

顺磁共振测量和 应用的基本原理

向仁生

科学出版社

53.686
235

順磁共振測量和應用的基本原理

向 仁 生

Z10563/11

科 / 學 出 版 社

1965 12.9 -

内 容 简 介

本书是作者根据他在中国科学技术大学授课的讲稿整理而成的。书中简明而扼要地论述了顺磁共振测量和应用的基本物理原理，目的是为有志从事波谱学实验工作的读者提供必要的基础知识。本书只要求读者具有物理、数学和无线电的基础知识，而不需要有波谱学方面的专门知识。

本书可供开始从事波谱学方面工作的研究人员和有关专业的高年级学生、研究生及青年教师参考。

顺磁共振测量和应用的基本原理

向 仁 生 著

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 117 号

北京市书刊出版业营业许可出字第 061 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

*

1965 年 11 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1965 年 11 月第一次印刷 印张：1 3/4

印数：0001—2,500 字数：41,000

统一书号：13031·2222

本社书号：3374·13—3

定价：[科六] 0.30 元

序

这本小书是作者在中国科学技术大学讲授一门短期课程的结果。授课时间约一个月,每周讲课二次,每次二学时。课程对象主要是物理、化学、无线电等方面专业的高年级学生,也有少数青年教师和研究生,他们都对顺磁共振和波谱学感到有了解的需要、有兴趣,而且可能在这方面开展科研工作。此课程只要求听讲者具备物理、数学和无线电技术的一般基础知识,而并不要求具有波谱学方面的专门知识。此课程的目的,是要引导这些同志进入这一领域,为他们进行实验工作准备必要的基础知识。鉴于顺磁共振波谱仪国内已有生产,正在进行或将要进行顺磁共振和波谱方面实验工作的单位和个人相当不少,而且顺磁共振还与许多学科都有关系,因此把讲课的讲义整理出版。

为了突出进行实验工作时所需要掌握的基本物理原理,本书对许多电子学技术和工艺方面的问题没有作深入的讨论,也没有太多讨论物质结构的微观机理。在备课过程中,作者感到现有书籍对不少问题的说明不够明晰和确切,因此,在本书若干地方,提出了一些不见于现有书籍但可能比较便于初学者理解的说法和推导。顺磁共振测量有其特有的复杂性,本书难免有不妥甚至错误之处,希读者批评指正或提出不同意见来讨论。

向仁生 1965 年 5 月

目 录

序.....	(iii)
引言.....	(1)
一、磁共振现象.....	(2)
二、磁共振现象的射频观测.....	(7)
三、顺磁共振微波观测的基本方法.....	(9)
四、顺磁物质特性参量与波谱仪所测物理量之间的关系.....	(19)
五、现代的电子顺磁共振波谱仪.....	(32)
六、灵敏度和分辨本领.....	(39)
七、顺磁共振谱线的超精细结构.....	(44)
八、顺磁共振的应用.....	(49)

引 言

顺磁共振现象于1944年在实验上发现¹⁾,二十多年来,这方面的研究工作有了很大的发展,已取得许多重要成果,并且有了广泛的应用。顺磁共振用来解决某些化学问题,是其重要的应用之一。本书中我们讨论有关顺磁共振测量和应用的基本原理,以作为读者以后用顺磁共振作为工具来解决问题的基础。

有关顺磁共振的专书已出现不少,现介绍几本供读者参考²⁾:

1. Ingram, D. J. E., *Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance*, 1958, Butterworths Scientific Publications, London. (有俄译本)

2. Ingram, D. J. E., *Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies*, 1955, Butterworths Scientific Publications, London. (有俄译本)

3. Gordy, W., Smith, W. V., Trambarulo, R. F., *Microwave Spectroscopy*, 1953, John Wiley, New York. (有俄译本)

4. Low, W., *Paramagnetic Resonance in Solids*, 1960, Academic Press, New York and London. (有俄译本)

5. Альтшулер, С. А. и Козырев, Б. М., *Электронный парамагнитный резонанс*, 1961, Физматгиз, Москва. (有英译本)

6. Блюменфельд, П. А., Воеводский, В. В., Семенов, А. Г., *Применение электронного парамагнитного резонанс в химии*, 1962, Изд-во АН СССР, Новосибирск.

1) Завойский, Е. К., Докторская диссертация, Москва, ФИ АН СССР, 1944; *J. Phys. USSR* 9 245, 1945.

