



廣西師範大學
GUANGXI NORMAL UNIVERSITY

核磁共振实验



背景资料

核磁共振:在磁场中原子核对无线电波产生共振吸收。

核磁共振与**Nobel的不解之缘**--获得最多的一个科学专题**6次**

- 1943年诺贝尔物理奖授予**用分子束测定质子所释放的核磁函数的德国科学家O.Stem 施泰恩**
- 1944年诺贝尔物理奖授予发现**分子束磁共振**的美国科学家**Rabi**;
- 1952年的诺贝尔物理奖授予发现**宏观物质NMR现象**的两位美国科学家**珀塞尔(Purcell)**和**布洛赫(Bloch)**;
- 1992年诺贝尔化学奖单独授予瑞士科学家**恩斯特(Ernst)**，表彰他对**NMR波谱学实现和发展傅里叶变换、多维技术**的贡献;
- 2002年的诺贝尔化学奖的一半授予瑞士科学家**维特里希(Wüthrich)**，表彰他用**多维NMR波谱学**在测定**溶液中蛋白质结构的三维构象**方面的开创性贡献;
- 2003年的诺贝尔生理和医学奖授予美国科学家**劳特布尔(Lauterbur)**和英国科学家**曼斯菲尔(Manfield)**，表彰他们在**磁共振成像(magnetic resonance imaging, MRI)**技术领域的突破性成就。

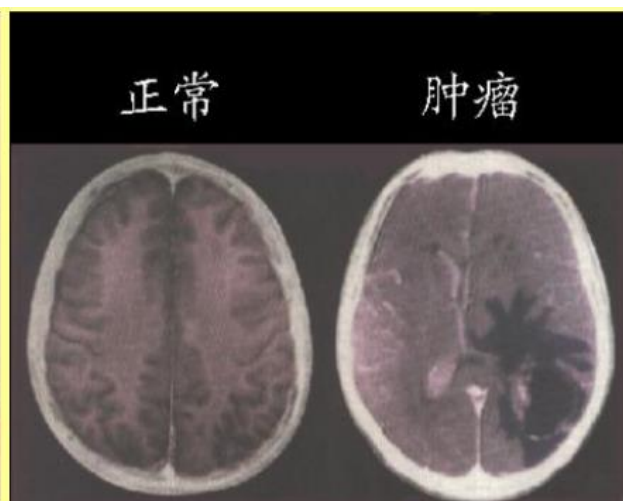


NMR的应用领域

- 化学结构鉴定：天然产物化学、有机合成化学
- 动态过程的研究：反应动力学、研究平衡过程（化学平衡或构象平衡）
- 三维结构研究：蛋白质 DNA/DNA 复合物、多糖
- 药物设计：NMR研究构效关系
- 医学磁共振成像（MRI）



医生在为患者做核磁共振检查



用核磁共振技术拍摄的脑截面图像



一、实验目的

1. 了解核磁共振的基本原理和实验方法
2. 测量氟核氟的旋磁比 γ_F ，朗德因子 g_F 以及核磁矩 μ_F



二、原理

- 以**氢核**为主要研究对象，以此来介绍核磁共振的基本原理和观测方法。

1. 核磁共振的量子力学描述

通常将原子核的总磁矩在其角动量 $\vec{P}$ 方向上的投影 $\vec{\mu}$ 称为核磁矩，它们之间的关系通常写成

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{P} \quad \text{或} \quad \vec{\mu} = g_N \cdot \frac{e}{2m_p} \cdot \vec{P} \quad (2-1)$$

式中 $\gamma = g_N \cdot \frac{e}{2m_p}$ 称为旋磁比； e 为电子电荷； m_p 为质子质量； g_N 为朗德因子。



按照量子力学，原子核角动量的大小由下式决定

$$P = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (2-2)$$

式中， $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 为普朗克常数。 I 为核的自旋量子数，可以取 $I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ 对氢核来说， $I = \frac{1}{2}$ 。

