

## 实验八 核磁共振(NMR)实验

核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance)，是指具有磁矩的原子核在静磁场中，受到电磁波的激发而产生的共振跃迁现象。

1945年12月，美国哈佛大学珀塞尔(E. M. Purcell)等人，首先观察到石蜡样品中质子(即氢原子核)的核磁共振吸收信号。1946年1月，美国史丹福大学布洛赫(F. Bloch)研究小组住在水样品中也观察到质子的核磁共振信号。两人由于这项成就，获得1952年诺贝尔物理奖。核磁共振的相关技术仍在不断发展之中，其应用范围也在不断扩大，希望通过本实验能使同学能了解其基本原理和实验方法。

### 【实验目的】

1. 了解核磁共振基本原理；
2. 观察核磁共振稳态吸收信号及尾波信号；
3. 用核磁共振法校准恒定磁场  $B_0$ ；
4. 测量  $g$  因子。

### 【实验原理】

#### 1. 核磁矩及其排列

核磁共振理论的严格描述必须用到量子力学，但也可以用比较容易接受的经典物理模型进行描述。

许多原子核(并非全部)可被看成为很小的条形磁铁，有磁北极和磁南极。原子核以南北磁极连线为轴，以恒定速率旋转，所以这些原子核具有不为零的角动量  $\mathbf{P}$  和磁矩，简称核磁矩。

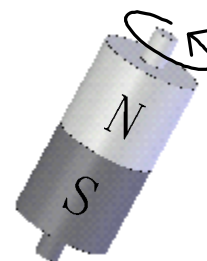


图1 原子核的磁矩

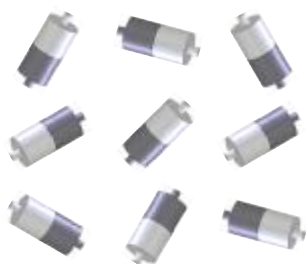


图2 没有外磁场时

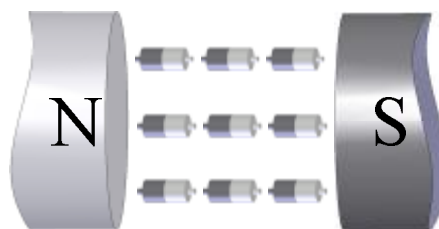


图3 与外磁场作用时

通常，原子核的磁极可以指向任意方向，如无外界干扰，它们的指向是没有限制的。一般我们面对的总是数量巨大的原子核群，它们磁矩的矢量平均值为零，即宏观上对外表现没有磁矩。但是当把这些原子核群放在外部磁场中时，原子核的磁矩要与外磁场相互作用，最终的结果是原子核群合成的宏观磁矩  $\mu$  不为零，并与外磁场保持平行。简单的，可以看成是原子核的排列与外磁场平行。

#### 2. 经典物理的矢量模型——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。如图 1 所示。由角动量定理可知，其力矩为

$$\vec{L} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (1)$$

这个力矩  $L$  迫使角动量  $P$  的方向发生改变，围绕外磁场  $B$  的方向旋转。磁矩  $\mu$  的方向和自旋角动量  $L$  平行，大小成比例，关系为  $\mu = \gamma P$ ，所以得到磁矩  $\mu$  的进动关系：

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B} \quad (2)$$

其中  $\gamma$  称为旋磁比。上式的矢量关系可用图 4 表示。进动的角频率  $\omega_0$  为：

$$\omega_0 = \gamma B \quad (3)$$

$\mu$  与外外磁场  $B$  的作用能为：

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \cos \theta \quad (4)$$

### 3. 共振

如果这时在  $x$ - $y$  平面中加一个旋转磁场  $B_1$  (见图 5)，当  $B_1$  的角频率  $\omega$  与进动的角频率相等时，磁矩  $\mu$  将与  $B_1$  相对静止，那么会使磁矩  $\mu$  再绕  $B_1$  产生进动，结果使夹角  $\theta$  增大，说明原子核吸收能量，势能增加。所以要使原子核产生共振，其条件为：