2) 以后提到这些书时,分别以参1、参2等等表示。

一、磁共振现象

我们先来考虑一种情况。这是一种经典物理的考虑。如图 1 所示,圆球是一绝缘体,其上带有正电荷,同时这圆球在转动,其角

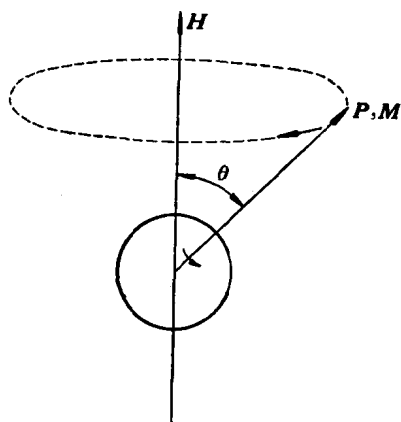


图 1 带电绝缘体陀螺

动量为矢量 $\mathbf{P}$ 。因球在转动,球上的电荷作圆周运动,因而有磁矩 $\mathbf{M}$ 产生, $\mathbf{M}$ 的方向与 $\mathbf{P}$ 相同,且与 $\mathbf{P}$ 成正比,即

$$\mathbf{M} = \gamma \mathbf{P}, \quad (1)$$

式中 γ 是一比例系数,称为旋磁比 (gyromagnetic ratio)。然后,加一静磁场 $\mathbf{H}$, $\mathbf{H}$ 与 $\mathbf{P}$ 的夹角为 θ 。 $\mathbf{H}$ 作用于 $\mathbf{M}$, 产生一转矩 $\mathbf{L}$:

$$\mathbf{L} = \mathbf{M} \times \mathbf{H}. \quad (2)$$

此转矩使 $\mathbf{P}$ 的方向发生变化,即

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{L}. \quad (3)$$

结果, $\mathbf{P}$ 作进动。如果没有阻力, $\mathbf{P}$ 与 $\mathbf{H}$ 的夹角维持不变。这情况正如在重力场中的陀螺,重力使陀螺进动。

进动的角速度 ω (也称角频率或圆频率)与静磁场有一定的关系,这可从一简单扼要的推导求得。再看图 1, 设自上向下看,我们将看到 $\mathbf{P}$ 的端点作一圆周运动,如图 2 所示,此圆的半径为 $P \sin \theta$, $\mathbf{P}$ 的端点在圆周上的角速度为 ω 。 $\mathbf{P}$ 的端点在圆周上的线速率是 $P \sin \theta \cdot \omega$, 这也是 $\mathbf{P}$ 的时间变化率,即

$$\frac{dP}{dt} = P \sin \theta \cdot \omega.$$

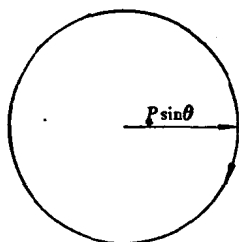


图 2 $\mathbf{P}$ 的端点的运动

但

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{L}, \quad L = MH \sin \theta,$$

故得

$$P \sin \theta \cdot \omega = MH \sin \theta,$$

即

$$P \sin \theta \cdot \omega = \gamma PH \sin \theta,$$

故

$$\omega = \gamma H, \quad (4)$$

即进动角频率为 γ 与 H 的乘积。式(4)只表示了数值之间的关系, 如把方向之间的关系也包含进去, 则应为

$$\boldsymbol{\omega} = -\gamma \mathbf{H}. \quad (5)$$

现在来考虑一个自由电子。电子有电荷 $-e$, 并有自旋, 其角动量为 $\mathbf{P}$:

$$|\mathbf{P}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar. \quad (6)$$

式中 $\hbar$ 是普朗克常数 h 除以 2π , $S = \frac{1}{2}$ 是电子的自旋量子数 (自由电子的角动量量子数)。电子也有磁矩 $\mathbf{M}$, $\mathbf{M}$ 与 $\mathbf{P}$ 之间也有关系 $\mathbf{M} = \gamma \mathbf{P}$, 对电子来说

$$\gamma = -\frac{ge}{2mc}. \quad (7)$$

式中 m 是电子的质量, c 是光速, g 是一个无量纲的数值。对于自由电子来说, $g = 2.0023$; 因此

$$|\mathbf{M}| = \frac{ge}{2mc} \sqrt{S(S+1)} \hbar = g \sqrt{S(S+1)} \frac{e\hbar}{2mc},$$

