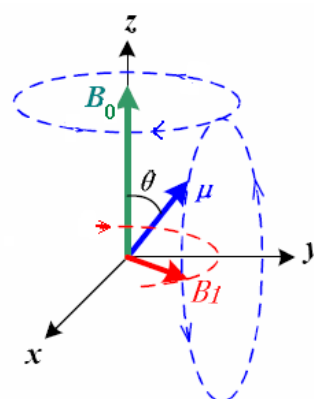
如果这时在 x - y 平面中加一个旋转磁场 B_1 ，当 B_1 的角频率 ω 与进动的角频率 ω_0 相等时，磁矩与 B_1 相对静止，那么会使磁矩再绕 B_1 产生进动，结果使夹角增大，说明原子核吸收能量，势能增加

$$\omega = \omega_0 = \gamma B_0$$

对于电子自旋共振， $\gamma = g \frac{q}{2m_e} = g \frac{\mu_B}{\hbar}$ ，其中 μ_B 称为玻尔

磁子。而对于核自旋共振， $\gamma = g \frac{q}{2m_p} = g \frac{\mu_N}{\hbar}$ ，其中 μ_N 为

核磁子。



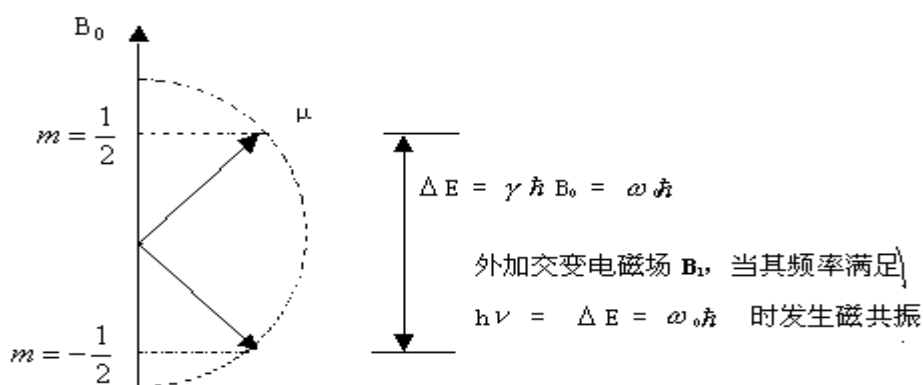
共振时 μ 的运动状态

塞曼分裂

约有半数以上的原子核具有自旋。由于原子核是带电荷的粒子，旋转时即产生一小磁场。这些原子核的能量在强磁场中将分裂成两个或两个以上的量子化能级，即塞曼效应。

当适当波长的电磁辐射照射这些在磁场中的核时，原子核便在这些磁诱导能级之间发生跃迁，并产生强弱不同的共振信号。

在外磁场 B_0 中能级分裂图：



$I = 1/2$ 的粒子磁矩在磁场中的取向及能级

三、实验方法

共振条件

自旋不为零的粒子；

稳恒外磁场 B_0 作用；

旋转磁场 B_1 ；

并满足 $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$ ；

实现磁共振的两种方法：

a. 扫场法：改变 B_0 使其通过共振区。

b. 扫频法：改变 ω 使其通过共振区。

检测共振信号的方法

a. 吸收法

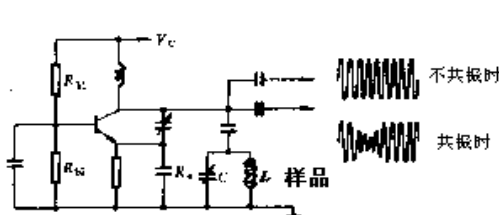
这种方法优点是比较简单，样品不易饱和，缺点是振荡管工作点调节困难。振荡频率的稳定性较差，噪音电平较差，一般只用于测量宽谱的波谱仪与测场仪中。