$$\omega = \omega_0 = \gamma B \quad (5)$$

$\gamma$  的大小与原子核的性质有关，这是一个可测量的物理量，其意义是单位磁感应强度下的共振频率。对于裸露的质子， $\gamma/2\pi = 42.577469 \text{ MHz/T}$ 。但在原子或分子中，由于原子核受附近电子轨道的影响使核所处的磁场发生变化，导致在完全相同的外磁场下，不同化学结构的核磁共振频率不同。 $\gamma/2\pi$  值将略有差别，这种差别是研究化学结构的重要信息，称为化学位移。

由量子力学的处理可得到旋磁比  $\gamma$  与  $g$  因子的关系：

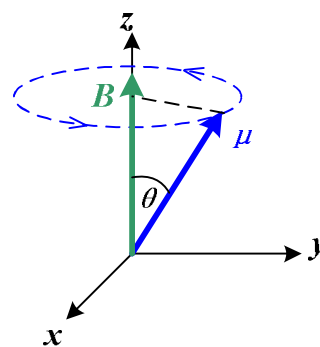


图 4 拉莫尔进动

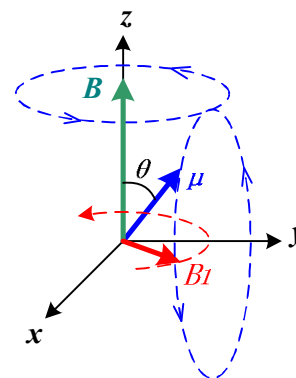


图 5 共振时  $\mu$  的运动状态

$$\gamma = g \frac{\mu_N}{\hbar} = g \frac{e}{2m_p} \quad (6)$$

式中  $\mu_N = e\hbar/2m_p$  称为核磁子，常用作度量核磁矩大小的单位。它是玻尔磁子  $\mu_B = e\hbar/2m_e$  的  $1/1836$ ， $m_p$  是质子质量， $m_e$  是电子质量， $\hbar = h/2\pi$ ， $h$  为普朗克常数。

$g$  是一个无量纲的量，称“核  $g$  因子”，又称朗德因子。数值取决于原子核的结构，不同的原子核， $g$  的数值是不同的。

对于核磁共振，在量子力学中的解释是，核磁矩与外磁场的作用造成能级分裂，当加上一个与能级间隔对应的交变磁场时，将产生共振跃迁，粒子从交变磁场中吸取能量。其关系是：

$$\Delta E = h\nu = \hbar\omega = \gamma \hbar B \quad (7)$$

#### 4. 共振信号

要产生一个旋转磁场是比较复杂的，实际上仅用一个直的螺线管线圈就能产生所需的共振磁场，如图 6 所示。尽管这样的线圈只能产生线偏振的磁场，至于为什么也能够产生共振？请同学们自己分析。

从原理上说，有了外部的静磁场  $B$  和合适的共振磁场  $B_1$ ，就已经产生共振了，但是如何才能观察到共振信号，这里还要做技术上的处理。

为了能够在示波器上观察到稳定的共振信号，必须使共振信号连续重复出现。为此，可以固定共振磁场的频率，在共振点附近连续反复改变静磁场的场强，使其扫过共振点，这种方法称为扫场法。这种方法需要在平行于静磁场的方向上迭加一个较弱的交变磁场，简称扫场。在连续改变时，要求场强缓慢地通过共振点，这个缓慢是相对原子核的驰豫时间而言的。