即

$$|\mathbf{M}| = g \sqrt{S(S+1)} \beta, \quad (8)$$

式中

$$\beta = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (9)$$

称为玻尔磁子。

现设自由电子置于静磁场 H 中。由于空间量子化, 电子的取向不是任意的, 即电子的 P 与 H 的夹角 θ 不是任意的。如图 3, 取 H 的方向为坐标 z 的方向, 则 P 在 z 方向的分量 P_z 为

$$P_z = \pm S\hbar,$$

而 M 在 z 方向的分量 M_z 为

$$M_z = \mp Sg\beta.$$

夹角 θ 由下式给出:

$$\cos \theta = \frac{S}{\sqrt{S(S+1)}} = \frac{\frac{1}{2}}{\sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}}} = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

此时电子亦有进动, 进动角频率的数值为

$$\omega = \gamma H = \frac{ge}{2mc} H,$$

即

$$\hbar 2\pi\nu = g \frac{e\hbar}{2mc} H,$$

亦即

$$h\nu = g \frac{e\hbar}{2mc} H,$$

或

$$h\nu = g\beta H. \quad (10)$$

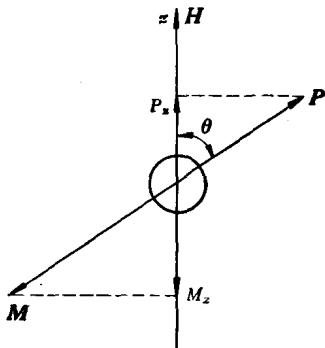


图 3 静磁场中的电子

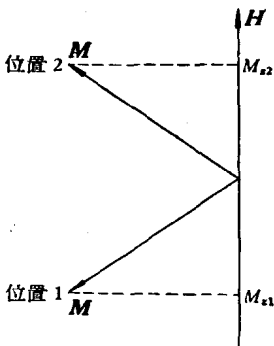


图 4 电子的两个位置

现考虑电子在两个位置上(见图4)的势能。令 E 代表势能。
因

$$E = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}, \quad (11)$$

故位置1的势能 E_1 较高,位置2的势能 E_2 较低:

$$E_1 = -M_{z1}H = -(-Sg\beta)H = \frac{1}{2}g\beta H,$$

$$E_2 = -M_{z2}H = -Sg\beta H = -\frac{1}{2}g\beta H,$$

故

$$\Delta E = E_1 - E_2 = g\beta H. \quad (12)$$

由此可见,自由电子在静磁场 $\mathbf{H}$ 中的能量状态有二种,即有二个能级,这二个能级又叫塞曼能级。自由电子的二个塞曼能级的差距是 $g\beta H$,与式(10)比较可知,这差距等于进动频率为 ν 的量子 $h\nu$ 。

现考虑电子如何由位置2变至位置1,亦即如何在能级间跃迁。如图5所示,设电子的磁矩 $\mathbf{M}$ 在位置2进动,但同时有随 $\mathbf{M}$ 进动的一小磁场 $\mathbf{h}$,进动角频率也是 ω 。 $\mathbf{h}$ 的方向垂直于 $\mathbf{M}$ 与 $\mathbf{H}$ 所成的平面,当 $\mathbf{M}$ 在纸面时,
 $\mathbf{h}$ 由纸面向外。 $\mathbf{h}$ 对 $\mathbf{M}$ 的作用产生一转矩 $\mathbf{L} = \mathbf{M} \times \mathbf{h}$,它作用于 $\mathbf{P}$,其方向如图所示。此转矩使电子转向,由位置2变至位置1。由此可见,当电子置于静磁场中而又有旋转磁场作用时,如旋转磁场的频率合适($\omega = \gamma H$)而且方位合适(不满足图5中的条件就是不合适),电子可自位置2变至位置