把氢核放入外磁场 $\vec{B}$ 中，可以取坐标轴 Z 方向为 $\vec{B}$ 的方向。核的角动量在 $\vec{B}$ 方向上的投影值由下式决定

$$P_B = m \cdot \hbar$$

式中 m 称为磁量子数，可以取 $m = I, I-1, \dots, -(I-1), -I$ 。



核磁矩在 $\vec{B}$ 方向上的投影值为

$$\mu_B = g_N \frac{e}{2m_p} P_B = g_N \left(\frac{e\hbar}{2m_p} \right) m$$

将它写为

$$\mu_B = g_N \mu_N m \quad (2-4)$$

式中 $\mu_N = 5.050787 \times 10^{-27} \text{JT}^{-1}$ 称为核磁子，是核磁矩的单位。

磁矩为 $\vec{\mu}$ 的原子核在恒定磁场 $\vec{B}$ 中具有的能量为

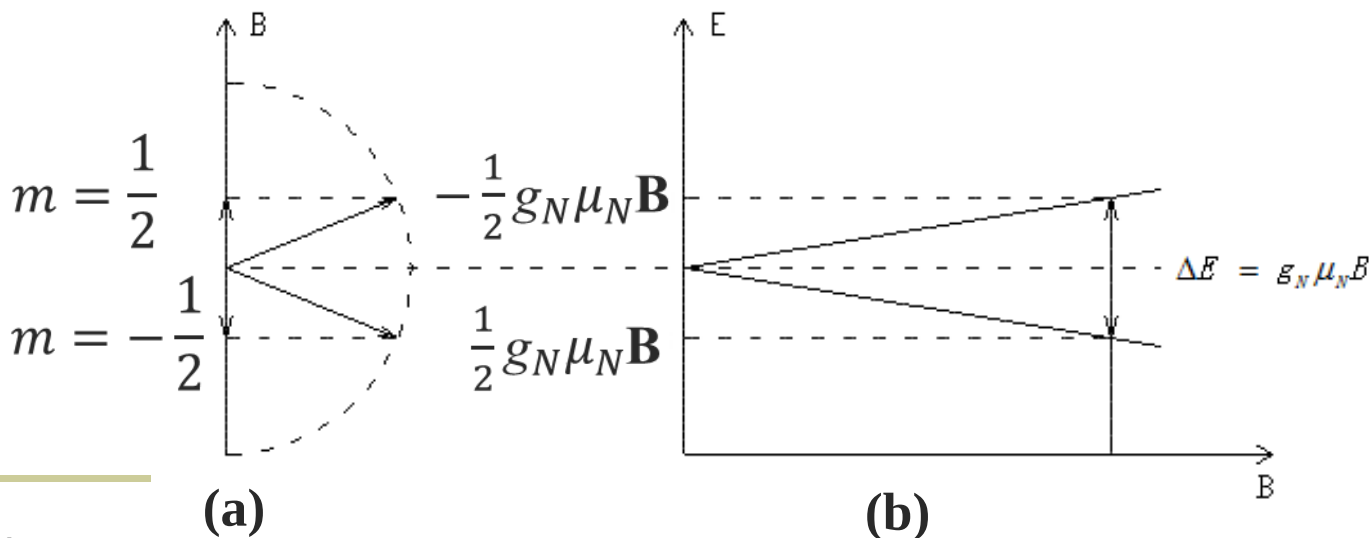
$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_B B = -g_N \mu_N m B$$

任何两个能级之间的能量差为

$$\Delta E = E_{m_1} - E_{m_2} = -g_N \mu_N B(m_1 - m_2) \quad (2-5)$$



■ 考虑最简单的情况，对氢核而言，自旋量子数 $I = \frac{1}{2}$ ，所以磁量子数 m 只能取两个值，即 $m = \frac{1}{2}$ 和 $m = -\frac{1}{2}$ ，如图(a)所示与此相对应的能级如(b)所示。这两个跃迁能级之间的能量差为

$$\Delta E = g_N \cdot \mu_N \cdot B \quad (2-6)$$




■ 若实验时外磁场为 B_0 ，用频率为 ν_0 的电磁波照射原子核，如果电磁波的能量 $h\nu_0$ 恰好等于氢原子核两能级能量差，即

$$h\nu_0 = g_N \mu_N B_0 \quad (2-7)$$

则氢核就会吸收电磁波的能量，由 $m = \frac{1}{2}$ 的能级跃迁到 $m = -\frac{1}{2}$ 的能级，这就是核磁共振吸收现象。

$$\nu_0 = \left(\frac{g_N \cdot \mu_N}{h} \right) B_0$$



2. 核磁共振的经典力学描述

把经典理论核矢量模型用于微观粒子是**不严格**的，但是它对某些问题可以做**一定的解释**。数值上不一定正确，但可以给出一个清晰的**物理图象**，帮助我们了解问题的实质。