仔细地研究一下图 7 对如何能顺利地操作实验是很有好处的。图 7 给出了扫场频率为 50Hz 时，外磁场随时间的变化及相应的共振信号的关系。从图中可知道，静磁场场强的变化范围是  $B = B_0 \pm B'$ ，要注意，实际扫场的振幅是很小的，在本实验中  $B'/B_0 \approx 10^{-2} \sim 10^{-4}$ 。可能发生共振的频率范围应落在  $B_0 \pm B'$  之间，所以有一个捕捉范围。必须先要改变共振磁场  $B_1$  的频率  $f$ ，使  $f$  进入捕捉范围，这时就能在示波器上观察到共振信号。这时的共振信号的间隔很可能是不等的，比如图 7 所示，其共振信号发生在虚线 a 与 b 的相交处，这时场强  $B$  是难以确定的。如果继续调整频率  $f$ ，使得共振信号的排列等间距，即共振点在扫场的过零处，即图 7 中的虚线 b。那么扫场就不参与共振，从而可确定固定磁场  $B_0$  的大小。

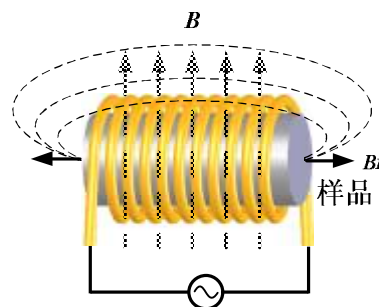


图 6 产生共振磁场的方法

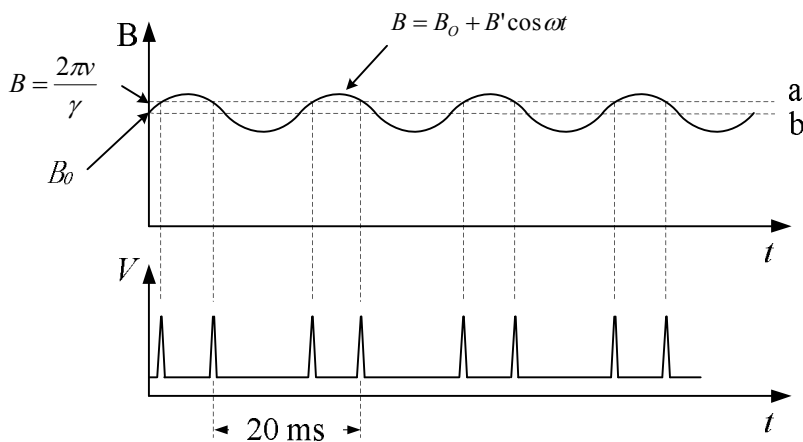


图7 扫场、静磁场与共振信号的关系

本实验的扫场参数是频率为 50 Hz、幅度为  $10^{-5} \sim 10^{-3}$  T.，对固体样品聚四氟乙烯来说，这是一个变化很缓慢的磁场，其吸收信号如图 8 (a) 所示。而对液态水样品来说却是一个变化较快的磁场，其观察到的不再是单纯的吸收信号，将会产生拖尾现象，如图 8 (b) 所示。磁场越均匀，尾波中振荡次数越多。

需要指出的是，上面所说的是连续法。这种方法会导致频率分辨率下降，而且不能测量弛豫时间，所以在实际应用中基本不用，但这并不影响对核磁共振原理的理解。另外一种探测方法是脉冲法，这种方法分辨率高，能测量弛豫时间，所以广泛应用于物理、化学、生物等领域。

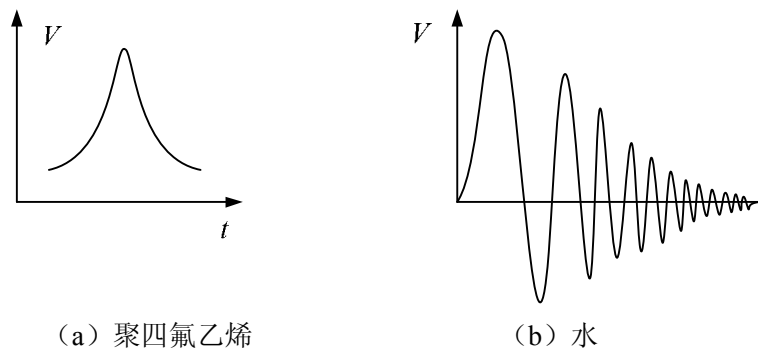


图8 不同样品的共振信号

### 5. 探测器

探头由样品盒和电路盒组成，样品呈柱状，产生高频磁场的线圈绕在外边。线圈绕轴垂直于永久磁铁。这个线圈是自激振荡回路的一部分，它既作发射线圈，也作接收线圈。其原理如下：

