

核磁共振效应实验

隋源*

北京大学物理学院 学号: 2000011379

实验首先对 $\text{H}_2\text{O}(\text{FeCl}_3)$ 样品中质子的核磁共振信号进行了观测，验证了核磁共振现象，并考察了改变不同参量对核磁共振信号的影响；在此基础上，利用 $\text{H}_2\text{O}(\text{FeCl}_3)$ 样品质子共振信号对永久磁铁的磁场进行校准测量，并利用校准后的磁场测定了氟核（聚四氟乙烯样品）的 g 因子（相对不确定度均达 10^{-5} ），并通过估测信号的半宽度计算了聚四氟乙烯中氟核的横向弛豫时间；实验还观察并比较了相同实验条件下纯水与 $\text{H}_2\text{O}(\text{FeCl}_3)$ 共振信号的差异。

关键词：核磁共振， g 因子，弛豫时间，瞬态现象

I 引言

磁矩非零的原子核处于外磁场能级会发生 Zeeman 分裂，此时垂直于磁场方向施加共振频率的交变磁场将产生磁偶极共振跃迁效应，即核磁共振。

核磁矩和核自旋的概念由 W. Pauli 于 1924 年提出，为用电磁场和光谱研究原子核奠定了理论基础。由于不同的原子核磁矩不同，可以根据共振信号探测元素的种类，因而如何精确地测量核磁矩成为一个重要的问题。1938 年，I.I.Rabi 首次观察到核磁共振现象 [1]，并由此获得 1944 年诺贝尔物理学奖。近代核磁共振技术于 1946 年由 F.Bloch 和 E.M.Purcell 的团队同时提出 [2, 3]，并因此获得 1952 年诺贝尔物理学奖。

当下，核磁共振技术由于其高精度、无电离辐射的优势在科技、医学、工程等领域得到广泛应用。本实验通过采用同 [3] 基本相同的设计观察了核磁共振现象，并在此基础上探究了实验条件对共振信号的影响及核磁共振的基本应用（磁场、 g 因子的高精度测量和对弛豫时间、瞬态现象的观测等）。

II 理论

（一）原子核的磁矩

*suiyuan@stu.pku.edu.cn

角动量不为零的原子核有共线取向的磁矩

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{P} = g \frac{q}{2m_N} \mathbf{P} \quad (1)$$

其中 γ 为旋磁比, q 为原子电荷, m_N 为核质量。对质子而言, g 因子就是旋磁比。定义一般原子核的 g 因子为

$$g = \frac{\boldsymbol{\mu}/\mu_N}{\mathbf{P}/\hbar} = \frac{\gamma/2\pi}{\mu_N/\hbar} \quad (2)$$

其中核磁子 $\mu_N = e\hbar/2m_p = 5.0493 \times 10^{-27} \text{J/T}$ 。

(二) 核磁能级和核磁共振

角动量量子化

$$P_z = m\hbar, \quad m = I, I-1, \dots, -I+1, -I \quad (3)$$

其中 I 为自旋量子数。因而能级是分立的

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B = -m\gamma\hbar B, \quad m = I, \dots, -I \quad (4)$$

根据存在射频场时的共振条件

$$h\nu = \Delta E = \gamma\hbar B \quad (5)$$

由此得到共振频率和旋磁比、外磁场的关系

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B \quad (6)$$

(三) 核磁共振的宏观平衡现象

布洛赫方程式为描述核磁共振现象的基本运动方程式

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{1}{T_2} (M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j}) - \frac{1}{T_1} (M_z - M_0) \mathbf{k} \quad (7)$$