我们知道，如果陀螺不旋转，当它的轴线偏离竖直方向时，在重力作用下，它就会倒下来。但是如果陀螺本身做自转运动，它就不会倒下而绕着重力方向做进动。

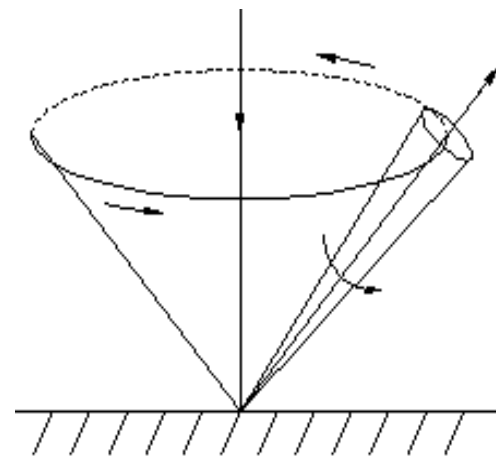


图2-2 陀螺的进动



■ 由于原子核具有自旋和磁矩，所以它在外磁场中的行为同陀螺在重力场中的行为类似。设核的角动量为 $\vec{P}$ ，磁矩为 $\vec{\mu}$ ，外磁场为 $\vec{B}$ ，由经典理论可知

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

由于， $\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{P}$ ，所以有

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \cdot \vec{\mu} \times \vec{B}$$

写成分量的形式则为

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mu_x}{dt} = \gamma \cdot (\mu_y B_z - \mu_z B_y) \\ \frac{d\mu_y}{dt} = \gamma \cdot (\mu_z B_x - \mu_x B_z) \\ \frac{d\mu_z}{dt} = \gamma \cdot (\mu_x B_y - \mu_y B_x) \end{array} \right. \quad (2-13)$$



■ 若设稳恒磁场为 $\vec{B}_0$ ，且 z 轴沿 $\vec{B}_0$ 方向，即 $B_x=B_y=0$ ， $B_z=B_0$ ，则上式将变为

$$\begin{cases} \frac{d\mu_x}{dt} = \gamma \cdot \mu_y B_0 \\ \frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma \cdot \mu_x B_0 \\ \frac{d\mu_z}{dt} = 0 \end{cases} \quad (2-14)$$

将式(2-14)的第一式对 t 求导，并把第二式代入有

$$\frac{d^2 \mu_x}{dt^2} = \gamma \cdot B_0 \frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma^2 B_0^2 \mu_x \quad \text{或} \quad \frac{d^2 \mu_x}{dt^2} + \gamma^2 B_0^2 \mu_x = 0 \quad (2-15)$$

这是一个简谐运动方程

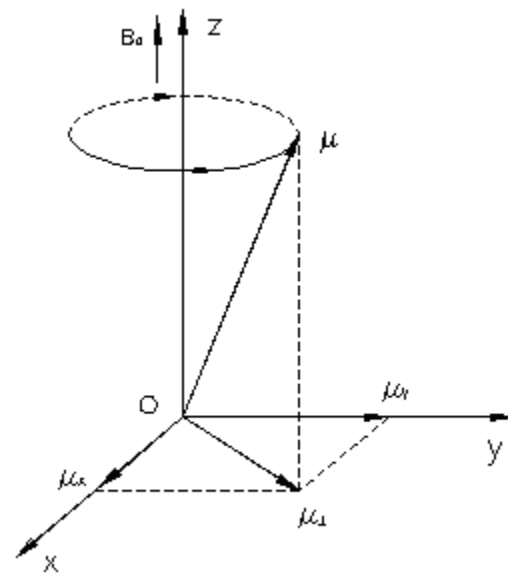


$$\begin{cases} \mu_x = A \cos(\omega_0 t + \varphi) \\ \mu_y = -A \sin(\omega_0 t + \varphi) \\ \mu_L = \sqrt{(\mu_x + \mu_y)^2} = A = \text{常数} \end{cases} \quad (2-16)$$

■ 由此可知，核磁矩 $\vec{\mu}$ 在稳恒磁场中的运动特点是：

- (1) 它围绕外磁场 $\vec{B}_0$ 做进动，进动的角频率为 $\omega_0 = \gamma \cdot B_0$ ，和 $\vec{\mu}$ 与 $\vec{B}_0$ 之间的夹角 θ 无关；
- (2) 它在 xy 平面上的投影 μ_L 是常数；
- (3) 它在外磁场 $\vec{B}_0$ 方向上的投影 μ_z 为常数。