一般说，我们希望振荡器工作稳定，不受外界条件变化的影响。但在这里，我们希望

振荡器对外界的变化敏感，可探知样品的状态变化。所以，电路盒中的振荡器不是工作在稳幅振荡状态，而是工作在刚刚起振的边缘状态，因此又称为边限振荡器。它的特点是电路参数的任何变化都会引起振荡幅度的明显变化。当发生共振时，样品要吸收磁场能量，导致线圈的品质因数  $Q$  值下降。 $Q$  值的下降，引起振荡幅度的变化。检出振荡波形的包络线，这个变化就是共振信号，经放大后可送到示波器观察。

## 【实验仪器】

### 1. 实验装置

实验装置见图 9，它由永久磁铁、扫场线圈、探头（含电路盒和样品盒）、数字频率计、示波器、可调变压器和 220 V/6 V 变压器组成。其作用如下：

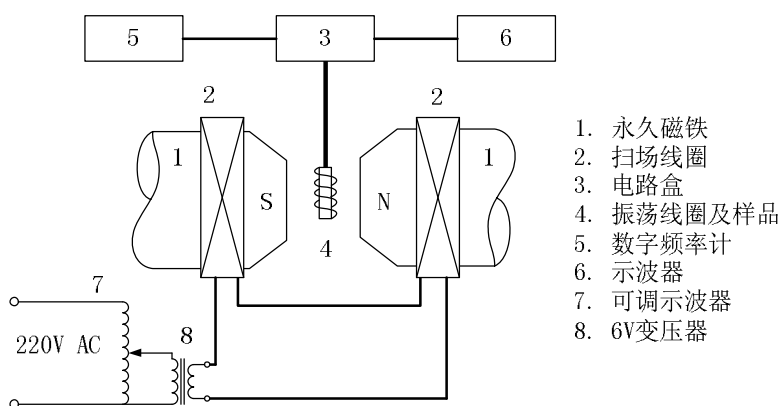


图 9 简易核磁共振仪

2. 永久磁铁：对永久磁铁要求有强的磁场和足够大的匀场区，本实验用的磁场强度约为 0.5 T，中心区 ( $5 \text{ mm}^3$ ) 均匀性优于  $10^{-5}$ 。

3. 扫场线圈：产生一个可变幅度的扫场。

4. 探头（含电路盒和样品盒）：有两个探头，一个是掺有三氯化铁的水样品，一个是固体样品聚四氟乙烯。

5. 可调变压器和 220 V/6 V 变压器：用来调节扫场线圈的电流，220 V/6 V 还有隔离作用。

## 【实验内容】

1. 记录下仪器的编号和样品盒的编号。本实验的静磁场场强均在 0.57T 左右，所以水的氢核共振频率在 24 MHz—25 MHz 左右。

接好线路后，调整扫场，共振频率，幅度和示波器参数，观察水的氢核和氟核样品的核磁共振信号，使之达到幅度最大和稳定，记录调整好后的参数（频率，最大振幅，调整旋钮的位置）和波形。绘制一张包含两个样品波形的图并把编号及调整好后的参数也记录在上面。这一内容应该结合后面的实验内容一起做。

2. 标定样品所处位置的磁场强度  $B_0$

将样品盒放在永久磁铁的中心区。观察掺有三氯化铁的水中质子的磁共振信号，测出

样品在永久磁铁中心时质子的共振频率  $\nu$ . 对于温度为 25 °C 球形容器中水样品的质子, 旋磁比为:  $\gamma/2\pi = 42.576375 \text{ MHz/T}$ , 从而由公式:  $2\pi\nu = \gamma B$  计算样品所处位置的磁场强度  $B_0$ . 由图 7 可知, 外加总磁场为

$$B = B_0 + B' \cos \omega t \quad (8)$$

这里的  $B'$  是扫场的幅度,  $\omega$  是扫场的圆频率. 为了加宽捕捉范围, 在开始调试时, 可以把扫场的幅度加大, 这样便于共振频率的寻找. 因为我们要确定的磁场是  $B_0$ , 因此必须让共振点发生在扫场过零处, 即图 7 中扫场与线 b 的交点上. 易知, 这时的共振信号为等分间隔, 且间隔为 10 ms.