其中 T_1, T_2 分别为纵向和横向弛豫时间, M_0 为热平衡结果。实验中射频场通过一线偏振场实现, 通过分解为左旋和右旋射频场得到对系统有影响的磁场分量 (默认 γ 为正)

$$B_x = B_1 \cos \omega t, \quad B_y = -B_1 \sin \omega t \quad (8)$$

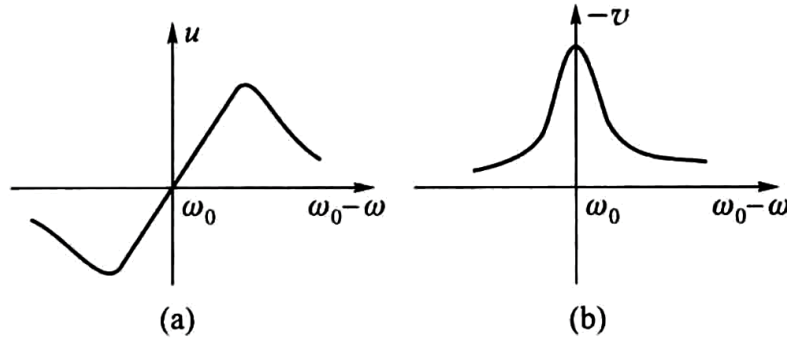
布洛赫方程的解

$$u = \frac{\gamma B_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega) M_0}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \quad v = \frac{-\gamma B_1 T_2 M_0}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (9)$$

其中 u, v 为旋转坐标, 满足

$$M_x = u \cos \omega t - v \sin \omega t, \quad M_y = -u \sin \omega t - v \cos \omega t \quad (10)$$

u, v 反映了动态磁化率的变化, 分别称为色散信号和吸收信号, 具体如下图所示



图一: 核磁共振的色散信号 (a) 和吸收信号 (b), 图像行为由式 (9) 给出。

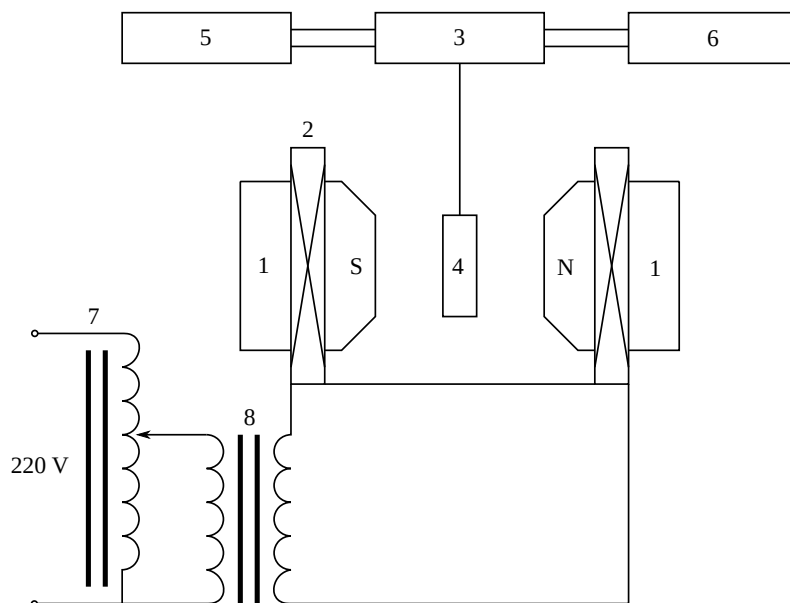
其中吸收信号的线宽实际上归因于粒子能级的平均寿命。由式 (9) 可知, 射频场较弱, 弛豫时间较短, 即 $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ 时, 吸收信号谱线半宽为

$$\frac{\Delta\omega}{2} \approx \frac{1}{T_2} \quad (11)$$

III 实验

磁场条件: 本实验的固定磁场由永久磁铁提供; 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、右旋分量, 其中一个圆偏成分用于样品共振激发, 另一圆偏成分频率相反影响可略; 实验通过扫场观察核磁共振吸收信号, 方法是用电磁铁在固定测场上附加一个共线的 50Hz 交变磁场, 相当于使磁场在 $B_0 \pm \Delta B$ 之间连续变化。

接收电路: 采用单线圈法并用边限振荡器作为测量电路, 当共振发生时, 样品吸收射频场能量, 振荡线圈 Q 值减小, 振荡器工作状态改变, 最终表现为振荡波形包络线发生变化, 该信号经检波和放大处理后从电路盒检波端口输出, 在示波器上即可观察到共振吸收信号。实验仪器示意图如下所示。



