

实验物理学丛书

电子自旋共振实验技术

陈贤榕 编著

科学出版社

1986

内 容 简 介

电子自旋共振(ESR)技术是研究物质结构的一种有力工具,在物理学、化学、生物学和医学等领域中已得到广泛应用,而且这种技术仍在继续发展。

本书第一章概述 ESR 的基本原理,其余各章结合 ESR 波谱仪中的微波电路、谐振腔、磁铁系统和接收系统等主要部件着重叙述 ESR 的实验技术,并说明提高技术指标的途径和一些关键部件设计的依据。此外,对顺磁弛豫时间的测量和多重电子自旋共振等新技术,也作了详细论述。

本书可供从事磁共振波谱学的科技工作者、高等院校有关专业的师生和研究生参考。

实验物理学丛书 电子自旋共振实验技术

陈贤谔 编著

责任编辑 董芳明 李义发

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1986 年 10 月第 1 版 开本: 850×1168 1/32
1986 年 10 月第一次印刷 印张: 10 1/4
印数: 精 1—1,200 插页: 精 2
平 1—1,600 字数: 265,000

统一书号: 13031·3295

本社书号: 4593·13—3

定价: 布面精装: 4.00 元
平 装: 2.90 元

科技新书目: 126-精11平12

序 言

实验是物理学发展的基础,又是检验物理理论的唯一标准.回顾物理学发展的历史,正是实验技术的发展,推动着整个物理学向前发展.因此,实验是物理学和一切科学技术发展的基础.

为了适应我国科技事业发展的需要,强调实验物理学的重要性,并总结我国物理学工作者在实验工作中的创新和实践经验,我们特编辑出版《实验物理学丛书》.

本丛书的编辑方针是: 1. 密切联系当前科研、教学、生产的实际需要,介绍各种物理实验的基本原理、技术、设备及其在各方面的应用. 2. 反映国内外最新的实验水平和发展动向,并注意实用性. 3. 以科技工作者和高等院校师生为对象,坚持理论联系实际,贯彻百家争鸣的方针,力求使丛书具有我国的特色和风格.

我国科技事业的发展已进入一个新的时期,实现科学技术现代化是我国广大科技工作者肩负的光荣而艰巨的任务.我们诚恳地希望广大物理学工作者发挥为社会主义事业著述的积极性,不断总结实践经验,总结研究成果,积极支持丛书的出版工作,共同为出好该丛书而努力.

《实验物理学丛书》编委会

《实验物理学丛书》编委会

主 编	钱临照						
副主编	王淦昌	王大珩	柯 俊	洪朝生	管惟炎		
编 委	王之江	王业宁	王守觉	王华馥	王祝翔	许顺生	
	华中一	苟清泉	何寿安	吴自勤	张志三	汤定元	
	杨 楨	杨顺华	项志遴	姜承烈	徐其昌	徐叙璐	
	章 综	郭可信	龚祖同	黄兰友	梅镇岳	程晓伍	
	薛鸣球	魏荣爵					

前 言

电子自旋共振(ESR)技术是研究顺磁物质结构的有力工具,自1944年发现以来,已在物理学、化学、生物学和医学等领域中获得日益广泛的应用。随着研究对象的不同、样品特性的差异以及检测参数的不同,对所采用的实验方法和仪器结构也相应地有所差别。特别从七十年代以来,由于ESR理论的发展,配合电子计算机和固体电路的推广使用,使ESR实验技术有了许多革命性突破。例如,时间域ESR技术和多重ESR技术的新进展,不仅从数量级上提高了检测谱线的灵敏度和分辨率,而且从所测的弛豫参数可以了解顺磁体系的动态性能,它对于研究许多动力学过程提供了不少可靠的信息。这在结构化学、光化学、辐射化学、生物化学、分子物理和固体物理等方面都有广泛应用,为发展新领域开辟了可靠途径。