在示波器上严格地分辨等分间隔是不容易的, 这里提出一个方法, 从图 7 可以看出, 当共振点不在扫场过零处时, 改变扫场幅度会导致共振信号成对的靠近或分开. 只有当共振点恰巧在扫场过零处时, 不论扫场幅度加大或减小, 共振信号都不会移动. 所以可以在共振信号大致等间隔后用这种方法细调.

对于计算  $B_0$  的测量误差, 我们可以用两边夹的方法来确定. 从图 7 可知, 共振频率的上下限由扫场的振幅决定, 所以在能分辨共振信号的前提下, 我们尽量减小振幅. 调整共振频率, 使共振信号两两合并, 为 20 ms 等间隔. 然后测出共振频率的上下限  $\nu_1$  和  $\nu_2$ , 由式 (9) 可计算扫场振幅

$$B' = \frac{(\nu_1 - \nu_2)/2}{\gamma/2\pi} \quad (9)$$

实际上, 共振信号等间隔排列的判断误差一般不超过 10%, 因此  $\Delta B_0$  可取上式的 1/10, 即

$$\Delta B = \frac{B'}{10} \quad (10)$$

从而有

$$B_0 = \text{测量值} \pm \text{估计误差} \quad (11)$$

### 3. 求氟核 $^{19}\text{F}$ 的旋磁比 $\gamma_{\text{F}}$ 和朗德因子 $g$

观察并记录固态聚四氟乙烯样品中氟核的磁共振信号, 测出样品处在与水样品相同磁场位置时的氟核的共振频率. 因已测得  $B_0$ , 所以由以上公式可算得氟核的旋磁比  $\gamma_{\text{F}}$ .

由旋磁比定义:  $\gamma = g \frac{2\pi\mu_{\text{N}}}{h}$ , 可计算出氟核的  $g$  因子. 这里  $\mu_{\text{N}}$  是核磁子:

$\mu_{\text{N}} = 3.1524515 \times 10^{-14} \text{ MeV/T}$ ;  $h$  是普朗克常数,  $\mu_{\text{N}}/h = 7.6225914 \text{ MHz/T}$ . 相对误差为

$$E = \frac{\Delta g}{g} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \nu_F}{\nu_F}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B_0}{B_0}\right)^2} \quad (12)$$

式中  $\Delta \nu_F$  的求法与计算  $B'$  时类似。  $B_0$  和  $\Delta B_0$  利用所测的结果。

### 【注意事项】

1. 由于扫场的信号从市电取出，频率为 50 Hz。每当 50 Hz 信号过零时，样品所处的磁场就是恒定磁场  $B_0$ 。所以应先加大扫场信号，让总磁场有较大幅度的变化范围，以利于找到磁共振信号。然后调整频率。

2. 样品在磁场的位置很重要，应保证处在磁场的几何中心，除非有其它要求。
3. 调节时要缓慢，否则 NMR 信号一闪而过。
4. 请勿打开样品盒。
5. 调节扫场幅度的可调变压器的调节范围为 0 ~ 100 V。

### 【思考题】

1. 本实验中有几个磁场？它们的相互方向有什么要求？
2. 在医院的核磁共振成像宣传资料中，常常把拥有强磁场（1-1.5 T）作为一个宣传的亮点。请问，磁场的强弱对探测质量有什么关系吗？为什么？

### 【参考文献】

- [1] 吕斯骅，段家祗。近代物理实验。北京：北京大学出版社
- [2] 王金山。核磁共振谱仪。机械工业出版社
- [3] 杨福家。原子物理学。上海：复旦大学出版社