图二：NM-3 型核磁共振装置示意图 [4]。包括：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。其中永久磁体 $B_0 \sim 0.5\text{T}$ ，在均匀区 $(5\text{mm})^2$ 范围内均匀性优于 10^{-5} ，外壳开有一小口使样品盒能插入磁隙中。

IV 结果与讨论

(一) 观察 $\text{H}_2\text{O}(\text{FeCl}_3)$ 的共振信号

实验过程分为四阶段：

(1) 样品置于磁场中央，调整扫场电压为 100V，缓慢调整射频场频率经过共振频率波段，观察到：

现象：首先是噪声信号，接近共振频率时信号迅速增大，出现共振峰，峰的右侧可见密集的尾波，随后共振信号一分为二，幅度缓慢减小直至等间距 (10 ms) 分布，继续调节频率共振峰两两靠近，幅度缓慢增大直至合二为一并消失，重归噪声信号。

分析：此为射频场频率通过 $B_0 \pm \Delta B$ 共振区间的过程：随射频场频率增大， $B_0 - \Delta B$ 先满足共振条件（尾波密集表明磁场充分均匀），随后共振峰一分为二； $B_0 + \Delta B$ 最后满足共振条件，之后共振信号合二为一并消失。当共振峰等间距时对应的共振磁场大致是 B_0 。两共振峰接近时互相增强，分离时幅度减小。

(2) 维持上步其他条件不变，调射频场频率使共振信号等 10 ms 间距，从最左端到最右端移动样品，观察到：

现象：信号幅度先增大后减小，尾波先变密后变疏，样品盒右侧在 1.0cm 刻度附近信号幅度最大、尾波最密。

分析: 左右移动样品相当于改变 B_0 的强度和均匀性: 磁场两侧弱且不均匀, 共振峰幅度小, 且磁场不均匀将减小等效弛豫时间, 不利于尾波形成, 故尾波先密后疏。由现象可知, 1.0cm 刻度附近磁场最理想。

(3) 维持上步其他条件不变, 样品重新置于 1.0cm 刻度处, 由小到大调整其射频场幅度, 观察到:

现象: 调整射频场幅度后其频率会发生漂移, 共振峰位置漂移, 需要通过补偿调整以控制频率不变。信号幅度先增大后减小, 最大在射频场幅度 7-8 之间。

分析: 射频场较小时, 幅度越大共振跃迁越显著, 对应信号幅度增大; 射频场过大时, 发生饱和现象, 信号幅度反之减小。

(4) 维持上步其他条件不变, 调射频场频率使共振信号等 10ms 间距, 逐渐减小扫场, 观察到:

现象: 共振峰两两靠近最终合二为一消失, 若此时回调频率发现随扫场减小, 共振峰对频率范围要求更严格, 且扫场越弱尾波越稀疏。

分析: 初始的共振位置大致处在 $B_0 \pm \Delta B$ 区间的中心, 但随扫场减小, 共振磁场逐渐偏离中心位置直至完全跑到共振区间之外, 此时信号消失。若不断减小扫场并随之调整共振频率使信号始终等间隔, 则可使 B 逐渐靠近 B_0 , 由此可实现高精度测量。

(二) 利用核磁共振校准磁场并测定氟核的 g 因子

在 (一) 中实验操作的基础上, 确定最优参数并尽可能减小扫场以测量 $H_2O(FeCl_3)$ 和聚四氟乙烯样品的共振频率, 结果如下表

表一: 相同 B_0 条件下 $H_2O(FeCl_3)$ 和聚四氟乙烯样品的共振频率				
样品	中心共振频率 ν_0/MHz	最大共振频率 ν_{\max}/MHz	最小共振频率 ν_{\min}/MHz	扫场幅度/V
$H_2O(FeCl_3)$	20.880329	20.883753	20.876562	5
聚四氟乙烯	19.641639	19.661268	19.621295	25

首先校准磁场。根据式 (6) 可以计算得到

$$B_0 = \frac{\nu_0}{(\gamma/2\pi)_H} = 0.4904204\text{T} \quad (12)$$

共振频率误差宽度可用最大和最小频率之差的 1/10 来估计。因此

$$\Delta B_0 = \frac{\Delta \nu}{2(\gamma/2\pi)_H} = \frac{\nu_{\max} - \nu_{\min}}{20(\gamma/2\pi)_H} = 8.4 \times 10^{-6} \text{T} \quad (13)$$