迅速发展边缘学科,是我国四个现代化建设的需要。本书着重介绍ESR的基本原理和实验方法,以便更好地在我国推广使用最新的ESR技术。本书第一章和第二章先扼要介绍ESR的基本原理和检测方法,使初学者对ESR技术有一个基本的物理概念。同时对一些常用的波导元件进行简单介绍,以便掌握选用先进微波器件的方法。第三章至第六章分别叙述ESR波谱仪中各部分的工作原理、部件结构、技术指标、设计依据和使用场合,其中包括微波信号发生器、谐振腔、磁铁系统、接收系统等部分。第七章专门讨论提高波谱仪灵敏度和分辨率的方法。第八章和第九章分别叙述顺磁弛豫时间的测量和多重电子自旋共振等新技术及其发展动向,每章还提供了有关的参考文献。我们希望本书能成为ESR实验技术的入门书。

在编写过程中,王金山副教授等提出了不少宝贵意见,厦门大学

学波谱学教研室和理论物理教研室的许多同志给予大力支持和帮助,在此一并表示衷心感谢。由于编者水平所限,书中难免有缺点或错误之处,恳请读者批评指正。

陈贤镛

目 录

第一章 电子自旋共振的基本原理.....	1
§ 1.1 引言	1
§ 1.2 磁场和磁矩	2
1.2.1 电子轨道磁矩	3
1.2.2 电子自旋磁矩	4
§ 1.3 电子自旋共振的条件	6
1.3.1 磁共振的经典描述	6
1.3.2 从量子力学的观点来描述磁共振条件	11
§ 1.4 自旋弛豫	15
1.4.1 自旋-晶格弛豫.....	17
1.4.2 自旋-自旋弛豫.....	20
§ 1.5 ESR 线型	22
1.5.1 线型	23
1.5.2 线宽	26
1.5.3 累积强度	29
§ 1.6 g 因子	30
§ 1.7 核超精细相互作用	33
1.7.1 含有一个质子的超精细结构	37
1.7.2 一个以上等性质子的超精细结构	42
§ 1.8 三重态	46
§ 1.9 电子自旋共振的应用	49
参考文献	51
第二章 顺磁物质的宏观特性及其检测.....	52
§ 2.1 顺磁物质的磁化率	52
2.1.1 静态磁化率	52
2.1.2 动态磁化率	54
§ 2.2 布洛赫方程和洛伦兹线型	55

§ 2.3 磁共振的实验检测	62
§2.4 波导元件	68
2.4.1 可变衰减器	68
2.4.2 匹配负载	69
2.4.3 双T接头	69
2.4.4 定向耦合器	73
2.4.5 微波铁氧体器件——隔离器和环行器	74
2.4.6 相移器	78
2.4.7 螺钉调配器	79
2.4.8 波导检波器接头	80
§ 2.5 高频小幅度调场 ESR 波谱仪	81
2.5.1 微波系统	82
2.5.2 磁铁系统	83
2.5.3 场调制和检测系统	84
2.5.4 谐振腔	87
§ 2.6 超外差式 ESR 波谱仪.....	89
参考文献.....	92
第三章 ESR 波谱仪中的微波系统	94
§ 3.1 微波电路的设计依据	94
§ 3.2 反射速调管	99
3.2.1 反射速调管的工作原理	99
3.2.2 反射极调制	102
3.2.3 速调管的输出功率与负载的关系	103
§ 3.3 速调管频率稳定器	105
3.3.1 中频 Pound 稳频器	106
3.3.2 传输式频率自动控制 (AFC) 电路.....	108
3.3.3 反射极调制稳频器	109
§ 3.4 固体微波源	111
3.4.1 耿氏二极管振荡器	111
3.4.2 碰撞雪崩渡越时间二极管振荡器	119
3.4.3 速调管与固体微波源的比较	124
§ 3.5 固体微波边缘振荡器	126
参考文献.....	128

