

ELECTRON
MAGNETIC
RESONANCE
SPECTROSCOPY

电子磁共振波谱学

徐元植 姚加 编著

清华大学出版社

ELECTRON
MAGNETIC
RESONANCE
SPECTROSCOPY

电子磁共振波谱学

徐元植 姚加 编著

清华大学出版社
北 京

内 容 简 介

本书全面讲解电子磁共振(EMR)的基本原理,包括理论基础、 g 张量理论、各向同(异)性的超精细结构、精细结构、弛豫与线型线宽、定量测定、顺磁性气体和无机自由基、过渡族元素离子及其配合物等10章。附录中包括EMR的延伸和拓展介绍,以及必要的数学和物理基础知识。

本书可帮助相关领域从业者具备扎实可靠的解谱能力,也可用作相关专业研究生教材。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

电子磁共振波谱学/徐元植,姚加编著. —北京:清华大学出版社,2016

ISBN 978-7-302-45165-5

I. ①电… II. ①徐… ②姚… III. ①电磁场-磁共振波谱学 IV. ①O441.4 ②O482.53

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第234099号

责任编辑:陈朝晖

封面设计:何凤霞

责任校对:赵丽敏

责任印制:刘海龙

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦A座 邮 编:100084

社总机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印装者:北京嘉实印刷有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:185mm×260mm 印 张:24.5 字 数:549千字

版 次:2016年9月第1版 印 次:2016年9月第1次印刷

定 价:69.00元

产品编号:068484-01

PREFACE

This book is more stress an aspect of foundational principal of EMR. The content include: Introduction, theoretical basics, g -tensor theory, isotropical hyperfine structure of spectrum, anisotropic hyperfine structure of spectrum, fine structure of spectrum, relaxation theory & linesharpe, linewidths, spectra of transition metal ions & their complexes etc. 10 chapters.

The Chapter 8, Quantitative determination of spectrum, is one of the most difficult problems in EMR. Usually, the samples of EMR are liquid or solid state, Chapter 9 of this book discusses paramagnetic species in gas phase & inorganic radical specially. There are 57 transition metals (including rare earth) group elements in the whole 107 elements in period table, and their EMR spectra have some special characteristics. It would be discussed in the chapter 10 of this book.

ENDOR, ELDOR, Pulse-EMR & EMRI as extendings of EMR are put into Appendix 1 for readers to reference. Appendix 2 "Mathematic Preparation" and appendix 3 "Angular Momentum Theory & Stable Perturbation Theory in Quantum Mechanics" are help readers to replenish the basics of mathematics and physics.

Important aspects of modern EMR methods are considered in Appendix 1. These are pulse techniques. In EMR, these methods have been developed in the last decade. It can be expected that these methods will be described in detail in the main part of the book in future, when the theory and practice of pulsed EMR will receive their completed development.

Special emphasis foundational principal of EMR is distinguishing feature of this book. It is an advanced specialized book of science and technology. It either could be material of further more study basic theory of EMR for researchers and technicians, who worked in the field of EMR, or could be educational materials of advanced studies for graduate students and young teachers of relation special fields. In all aspects I recommend this book for study and use.



Prof. Yu. D. Tsvetkov

补 序

我国自从 20 世纪 50 年代末开始电子磁共振研究以来，出版了为数不多的几本相关专著。然而，还没有一本电子磁共振波谱学教科书。

尽管比核磁共振诞生还早一年，电子磁共振应用的广度与深度以及发展速度都远不及核磁共振。原因是多方面的，其主要原因之一就是电子磁共振谱仪的指纹性差，解谱难度大，要求数理的基础比较扎实；而使用者往往多半是非物理专业出身，数理基础一般都不够强，通常也不太知道如何才能更快、更熟练地使用电子磁共振谱仪为自己所从事的专业服务。