其运动图像如右所示：





■ 如果在垂直于 $\vec{B}_0$ 的平面内加上一个弱的旋转磁场 $\vec{B}_1$ ， $B_1 \ll B_0$ ， $\vec{B}_1$ 的角频率和转动方向与磁矩 $\vec{\mu}$ 的进动角频率和进动方向都相同，如下图所示。

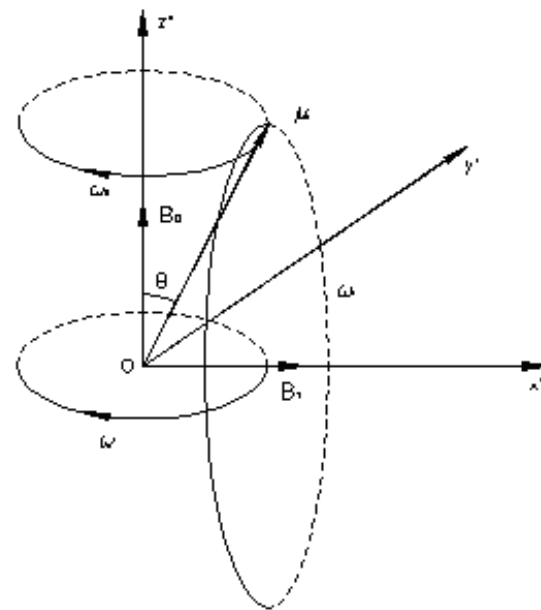
$\vec{\mu}$ 除了要围绕 $\vec{B}_0$ 进动之外，还要绕 $\vec{B}_1$ 进动。所以 $\vec{\mu}$ 与 $\vec{B}_0$ 之间的夹角 θ 将发生变化。由核磁矩的势能

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu \cdot B_0 \cos \theta$$

可知， θ 的变化意味着核的能量状态变化。当 θ 值增加时，核要从旋转磁场 $\vec{B}_1$ 中吸收能量。这就是核磁共振。产生共振的条件为

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

这一结论与量子力学得出的结论完全一致。





三、实验装置图

核磁共振实验仪





三、实验装置图

核磁共振实验仪





核磁共振实验仪主要包括**磁铁**及实验主机、频率计及示波器。

(一) 磁铁

(二) 边限振荡器

(三) 扫场单元

观察核磁共振信号最好的手段是使用示波器，但是示波器只能观察**交变信号**，所以必须想办法使核磁共振信号**交替出现**。有两种方法可以达到这一目的。一种是**扫频法**，即让磁场 $\vec{B}_0$ 固定，使射频场 $\vec{B}_1$ 的频率 ω 连续变化，通过共振区域，当 $\omega = \omega_0 = \gamma \cdot B_0$ 时出现共振峰。另一种方法是**扫场法**，即把射频场 $\vec{B}_1$ 的频率 ω 固定，而让磁场 $\vec{B}_0$ 连续变化，通过共振区域。这两种方法是完全等效的，显示的都是共振吸收信号 ν 与频率差 $(\omega - \omega_0)$ 之间的关系曲线。