第四章 ESR 谐振腔.....	130
§ 4.1 微波谐振腔	130
§ 4.2 矩形谐振腔	131
4.2.1 矩形谐振腔的场结构	131
4.2.2 矩形谐振腔的设计	134
§ 4.3 圆柱形谐振腔	135
4.3.1 圆柱形谐振腔的应用场合	135
4.3.2 圆柱形谐振腔的设计	137
§ 4.4 谐振腔的耦合	140
§ 4.5 辐射品质因数	144
4.5.1 波导与谐振腔间的耦合参数	144
4.5.2 耦合方式	147
§ 4.6 填充因子	147
§ 4.7 影响腔体谐振频率的因素	151
§ 4.8 高温和低温谐振腔	153
4.8.1 高温谐振腔	153
4.8.2 低温谐振腔	155
§ 4.9 高压谐振腔	156
§ 4.10 受光辐照的谐振腔.....	157
§ 4.11 双模谐振腔.....	159
§ 4.12 双样品谐振腔.....	161
4.12.1 两调制频率不同的双样品腔.....	161
4.12.2 两调制频率相同的双样品腔.....	162
4.12.3 装有补偿线圈的双样品腔.....	164
参考文献.....	166
第五章 磁铁系统.....	168
§ 5.1 对磁场的要求	168
5.1.1 选择磁场的依据	168
5.1.2 磁场的技术指标	170
5.1.3 对磁铁的要求	172
§ 5.2 稳定的磁铁电源	174
5.2.1 稳定的方法.....	174
5.2.2 电流稳定度	176

5.2.3 磁场的稳定度	176
§ 5.3 磁强计	177
5.3.1 核磁共振(NMR)磁强计	177
5.3.2 自动跟踪 NMR 高斯计	180
5.3.3 霍耳效应磁强计	181
§ 5.4 磁场的扫描	182
§ 5.5 源调制	184
§ 5.6 磁场调制	185
5.6.1 磁场调制信号的波形	186
5.6.2 调制幅度对共振线的影响	187
5.6.3 调制频率对共振线的影响	189
5.6.4 磁场调制方法	191
参考文献	193
第六章 ESR 信号的接收	195
§ 6.1 晶体检波器	195
§ 6.2 放大器	202
§ 6.3 相敏检波器	203
6.3.1 信号的相关接收	203
6.3.2 相敏检波电路	206
6.3.3 相敏检波输出微商信号的获得	207
§ 6.4 ESR 信号的显示	208
6.4.1 示波器显示	208
6.4.2 记录器显示和响应时间	208
§ 6.5 积分器	212
参考文献	212
第七章 ESR 波谱仪的灵敏度	213
§ 7.1 改善波谱仪灵敏度的方法	213
7.1.1 加强信号强度的方法	213
7.1.2 抑制噪声源的方法	216
7.1.3 从噪声中提取信号的方法	217
§ 7.2 谐振腔最佳耦合的条件	218
§ 7.3 噪声的来源	223
§ 7.4 信噪比	226

7.4.1	噪声系数	226
7.4.2	未计及检波器的噪声时可检测的最小磁化率	228
7.4.3	检波器和放大器存在噪声时的最高灵敏度	229
7.4.4	晶体检波噪声和预放器的噪声对灵敏度的影响	230
§ 7.5	可检测的最小自旋数	232
§ 7.6	ESR 信号的振幅与温度的关系	235
§ 7.7	用电子计算机作 ESR 数据处理	237
7.7.1	带通滤波的局限性	237
7.7.2	电子计算机在磁共振实验中的应用	238
7.7.3	平均瞬态计算机 (CAT)	239
7.7.4	利用微处理机采集 ESR 数据	240
7.7.5	ESR 信号的三维图像	244
§ 7.8	用计算机提高分辨率	246
	参考文献	248
第八章	弛豫时间及其测量	250
§ 8.1	弛豫过程	250
8.1.1	自旋-晶格的相互作用	250
8.1.2	交叉弛豫	254
8.1.3	自旋-自旋相互作用	256
§ 8.2	饱和法测定弛豫时间	257
§ 8.3	用饱和和恢复法测定弛豫时间	263
§ 8.4	用反转恢复法测定弛豫时间	270
§ 8.5	脉冲法与电子自旋回波法	274
8.5.1	双脉冲形成回波的方法	275
8.5.2	自旋回波法测量横向弛豫时间 T_2	278
8.5.3	用 $180^\circ-90^\circ$ 脉冲序列测量纵向弛豫时间 T_1	278
8.5.4	自旋回波波谱仪	279
§ 8.6	纵向检测电子自旋共振	280
	参考文献	282
第九章	多重电子自旋共振技术	284
§ 9.1	电子-核双共振	284
9.1.1	ENDOR 的基本原理	285
9.1.2	稳态 ENDOR 的弛豫过程	289