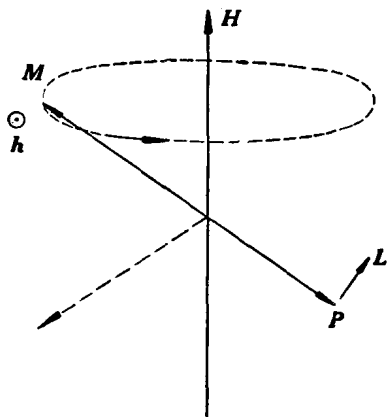


图5 电子在能级间的跃迁

1,同时吸收能量。这现象叫磁共振。当然,当旋转磁场在另一种合适方位时也可使电子由位置1变至位置2,但此时放出能量。吸收或放出的能量为 $\Delta E = g\beta H$ 。旋转磁场事实上即电磁波中的

磁场, 此电磁波相当于频率为 ν 的光子, 此光子的能量为 $h\nu$. 故共振时满足条件

$$h\nu = g\beta H,$$

这条件叫共振条件, 或者, 稍较严格地说, 这是共振的频率条件(还有磁场方位的条件, 或者说是相位的条件).

以上关于自由电子的考虑完全适用于自由质子. 所不同的是: 质子带有电荷 $+e$, 其质量是 m_p , 比电子的质量 m 大很多; 质子的自旋量子数用 I 表示, $I = \frac{1}{2}$; 质子的 g 值与电子的 g 值也很不同, 现以 g_p 代表. 因此, 质子的旋磁比是

$$\gamma_p = \frac{g_p e}{2m_p c}. \quad (13)$$

质子的进动角频率也是 $\omega = \gamma_p H$, 于是质子的共振条件是

$$h\nu = g_p \beta_N H, \quad (14)$$

式中

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_p c}, \quad (15)$$

β_N 称为核磁子, 比玻尔磁子小得多.

以下是一些具体数字¹⁾:

$$g = 2.0023, \quad e = 4.8022 \times 10^{-10} \text{ 静电单位},$$

$$g_p = 5.5855, \quad m = 9.1072 \times 10^{-28} \text{ 克},$$

$$m_p/m = 1836.1, \quad h = 6.6238 \times 10^{-27} \text{ 尔格} \cdot \text{秒},$$

故

$$\beta = 0.92712 \times 10^{-20} \text{ 尔格/奥},$$

$$\beta_N = 5.0495 \times 10^{-24} \text{ 尔格/奥}.$$

1) g 的值取自参1, 第17页.

g_p 的值由下列质子旋磁比 γ_p 算出:

$\gamma_p = (2.67530 \pm 0.00006) \times 10^4 \text{ 秒}^{-1} \cdot \text{奥}^{-1}$,

此值取自 Andrew, E. R., *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge University Press, London, 1956, 第90页.

$e, m, m_p/m, h$ 的值取自 Kittel. C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1953, 第377页.

磁共振时,对电子来说,频率为

$$\nu = \frac{g\beta}{h} H = (2.8026 \text{ 兆赫/奥}) H; \quad (16)$$

对质子来说,频率为¹⁾

$$\nu = \frac{g_p \beta_N}{h} H = (4.2579 \text{ 千赫/奥}) H. \quad (17)$$

静磁场为 3000 奥时,电子共振频率近 10,000 兆赫,波长近 3 厘米,这是微波范围。在同样的磁场强度下,质子共振频率近 15 兆赫,波长近 20 米,这是无线电短波范围。3000 奥的磁场是实验室常用的磁场范围。

以上关于自由电子及自由质子的叙述,也完全适用于自由原子核或自由的整个原子或整个离子。只是粒子不同时,角动量量子数不同, g 值也不同。

由上述可见,磁共振现象是一种基本而普遍的现象,是在射频频率及微波频率范围内的电磁波与物质的相互作用。因此磁共振现象有重要而广泛的应用是不奇怪的。

上述各种考虑的初步思想,早在 1921、1923 年即有人指出,但直到 1938 年才在实验上开始观察到。

二、磁共振现象的射频观测

1938 年 Rabi 等人²⁾ 用射频频率首先观察到原子核的磁共振,1944 年 Завойский (参看第 1 页脚注 1) 又用射频频率首先观察到凝聚态物质的电子顺磁共振。在三十年代和四十年代首先在射频频率范围内观察到磁共振现象,这是符合当时技术发展的水平的。

Rabi 等人的实验方法叫分子束法,其原理示于图 6。图的下部是装置的侧视图,图的上部是自左向右看电磁铁极面时所看到的形状。整个装置被置于真空之中。被研究的原子(或分子)在加

1) 平常以质子磁共振测磁场时,可以较方便地采用下式:

$$H = (0.23486 \text{ 奥/千赫}) \nu.$$

2) Rabi, I. I., Zacharias, J. R., Millman, S., Kusch, P., *Phys. Rev.*, **53** (1938), 318.