扫场法更容易实现，因此本实验使用扫场法！

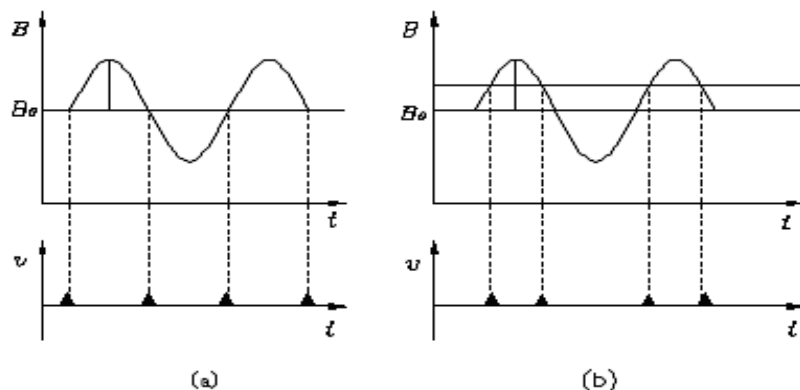


扫场法

- 在稳恒磁场 $\vec{B}_0$ 上叠加一个低频调制磁场 $B_m \sin \omega' t$ ，相应的拉摩尔进动频率也相应地发生周期性变化，即

$$\omega_0 = \gamma \cdot (B_0 + B_m \sin \omega' t)$$

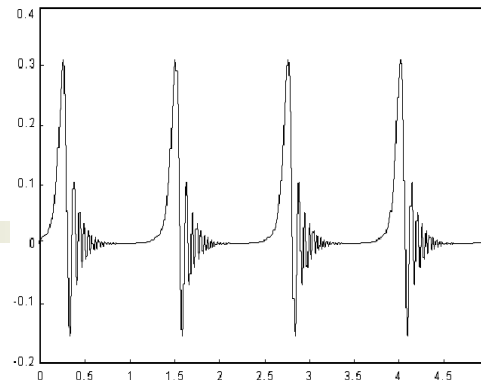
只要射频场的角频率 ω 调在 ω_0 变化范围之内，同时调制磁场扫过共振区域，即 $B_0 - B_m \leq B_0 \leq B_0 + B_m$ ，则共振条件在调制场的一个周期内被满足两次，所以在示波器上观察到下图 (b) 所示的共振吸收信号。此时若调节射频场的频率，则吸收曲线上的吸收峰将左右移动。当这些吸收峰间距相等时，如图下图中 (a) 所示，则说明在这个频率下的共振磁场为 B_0 。





四. 实验步骤

1. 熟悉各仪器的性能并用相关线连接
2. 核磁共振信号的调节

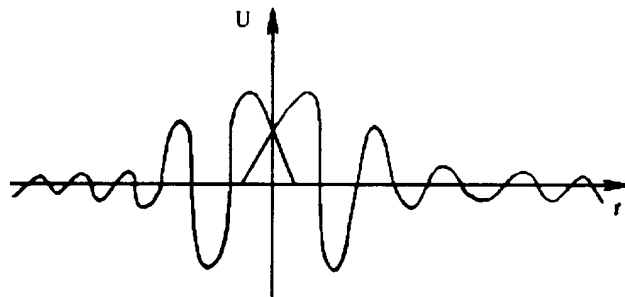


(1) 将磁场扫描电源的“扫描输出”旋钮顺时针调节至接近最大(旋至最大后, 再往回旋半圈, 因为最大时电位器电阻为零, 输出短路, 因而对仪器有一定的损伤), 这样可以加大捕捉信号的范围;

(2) 将主机上“励磁电压”调节至零(可以通过中间白色波段开关左转指示, 右转指示“射频幅度”), 因为励磁电压通过改变磁铁上两个线圈上电压来小范围改变磁场(迭加在永磁场之上), 一开始调制先将该电磁场调零, 利于共振信号的调节。

(3) “切换指示”开关右拨, 调节“射频幅度”电位器使射频幅度显示4V左右。

(4) 调节边限振荡器的频率“粗调”电位器, 将频率调节至磁铁标志的H共振频率附近, 然后旋动频率调节“细调”旋钮, 在此附近捕捉信号, 当满足共振条件时, 可以观察到如上图所示的共振信号。调节旋钮时要尽量缓慢, 因为共振范围非常小, 很容易跳过。



(5) 调出大致共振信号后，降低扫描幅度，调节频率“微调”至信号等宽，同时调节样品在磁铁中的空间位置以得到尾波最多的共振信号。

(6) 李萨如图形的观测

示波器用外扫描时，即从扫场分出一路，通过移相器接到示波器的水平输入轴，作为外触发信号。当磁场扫描到共振点时，可在示波器上观察到如上图所示的两个形状对称的信号波形，它对应于磁场 B 一周内发生两次核磁共振，再细心地把波形调节到示波器荧光屏的中心位置并使两峰重合，此时共振频率和磁场满足 $\omega_0 = \gamma B_0$

(7) 依照上述方法即可测得氟原子的共振频率，从而计算得到氟原子的核磁矩、旋磁比及朗德因子。



五. 注意事项

1. 因为磁铁的磁感应强度随温度的变化而变化（成反比关系），所以应在标志频率附近 的范围内进行信号的捕捉！
2. 要想观察到核磁共振信号，仅仅磁场强一些还不够，磁场在样品范围内还应高度均匀，否则磁场再强也观察不到核磁共振信号。因此需要把样品至于磁场中间位置。



作业布置

- 根据实验要求完成相应的实验报告撰写。