过去半个多世纪以来，电子磁共振波谱学多半是以讲习班的形式科普速成，只有极少数高校和研究所给研究生开课或开讲座。授课没有相关教材，多半是老师自己临时准备讲稿。

几十年过去了，回过头来看的确需要将它纳入正规课堂教学，并且还需要一本合适的教材。

本书的编写基础是 1983 年在清华大学举办的讲习班上的讲稿，以及 1985、1986 年在浙江大学给研究生和青年教师举办的两期讲习班所使用的讲义，并在随后每年给研究生开课的讲义基础上，陆陆续续补充修改而成。

浙江大学化学系拟于 2016 年秋重开“电子磁共振波谱学”课，并以本书为教材。为了配合课程重开，书中新增加了习题和实验。

姚加参加本书的共同编著。由博士研究生王欣雨、杜仁峰参与编写本书的实验部分；习题部分由研究生王永涛、陈恺伯、魏慧丹共同参与编写，基本上是参考、借用裘祖文编著的《电子自旋共振波谱》（科学出版社 1980）及 Weil J. A. 和 Boltron J. R. 编写的《Electron Paramagnetic Resonance》（A John Wiley & Sons, 2007）两本书中的习题。

本书初次作为教材面世，限于编著者的水平，难免存在舛误、失当之处，恳请专家、读者不吝赐教指正。

徐元植

2016 于浙江大学求是村

自序

新世纪以来,国内出了一些电子磁共振方面的专著,比较有代表性的是两本:一本是《实用电子磁共振波谱学》(2008年科学出版社出版),另一本是《现代电子顺磁共振波谱学及其应用》(2012年北京大學医学出版社出版)。这两本书都是偏重于实际应用的。

对于刚刚开始涉足该领域者,关心的是电子磁共振有什么用;一旦成为该领域的从业者,则需要有扎实可靠的解谱能力,关心的是基本原理。

电子磁共振(EMR)是在物理学和电子学的基础上建立起来的,而使用者多半却是非物理专业出身,学习掌握 EMR 的基本原理有一定的难度。在困难面前有两种选择:一是回避困难绕道走,或囫圇吞枣不加消化、不求甚解、害己害人;二是坚持克服困难、缺什么补什么,尤其是数学和物理的基础。后者才是正确的选择。因为在学习的道路上是无捷径可走的。

本书是在前书(2008年科学出版社出版的《实用电子磁共振波谱学》)的基础上,去掉有关应用的各章,保留并改写有关基本原理的各章而形成的:“定量”是 EMR 最难以解决的难题之一,本书增加了“定量测定”一章(第8章);由于在定量测定中涉及谱仪的操作技术问题,拆掉原书中的第11章“谱仪的基本原理与操作技术”,把“谱仪”改写为“实验装置”作为本书第1章绪论中的一节,而把“操作技术”改写并融入第8章中;本书保留了原书的第9章“顺磁性气体和无机自由基”;在目前已经确定的107个元素中,过渡族(包括稀土)元素占57个,且它们的波谱有其特殊性,本书的第10章是专门介绍过渡族(含稀土)离子及其配合物的波谱。这样就由原来的18章五百多页,改写成10章三百多页。

另外,把双共振(ENDOR和ELDOR)、脉冲激发的电子磁共振(Pulse-EMR)和电子磁共振成像(EMRI)等作为“EMR的延伸和拓展”放入附录1,供有兴趣的读者参考;附录2(“数学准备”)和附录3(“量子力学中的角动量理论与定态微扰理论”)是帮助数学和物理基础不够的读者补充点基础。

诚然,近十几年来迅猛发展起来的脉冲 EMR 技术是该领域的前沿,代表着今后的发展方向。如果作为一章来叙述,不可能表达深透,不如暂且放在附录中,相信在不久的将来必定会有“脉冲电子磁共振”的专著问世。