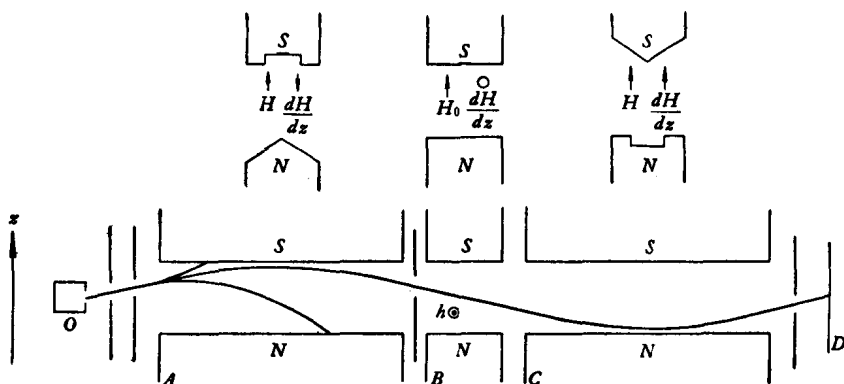


图6 分子束法原理

热炉 O 中加热,成为气态飞射出来,经过遮片的小孔后成为束线进入电磁铁 A 的极面之间。电磁铁 A 产生磁场 H ,其方向向上,同时也产生一个磁场梯度 $\frac{dH}{dz}$,其方向向下。 H 使原子的核磁矩产生进动,进动角的大小可以不等,一般有 $2I + 1$ 个大小不同的角度, I 是核自旋量子数。 $\frac{dH}{dz}$ 与核磁矩在 z 方向的分量起作用,使原子受到一个在 z 方向的力,结果使原子的运动轨迹成为曲线。核磁矩的进动角不同时,其 z 方向的分量不同,受力便不相同,因而运动轨迹也不相同。这样,调整装置的工作情况就可以选择一种有特定进动角的原子进入电磁铁 B 的极面之间。在这里,有静磁场 H_0 (无磁场梯度) 及与 H_0 垂直的交变磁场 h (频率为 ν)。如果 ν 不满足共振条件,则原子的进动状态不改变而全部进入电磁铁 C 再达于检测装置(照像片或游离室) D ; 如果 ν 满足共振条件,则磁共振现象发生,很大一部分原子的进动状态就发生改变,经过电磁铁 C 时运动轨迹也要改变,结果这部分原子就不能到达 D 。在实验过程中,一般可以维持 ν 不变而变 H_0 ,也可以维持 H_0 不变而变 ν 。如果维持 H_0 不变,变化 ν ,则在 D 处可得示于图 7 的实验曲线,图中 n 是 D 在单位时间内所检测到的原子的数目。由此可见,这实验生动地显示了孤立的原子核的磁共振现象。由实验测得 H_0 值及

ν_0 值,再由 $h\nu_0 = g_I\beta_N H_0$, 可算得 g_I , 其精确度可以相当高。

Завойский 实验装置的核心部分示于图 8。由三极真空管产生射频振荡, 其频率 ν 决定于线圈的自感 L 及电容器的电容 C 。线圈中有一试管, 试管中放置被研究的样品, 试管及线圈皆放置在静磁场 H 中。如果 H 及 ν 不满足共振条件, 则输出端 ab 的讯号强度不变(经放大后可以观察)。固定 ν , 改变 H , 而达到共振时, ab 端讯号强度就显著降低(在原线路配置恰当的条件下), 因而观察到了顺磁共振吸收。这时可以得到类似图 7 的实验曲线, 但此时的横轴是静磁场 H , 纵轴是讯号强度。