由此得到磁场的校准结果

$$B_0 \pm \Delta B_0 = (0.490420 \pm 0.000008) \text{T} \quad (14)$$

相对不确定度 $\Delta B_0/B_0 = 2 \times 10^{-5}$ ，满足精度要求。接下来通过校准的磁场计算氟核的 g 因子

$$g = \frac{\nu_0/B_0}{\mu_N/h} = 5.25420 \quad (15)$$

根据误差传递可估计 g 因子的相对不确定度

$$\frac{\Delta g}{g} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \nu}{2\nu_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B_0}{B_0}\right)^2} = 9 \times 10^{-5} \quad (16)$$

可以看到虽满足精度要求，但比先前误差大一些。这主要是因为聚四氟乙烯测量中信号相对较弱，信噪比较小，因此扫场幅度较大，故上下限共振频率差较大。最终的测定结果为

$$g \pm \Delta g = 5.2542 \pm 0.0005 \quad (17)$$

由于根据 [4] 中氟核的回旋频率数据计算出的 g 因子参考值也落在此范围内，证明了 B_0 和 g 计算结果的可靠性。

(三) 测定聚四氟乙烯中氟核的横向弛豫时间 T_2

将扫场信号和共振信号连接到示波器做 X-Y 相图即可得到图一 (b) 中的吸收曲线。在荧屏上估读出半高宽度占 7 格，信号共占 43 格，故相对半高宽为

$$\delta_0 \approx 0.1628 \quad (18)$$

而共振磁场与射频场线性相关，即 X-Y 相图中信号整宽对应 $\nu_{\min} \sim \nu_{\max}$ 的频率范围，因此

$$\delta \nu = \delta_0(\nu_{\max} - \nu_{\min}) = 6.5 \times 10^3 \text{s}^{-1} \quad (19)$$

根据式 (11) 可估算氟核的横向弛豫时间

$$T_2 \approx \frac{2}{\Delta\omega} = \frac{1}{\pi\delta\nu} = 49\mu s \quad (20)$$

(四) 观察纯水样品的核磁共振现象

作为比较, 依照 (一) 中操作流程观测了纯水样品:

现象: 相比 $\text{H}_2\text{O}(\text{FeCl}_3)$, 纯水样品的共振信号极弱, 很难看到共振峰, 当射频场幅度调至最大时方可看见信号, 且信噪比较低, 很难看到尾波。

分析: $\text{H}_2\text{O}(\text{FeCl}_3)$ 样品掺入了 Fe^{3+} 离子作为顺磁剂, 样品中局域磁场显著增强并减小了弛豫时间, 从而大大增强了共振峰。

V 结论

本实验观察了纯水、 $\text{H}_2\text{O}(\text{FeCl}_3)$ 和聚四氟乙烯样品的核磁共振现象, 分析了实验参数对共振信号的影响。在此基础上, 通过测定共振频率标定了永磁体的磁场, 较精确地测定了聚四氟乙烯中氟核的 g 因子, 估算了其横向弛豫时间, 初步掌握了核磁共振精密测量的基本原理和操作方法。

VI 致谢

感谢赵子强老师对实验理念的讲解和指导。

-
- [1] RABI I I, ZACHARIAS J R, MILLMAN S, et al. A new method of measuring nuclear magnetic moment[J]. Physical Review, 1938, 53(4): 318.
 - [2] PURCELL E M, TORREY H C, POUND R V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid[J]. Physical Review, 1946, 69: 37–38.
 - [3] BLOCH F, HANSEN W W, PACKARD M. The nuclear induction experiment[J]. Physical Review, 1946, 70: 474–485.
 - [4] 吴思诚, 荀坤. 近代物理实验 [M]. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2015.