9.1.3	ENDOR 的分辨率	294
9.1.4	ENDOR 波谱仪	295
9.1.5	ENDOR 谐振腔	298
§ 9.2	电子-电子双共振	298
9.2.1	ELDOR 的基本原理	299
9.2.2	ELDOR 波谱仪	300
9.2.3	ELDOR 谐振腔	302
§ 9.3	光检测磁共振和光微扰-电子顺磁共振	303
9.3.1	光激发形成顺磁体系的过程	303
9.3.2	用荧光监视激发态的 ESR 信号	306
9.3.3	其他 ODMR 波谱仪的结构实例	309
9.3.4	光微扰-电子顺磁共振	311
§ 9.4	电子-核-核三重共振	312
	参考文献	314

第一章 电子自旋共振的基本原理

§1.1 引言

波谱学是研究电磁辐射与物质共振相互作用的规律，用以测定分子、原子和核的能级结构。电子自旋共振 (Electron Spin Resonance 或简称为 ESR) 是磁共振波谱学的一个分支。磁共振与其他波谱学相似，不同之处是把被研究的磁性物质放在恒定磁场(几千或上万高斯)中，在磁性物质中产生的能级分裂受外磁场控制。从观察样品对射频能量的吸收，可以探索物质的结构。ESR 研究的对象是具有不成对电子的原子、分子或固体。例如自由基、三重态分子、过渡金属离子、稀土离子以及固体中某些局部晶格缺陷 (F 心、 V 心) 等，就是这类具有不成对电子的分子。对浓度极低的不成对电子也不难用 ESR 技术加以检测。从 ESR 波谱仪测出的参数和记录的线型，可以精确地分析这些不成对电子所处的位置及其能态等信息。因此 ESR 技术是探索物质微观结构和运动状态的重要手段。例如，量子放大和激光等技术的实际应用，就是在了解有关材料的微观结构的基础上发展起来的。目前，ESR 技术在物理学、化学、生物学和医学等方面已得到广泛的应用^[1,2]。

ESR 通常是指电子自旋磁矩的磁共振，但严格地讲，往往也必须将电子轨道磁矩的贡献计入。在这种情况下，称之为电子顺磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance 或简称为 EPR) 似较为适宜。

电子自旋共振通常是在波谱中的微波波段，而核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, 或简称为 NMR) 一般是属于射频波谱学的范畴，因此两者在仪器结构上是有所差别的。ESR 是研究电子磁矩与外磁场的相互作用。我们知道，外磁场所引起的能

级劈裂,通常认为是塞曼(Zeeman)效应引起的。因此,ESR可以说是研究电子塞曼能级间的直接跃迁,而NMR则是研究核塞曼能级间的跃迁。换句话说,ESR和NMR是分别研究使电子自旋磁矩和核磁矩在外磁场中重新取向所需的能量。

1945年,Завойский首先提出检测ESR信号的实验方法。三十多年来,随着应用科学发展的需要,对检测顺磁共振信号的灵敏度和分辨率等提出了越来越高的要求。例如,在发光物理、化学动力学和生物化学等方面都需要观察瞬态的ESR谱线,因而提出了快速记录等更高的要求。六十年代以来,利用电子计算机处理ESR数据,不仅可以成数量级地提高ESR波谱仪的灵敏度和分辨率,而且还解决了谱线随时间而变化的三维图像问题。计算机和固体器件等电子技术上的新进展,使ESR技术有了革命性的突破。克服噪声引起的极限灵敏度的限制,不仅已采用电子学方法加以改善,而且随着磁共振理论的发展,目前正趋于用物理方法来提高检测信号的技术指标。例如,推广使用的多重电子自旋共振技术,就是用物理方法调整能级间布居数的差值,从而提高信号的强度和分辨率。又如借助时间域ESR技术来测定快速瞬态信号的弛豫时间,对于探索许多动力学过程提供了许多精确的信息。ESR技术在生物学中的应用,比如新发展的自旋标记技术^[2],是把某些良好特性的顺磁自由基加接在待观察的生物化学分子中,这对于探索生物体系的结构和生物反应的机制起了重要作用。