b. 感应法

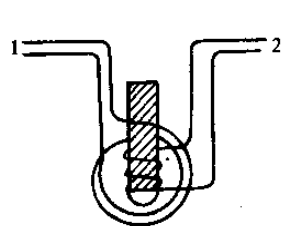
这种方法优点是频率稳定，噪音低，工作稳定度高，但漏电流相位不易调整，常用在商业波谱仪上。

c. 平衡法

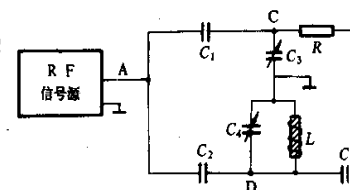
这种方法由于样品放在电桥的线圈内，共振时不影响射频信号的频率。所以具有频率稳定，噪音低的优点。缺点是桥的稳定性较差，频率调谐范围不够宽，常用于灵敏度和分辨力高的波谱仪上。



吸收法信号检测



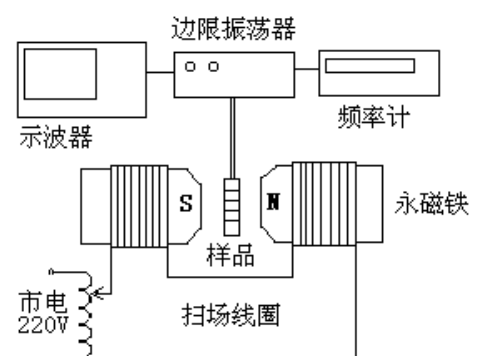
感应法信号检测



平衡法信号检测

核磁共振实验装置

样品 (sample) 水：提供实验用的粒子，



氢 (^1H)、氟 (^{19}F) 。

永磁铁：提供稳恒外磁场 B_0 , 中心磁感应强度约为 $0.55\sim 0.59\text{T}$ 。

边限振荡器：产生射频场, 提供一个垂直于稳恒外磁场的高频电磁场频率 (旋转磁场 B_1)。同时也将探测到的共振电信号放大后输出到示波器, 边限振荡器的频率由频率计读出。

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 50Hz 的可调电压。

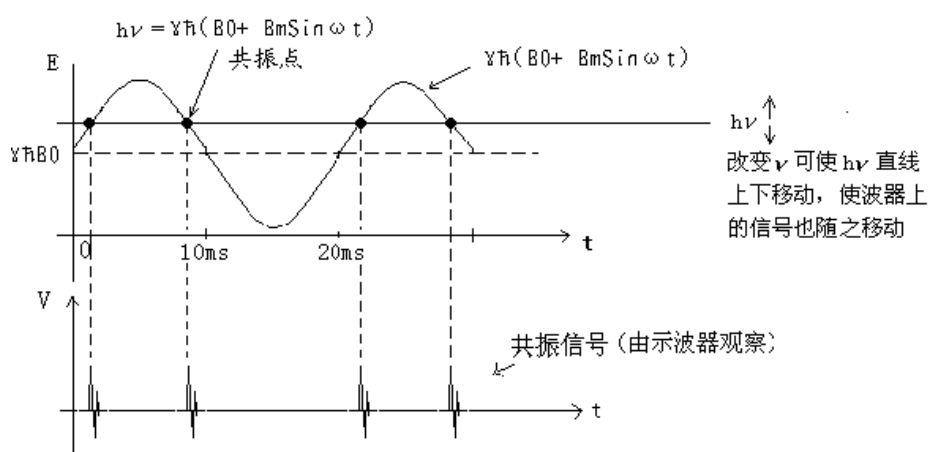
频率计：读取射频场的频率。

示波器：观察共振信号。

等间距共振信号与不等间距信号

为实现核磁共振, 可在永磁铁 B_0 上叠加一个低频交变磁场 $B=B_m\sin\omega t$, 即所谓的调制场 (ω 为市电频率 50Hz , 远低于高频场的频率 ν , 其约几十 MHz), 使氢质子两能级能量差 $\gamma h (B_0+B_m\sin 100\pi t)$ 有一个连续变化的范围。我们调节射频场的频率 ω_0 , 使射频场的能量进入这个范围, 这样在某一时刻等式