附录 I: 思考题

(一) 实验过程思考题

1.(1)

开始找不到信号的可能原因：扫场太弱，共振区间太小；射频幅度太低；样品位置太偏等。

具体见报告中 IV.(一).(1) 的现象部分。随射频频率单向调节，开始是噪声信号，接近共振频率时信号迅速增大，出现共振峰，峰的右侧可见密集的尾波，随后共振信号一分为二，幅度缓慢减小直至等间距 (10 ms) 分布，继续调节频率共振峰两两靠近，幅度缓慢增大直至合二为一并消失，最后回到噪声信号。

共振峰等 10ms 间距时读取的频率大致为 B_0 的共振频率。

1.(2)

具体见报告中 IV.(一).(4) 的分析部分。保证信噪比较好的情况下尽可能降低扫场幅度。

1.(3)

具体见报告中 IV.(二) 部分。从结果来说 $\Delta\nu_0 = (\nu_{\max} - \nu_{\min})/20$

2.

具体见报告中 IV.(三) 部分。因为共振磁场与射频场线性相关，故 X-Y 相图中信号整宽对应 $\nu_{\min} \sim \nu_{\max}$ 的范围，故 $\Delta\omega = 2\pi\delta\nu = 2\pi\delta_0(\nu_{\max} - \nu_{\min})$

(二) 实验报告思考题

1.

具体见报告中 IV.(四) 的分析部分。与纯水相比， $\text{H}_2\text{O}(\text{FeCl}_3)$ 样品掺入了 Fe^{3+} 离子作为顺磁剂，样品中局域磁场显著增强并减小了弛豫时间，从而大大增强了共振峰。

2.

本实验没有提供氢氟酸样品，因而无法观察其共振信号。但由于氢氟酸中氢原子和氟原子含量相等，因而可以预测共振信号会存在两种共振峰，分别与 $\text{H}_2\text{O}(\text{FeCl}_3)$ 与聚四氟乙烯的共振峰基本一致。

附录 II: 实验记录

核磁共振

预习部分

实验原理

(一) 原子核的磁矩

角动量不为零时, 原子核有一共线磁矩

$$\vec{\mu} = g \cdot \frac{q}{2m_N} \vec{p}$$

引入核磁子 $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.0 \times 10^{-27} \text{ J/T}$, 则质子的旋磁比

$$\frac{\vec{\mu}/\mu_N}{\vec{p}/\hbar} = g$$

对于一般原子核, 以此定义重新定义 g 因子, 则

$$g = \frac{\gamma/\hbar}{\mu_N/\hbar}$$

(二) 核磁共振的量子力学描述

1. 角动量及核磁矩量子化

$$p^* = \sqrt{I(I+1)} \hbar, \quad \mu^* = \frac{g}{2} \sqrt{I(I+1)} \mu_N$$

2. 空间量子化

$$p_z = m\hbar, \quad \mu_z = \gamma m\hbar, \quad m = I, I-1, \dots, -I+1, -I$$

3. 磁能级与磁共振

$$E = -\mu_z B = -m\gamma\hbar B \Rightarrow \Delta E = \gamma\hbar B$$

当射频频率满足 $h\nu = \Delta E$ 时, 发生磁偶极共振跃迁. 共振条件

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

4. 玻尔兹曼分布与能级的粒子数差

热平衡时上下能级粒子数差为 (N 为粒子总数)

$$N_0 = N_{10} - N_{20} \approx \frac{\gamma\hbar B}{2kT} N$$

(三) 核磁共振的宏观现象

~~核磁共振的宏观现象~~

只受恒定外磁场时, 磁矩做拉莫尔进动; 加射频场后, 磁矩改变, θ 改变.

引入横向和纵向弛豫时间 T_2, T_1 , 有

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1} (M_z - M_0), \quad \frac{dM_x}{dt} = -\frac{1}{T_2} M_x, \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{1}{T_2} M_y$$



核磁共振

布洛赫方程的稳态解

$$\begin{cases} M_x = u \cos \omega t - v \sin \omega t \\ M_y = -v \cos \omega t - u \sin \omega t \end{cases} \quad \begin{cases} u = \frac{\gamma B_1 T_2 (\omega_0 - \omega) M_0}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \\ v = \frac{-\gamma B_1 M_0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \\ M_z = \frac{[1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2] M_0}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \end{cases}$$

~~(四) 实验装置~~

[实验装置]

(一) 固定磁场

永久磁铁提供, 约 0.5 T, 均匀性优于 10^{-5} .