§ 1.2 磁场和磁矩^[3,4]

众所周知,一个磁体(如指南针)放在磁场中会受到外磁场作用而偏转到一定方向。人们引用了磁偶极矩(或简称磁矩) μ 来描述磁体本身的磁性能。我们知道,一个磁体放在磁场中,它的磁矩会转到与外磁场 \mathbf{H} 相平行的方向的。这个方向使磁矩在磁场中处于势能最低的状态,如图1.1所示。要使一个磁体(或其磁矩)不指向 \mathbf{H} 的方向,就必须做功,在 μ 与 \mathbf{H} 任意取向的情况和 $\mu//\mathbf{H}$

的情况之间是有势能差的。使 μ 的取向不平行于 \mathbf{H} 所需的功可写为

$$E = -\mu \cdot \mathbf{H} = -\mu H \cos \theta = -\mu_z H, \quad (1.1)$$

式中 θ 是 μ 与 \mathbf{H} 之间的夹角, μ_z 是 μ 沿 \mathbf{H} 方向的投影。

在经典磁体的情况中, 夹角 θ 可为 0 至 2π 间的任一值。但是, 原子与分子中的磁矩与宏观磁体所遵循的规律却有所不同。从原子物理学可知, 原子、分子或固体中一切电子都具有固有的自旋。电子自旋磁矩可看成是由电子绕其轴线自旋而产生的。此外, 根据量子力学的结论, 在外磁场的作用下电子自旋磁矩只能有两个可能的数值, 即夹角 θ 等于 $35^\circ 15'$ 或 $144^\circ 45'$ [4]。

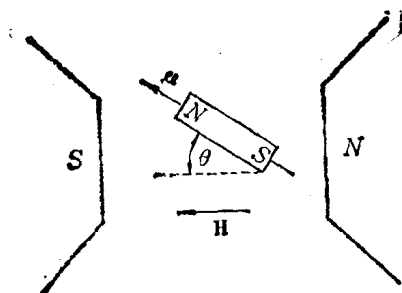


图 1.1 磁体在磁场 \mathbf{H} 中成一夹角时的情况。

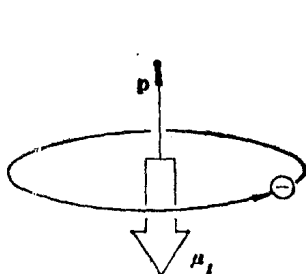


图 1.2 电子轨道角动量 \mathbf{p} 与其轨道磁矩 μ_l 的相对方向。

1.2.1 电子轨道磁矩

运动电荷的基本特性是它具有一定的质量、电荷、内禀角动量和磁矩, 后两个物理量之间总是成正比关系。现以电子绕圆轨道运动为例, 来求电子轨道角动量 \mathbf{p} 和轨道磁矩 μ_l 间的关系。由于电子是带负电, 所以 \mathbf{p} 与 μ_l 是反向的, 如图 1.2 所示。为简化起见, 设电子在真空中以速度 v 绕着一个半径为 R 的圆轨道运动。

电磁学中已指出, 环形电流 I 的磁矩为

$$\mu_l = \mu_0 I A, \quad (1.2)$$

式中 μ_0 为真空磁导率(对 CGS 单位制 $\mu_0 = 1$, SI 单位制 $\mu_0 = 4\pi$

$\times 10^{-7}$ 亨利/米), 而环形面积 $A = \pi R^2$. 如果电子的电荷为 e , 它绕半径为 R 的圆轨道运动的频率为 f , 则式 (1.2) 可写为