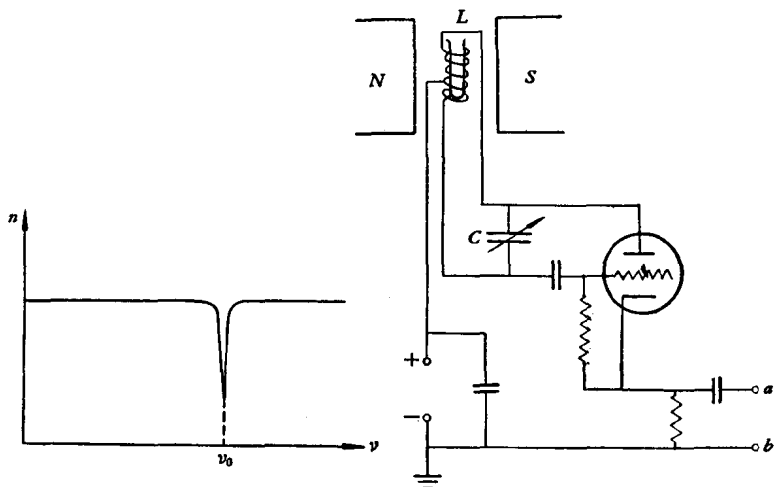


图 7 分子束实验所得结果示意

图 8 Завойский 的实验装置

在这些开创性的工作之后,加之第二次世界大战期间微波技术得到很大的发展,于是一系列的磁共振工作在微波波段进行了。

三、顺磁共振微波观测的基本方法

前述 Завойский 方法的一个突出特点是,所研究的样品是凝聚态的宏观物质,因此所观察的是宏观物质中电子的磁共振现象。因 Завойский 用的物质是顺磁物质,故他所发现的磁共振现象称为顺磁共振。

微波技术发展以后，在顺磁共振的研究中一般都用微波频率而不用射频，这主要是因为可以提高灵敏度。现代观测顺磁共振的装备叫顺磁共振仪，或叫顺磁共振波谱仪（更确切一些，应叫电子顺磁共振波谱仪，以区别于核磁共振波谱仪），它由微波系统及相当复杂的电子学系统组成。因现代的波谱仪是由早期的微波观测方法发展起来的，现在我们就讲述一下早期的微波观测方法，也就是微波观测的基本方法，这些方法仍旧是现代波谱仪的骨架部分。

顺磁共振微波观测的基本方法有通过法及反射法，分别示于图 9 和图 10。现在先就图中各部件作一简要说明，然后再说明整个系统如何工作。

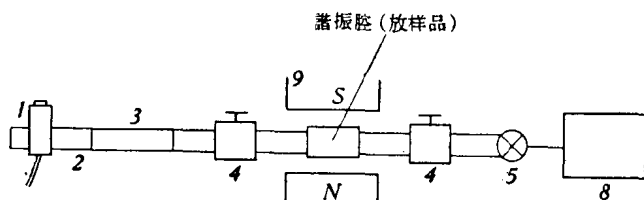


图 9 顺磁共振通过法观测

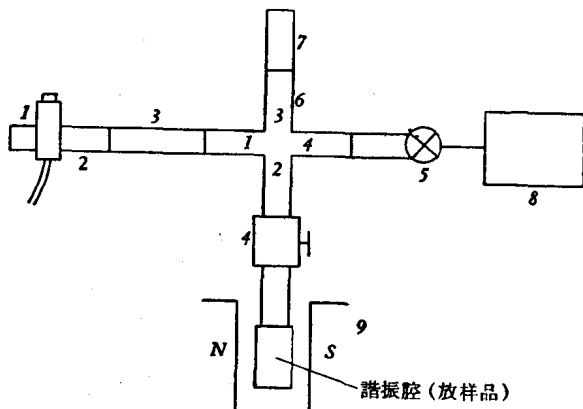


图 10 顺磁共振反射法观测

图 9 及图 10 中的部件：1. 速调管，2. 波导，3. 衰减器，4. 调配器，5. 检波晶体，6. 魔 T，7. 匹配负载，8. 检流计，9. 电磁铁。

1. 速调管 速调管就是一种产生微波的真空管。一般微波测量中所用的微波源大都是速调管,其输出微波功率一般约为 30 毫瓦。速调管的构造和工作原理示于图 11。热电子从阴极发射出来以后,由于谐振腔上(因而栅极上)加有用以加速的正电压,而奔向连于谐振腔的栅极。栅极之上的板极叫反射极,接负电压;电子穿过栅极而继续向前时,遭到反射极的作用而减速(即速度被调制,故称速调管),于是发生电磁波的辐射,进入谐振腔。谐振腔成环形(围绕整个管子),具有一定的共振频率,当电磁波的辐射进入时,便激发起这种频率的振荡。谐振腔中有一类似于接受天线的耦合环,由于腔中电磁波的作用而在同轴线中心导体上产生交变电流,输出腔外。速调管输出微波的频率,可用改变反射极电压的办法去稍作调节,也可用机械办法稍改变谐振腔体积而调节。