$$\hbar\omega_0 = \gamma \hbar (B_0+B_m\sin 100\pi t) \text{ 总能成立。 (如下图)}$$

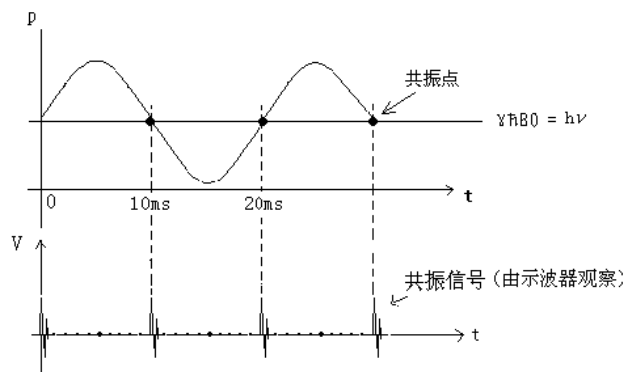


这是通过边限振荡器的探测装置在示波器上可观测到共振信号。

由上图可见, 当共振信号非等间距时, 共振点处的等式为 $\hbar \omega = \gamma \hbar (B_0+B_m\sin 100\pi t)$, $B_m\sin 100\pi t$ 未知。无法利用该等式求出 γ 值。

调节射频场的频率 ω_0 使共振信号等间距, 共振点处 $100\pi t = n\pi$,

$B_m \sin 100\pi t = 0$, $\hbar\omega_0 = \gamma\hbar B_0$ 此时的 ν 为共振信号等间距时的频率, 由频率计 ($\omega = 2\pi\nu$) 读出。 $\gamma = 2\pi\nu/B_0$, γ 值可求。(见下图)



探测装置

绕在样品上的线圈是边限振荡器电路的一部分, 在非磁共振状态下它处在边限振荡状态 (即似振非振的状态), 并把电磁能加在样品上, 方向与外磁场垂直。当磁共振发生时, 样品中的粒子吸收了振荡电路提供的能量使振荡电路的 Q 值发生变化, 振荡电路产生显著的振荡, 在示波器上产生共振信号。

四、实验内容

- 1、观察 \tilde{B} 的大小及射频频率 ν 对 ^1H (样品水) 的共振信号的影响, 并对共振信号波形随 \tilde{V} , ν 变化的现象进行讨论。
- 2、测量 H 的 γ_{H} 因子和 g_{H} 因子。 $\gamma = g\mu_N / \hbar$
- 3、测量 ^{19}F 的 γ_{F} 因子和 g_{F} 因子。
- 4、改变样品在磁场中的位置, 测出对应位置的 B_0 。
- 5、用样品 ^1H 设计一实验, 测量出 5 个不同调制电压下 (0-100V) 的 B_m
- 6、研究共振信号的间距与调制场的大小的关系 (选做)。
- 7、研究共振信号的间距与射频频率的关系 (选做)

$$\text{玻尔磁子: } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 5.78831 \times 10^{-11} \text{ MeV/T};$$

核磁子: $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 3.15245 \times 10^{-14} \text{ Mev} / T$

五、实验的重点和难点

- 1、核磁共振的经典理论。
- 2、实现核磁共振的条件。
- 3、产生等间距共振信号与不等间距信号的原因

六、实验思考题与实验问题讨论

- 1、如何确定对应于磁场为 B_0 时核磁共振的共振频率 ν_0 ?
- 2、试想象如何调节出共振信号?
- 3、不加调制电压能否观察到共振信号?
- 4、 B_0 、 B_1 、 \tilde{B} 的作用是什么? 如何产生, 它们有何区别?
- 5、试述如何用核磁共振测量 B_0 的方法。