$$\mu_l = \mu_0 e f \pi R^2. \quad (1.3)$$

这个具有质量 m_0 绕轴运动的电子还具有一定的角动量 p , 即

$$p = m_0 \omega R^2 = m_0 \cdot 2\pi f R^2. \quad (1.4)$$

引用上面两式即可求得电子的磁矩与其角动量之比 γ 有下式的定量关系, 这个比值称为迴磁比, 即

$$\gamma = \frac{\mu_l}{p} = \frac{\mu_0 e}{2m_0}. \quad (1.5)$$

因此, 电子的磁矩与角动量之间的矢量关系可写为

$$\mu_l = -\gamma p, \quad (1.6)$$

式中负号表示 μ_l 与 p 两者的方向相反.

在量子力学中指出, 原子中电子轨道角动量 p 是量子化的. 换句话说, p 在某一已知方向 z 上的分量 p_z 只能取一些不连续的数值, 即

$$p_z = \frac{h}{2\pi} M_l = \hbar M_l, \quad (1.7)$$

$M_l = l, l-1, \dots, -l$ 称为电子轨道角动量的 z 分量量子数, 而 $l = 0, 1, 2, \dots$ 为电子轨道角动量量子数. 普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒 $= 6.626 \times 10^{-27}$ 尔格·秒, $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒 $= 1.05 \times 10^{-27}$ 尔格·秒. 从式 (1.6) 和 (1.7) 求得电子轨道磁矩在 z 方向的分量为

$$\mu_{lz} = -\gamma p_z = \gamma \hbar M_l. \quad (1.8)$$

这是电子绕核作轨道运动时的情况.

1.2.2 电子自旋磁矩

上节式 (1.5) 中的 γ 是指仅有轨道角动量时的迴磁比. 然而, 对电子自旋的角动量就不是那样单纯, 不能用经典的类比来精确描述, 而必须乘一因子 g , 即写为

$$\gamma = g \left(\frac{\mu_0 e}{2m_0} \right). \quad (1.9)$$

因此,与式(1.8)类似,电子自旋磁矩沿磁场 \mathbf{H} 方向的分量应写为

$$\mu_z = -\gamma \hbar M_z = -g \left(\frac{\mu_0 e}{2m_0} \right) \hbar M_z = -g\beta M_z, \quad (1.10)$$

上式中 M_z 为电子自旋角动量的 z 分量量子数, $\beta = \frac{\mu_0 e \hbar}{2m_0}$ 为玻尔磁子,在 SI 单位制中 $\beta = 9.274 \times 10^{-24}$ 安·米². 在高斯或 CGS 单位制中,由于 $\mu_0 = 1$, 而且电子的电荷为 e/c (光速 c 的引入是由于 e 从 esu 转换为 emu 单位制的缘故),所以

$$\beta = \frac{e \hbar}{2m_0 c} = 9.274 \times 10^{-21} \text{ 尔格/高斯.}$$

通常,电子自旋的 g 因子接近于 2 (对自由电子来说 $g=2.00232$), 而电子轨道运动的 g 因子可以认为是等于 1.

由于自旋角动量取向的量子化,必将导致磁偶极子体系能级的量子化. 将式(1.10)代入式(1.1)即得一组在磁场中电子自旋磁矩的能量值为

$$E = g\beta H M_z, \quad (1.11)$$

M_z 的可能取值为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$, 与其相对应的能量为 $\pm \frac{1}{2} g\beta H$. 这说明塞曼能级间的分裂 $g\beta H$ 是随磁场强度作线性增加的,如图 1.3 所示.

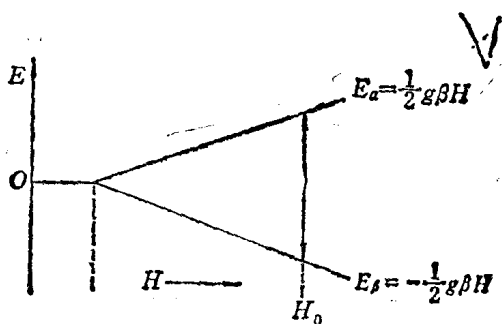


图 1.3 电子自旋能级与磁场强度的函数关系, H_0 为其共振时的磁场.