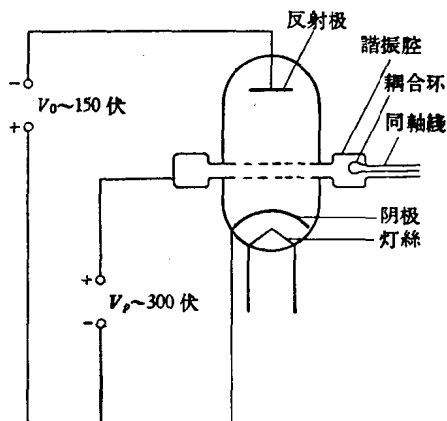


图 11 速调管

管子),具有一定的共振频率,当电磁波的辐射进入时,便激发起这种频率的振荡。谐振腔中有一类似于接受天线的耦合环,由于腔中电磁波的作用而在同轴线中心导体上产生交变电流,输出腔外。速调管输出微波的频率,可用改变反射极电压的办法去稍作调节,也可用机械办法稍改变谐振腔体积而调节。

2. 波导 波导是传输微波的金属管,截面有圆形的,有矩形的,也有其他形状的。图 12 右边示一矩形波导的截面,通常内壁

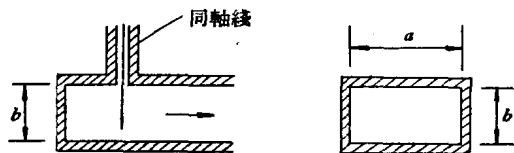


图 12 矩形波导

宽边长度以 a 表示,内壁窄边长度以 b 表示。3 厘米波段矩形波导的一种标准尺寸是: $a = 22.86$ 毫米, $b = 10.16$ 毫米(即 $a = 0.9$ 吋, $b = 0.4$ 吋); a 稍大于 b 的两倍。图 12 左边示出了速调管产生的微波功率如何输进波导。因为波导之上的同轴线来自

速调管的谐振腔,同轴线中心导体上的交变电流产生电磁波辐射,这时同轴线的中心导体便成了发射天线。由于波导左端是封死的,射至壁上的电磁波就被反射回去,因此微波只能向右方传出去。

3. 衰减器 衰减器用来减少能够通过的微波功率,以便提供大小合适的微波功率。此外,衰减器也能对速调管起保护作用。图 13 示出一种类型的衰减器,它由一段在宽面上开有一槽的波导

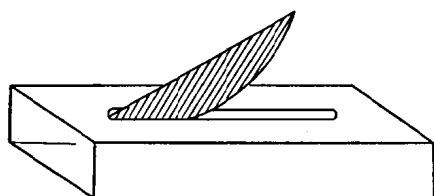


图 13 一种类型的衰减器

和一吸收片(涂有石墨粉的绝缘片,石墨是导体)组成,吸收片可通过槽而进入波导内,进入的多少可以调节。吸收片进入波导愈多,则微波通过波导时

被吸收的就愈多,剩下的就愈少。

有时,在速调管之后衰减器之前还加一个叫隔离器的微波器件,它只允许自速调管来的微波通过,而不允许反方向的微波(如果有的话)通过而达于速调管。这样更能保护速调管。

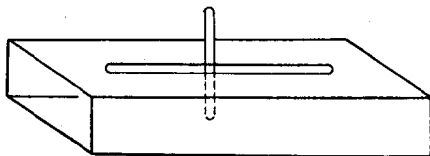


图 14 调配单螺

4. 调配器 调配器是用来使它后面的微波部件调成匹配。匹配的意义就是,微波能完全进入而一点也不能反射回来。一种常用的调配器形式示于图 14。也用了一段开槽波导,与衰减器不同的是槽中插一金属针,此针进入波导的深度及沿槽的位置可以靠波导外的调节螺旋调节,因此这一器件又叫调配单螺。当针的深度及位置适当时,它能使后边反射来的波再反射回去,因此全部微波只往后而一点也不往前传播。

5. 检波晶体 检波晶体就是半导体整流二极管晶体。图 15 左边是一检波晶体的结构简图,右边示出一检波晶体是如何装在波导中的。波导中传输来的微波通过检波晶体时,从检波晶体接