(二) 旋转射频场

沿 X 方向的交变场 $B_x = 2B_1 \cos \omega t$, 可分为左旋和右旋, ω_0 用于共振吸收, $-\omega_0$ 影响很小.

(三) 信号的接收.

采用超磁振荡器, 采用单线圈法接收检测共振信号.

(四) 扫场.

二种方法: 固定 B_0 改变 B_1 ; 固定 B_1 改变 B_0 .

[实验内容]

1. 观察“水”(FeCl₃) 中质子共振信号, 分别改变 B_1 频率、扫场幅度、样品/磁场位置、 B_1 幅度.
2. 利用四波频率校准永久磁铁的磁场.
3. 观察 ^1H 和 ^{19}F 核共振信号, 并测定 g 因子.
4. 比较 H_2O 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{FeCl}_3)$; CH_4 和 CF_4 的共振信号差别.
5. 估测聚四氟乙烯的 T_2 .

[实验目的]

掌握稳态共振现象的共振原理和共振方法, 利用核磁共振校准磁场和测量非核磁和核磁的 g 因子, 并估计共振吸收速率的弛豫现象的弛豫时间.

(见下页)

核磁共振

实验笔记

[实验操作]

1. 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开口插入磁隙, 左右移动电路盒使其大致处于中间.
2. 分别将电路盒背板“频率测试”和“检波输出端”与频率计和示波器相连 (CH1, CH2 均可)
调节变压器至 100V, 打开电源开关,
3. 打开电路盒电源开关, 使示波器看到噪声信号, 调节时间尺度为 5ms, 电压尺度为 100mV 或 200mV. 缓慢调节频率调节旋钮直至共振信号出现.
4. 调整电路盒在平台上的位置 (左右移动), 观察信号展波数的变化 (此时可切换至 100μs 左右的时间尺度), 找到信号最强时的位置坐标 (1.0cm 处)
5. 调整幅度旋钮, 使共振信号达到最大. 注意对频率调节进行补偿使频率保持不变.
6. 逐步降低变压器的输出电压并相应地调节频率旋钮, 使共振信号保持 10ms 等间隔排列. 等降至足够小时, 分别测量均匀排列和前后叠加的 V_0 , V_+ , V_- 值. (需快速测量)
7. 断开电源, 将变压器电压至 50V 以上 (太高会跳闸), 换下水样品, 换上聚四氟乙烯样品. 连接“检波输出”至示波器 CH1 通道 (后级检波输出只能接 CH2)
8. 重复 1-6 步骤测出聚四氟乙烯的 V_0 , V_+ , V_- 值 (无需再调节位置, 直接放到 1.0cm 处), 再重复一遍操作观察纯水样品共振信号.
9. 改变 A 模式为 X-Y 模式, 观察并测量吸收曲线的半高宽 $\Delta\nu$ 值, 经由 $\Delta\nu$ 估算横向弛豫时间 T_2 .

核磁共振

[实验数据]

原始数据:

	共振频率 ν_0 /MHz	最高共振频率 ν_+ /MHz	最低共振频率 ν_- /MHz	谱线间距 $\Delta\nu$ /MHz
水 (H ₂ O)	20.880329	20.883753	20.876562	5
苯 (C ₆ H ₆)	19.641639	19.661268	19.621295	25

X-Y 耦合的相对丰度约为: $\delta = \frac{7}{43} \approx 0.16279$

计算数据:

$B = 0.490420 \times 10^{-25} \text{ T}$ $\Delta B = 8.4 \times 10^{-6} \text{ T} \quad \left(\frac{\Delta B}{B} = 1.7 \times 10^{-5} \right)$

$g = 5.25498$ $\frac{\Delta g}{g} \approx 1.7 \times 10^{-5}$

$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \delta_0 (\nu_+ - \nu_-) = 6.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $T \approx \frac{2}{\Delta\nu} = \frac{1}{\nu_0 \delta_0} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ s}$