感谢俄罗斯科学院院士、新西伯利亚分院前院长茨维特可夫(Ю. Д. Цветков)教授为本书写的序。笔者还要特别感谢清华大学出版社为本书出版所作的努力。

限于笔者的水平,书中难免仍有疏漏舛误之处,恳请同行专家及读者不吝赐教。

徐元植
于浙江大学求是村

目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 电子磁共振的由来.....	1
1.2 实验装置.....	3
1.3 研究对象.....	9
1.4 展望未来.....	10
参考文献.....	11
第 2 章 理论基础.....	13
2.1 电子磁共振的唯像描述.....	13
2.2 角动量和磁矩.....	14
2.3 磁场的单位.....	21
2.4 外磁场与磁矩的相互作用.....	22
2.5 在外磁场中磁矩与电磁辐射场的相互作用.....	24
2.6 核磁矩与电子磁矩在外磁场中的相互作用.....	26
习题.....	27
参考文献.....	27
深入的参考读物.....	27
第 3 章 g 张量理论.....	29
3.1 Landé 因子.....	29
3.2 g 张量的矩阵表象.....	31
3.3 无规取向体系中的 g 张量.....	38
习题.....	42
参考文献.....	42
深入的参考读物.....	43
第 4 章 各向同性的超精细结构.....	44
4.1 超精细互作用的理论探讨.....	44
4.2 各向同性超精细互作用的能量算符.....	45
4.3 波谱的各向同性超精细结构.....	50
4.4 有机 π -自由基波谱的超精细结构.....	62
4.5 共轭体系波谱产生超精细分裂的机理.....	74
4.6 其他（非质子）核的超精细分裂.....	82

习题.....	85
参考文献.....	86
深入的参考读物.....	87
第 5 章 各向异性的超精细结构.....	88
5.1 各向异性的超精细相互作用.....	89
5.2 各向异性超精细相互作用的矩阵解析.....	90
5.3 实例演示.....	95
5.4 各向异性的超精细耦合张量与自由基的结构.....	101
5.5 $\mathbf{g}$ 张量和 $\mathbf{A}$ 张量组合的各向异性性.....	109
5.6 无规取向体系中 $\mathbf{A}$ 张量的各向异性性.....	109
习题.....	111
参考文献.....	111
深入的参考读物.....	112
第 6 章 精细结构.....	113
6.1 零场分裂.....	114
6.2 两个电子相互作用的自旋 Hamiltonian.....	115
6.3 三重态分子($S = 1$)体系.....	126
6.4 无规取向的三重态体系.....	133
6.5 双基.....	136
习题.....	139
参考文献.....	139
深入的参考读物.....	140
第 7 章 弛豫与线型线宽.....	141
7.1 自旋弛豫的模型.....	141
7.2 线型、线宽和谱线强度.....	150
7.3 线型的动态效应.....	155
7.4 饱和-转移的波谱.....	173
7.5 波谱信号振幅随时间的变化.....	174
习题.....	175
参考文献.....	176
深入的参考读物.....	178
第 8 章 定量测定.....	179
8.1 影响波谱定量测定的主要因素.....	180
8.2 标准样品的选择与制备.....	190
8.3 关键性参数及其对 EMR 信号强度的影响.....	193

8.4 定量测定可能达到的准确度	194
习题	195
参考文献	195
第 9 章 顺磁性气体和无机自由基	198
9.1 顺磁性气体的波谱	198
9.2 为研究顺磁性气体波谱的技术拓展	210
9.3 无机自由基	211
9.4 固体中的点缺陷	214
9.5 导体和半导体的波谱	217
9.6 从 EMR 数据中估计结构的方法	219
习题	220
参考文献	220
深入的参考读物	223
第 10 章 过渡族元素离子及其配合物	224
10.1 过渡族元素离子的电子基态	224
10.2 轨道简并度在配位场中的解除	226
10.3 配位场的电势	230
10.4 在配位场中过渡金属离子的能级分裂	231
10.5 旋-轨耦合与自旋 Hamiltonian	238
10.6 具有轨道非简并的基态离子	241
10.7 具有轨道简并的基态离子	254
10.8 稀土离子的波谱	263
10.9 过渡金属配合物的波谱	266
习题	266
参考文献	267
深入的参考读物	270
实验	271
附录 1 EMR 的延伸和拓展	287
附录 2 数学准备	338
附录 3 量子力学中的角动量理论与定态微扰理论	353
附录 4 常用的物理学基本常数与换算因子	369
附录 5 常见磁性核的自然丰度、核自旋、核旋磁比和超精细耦合常数	372

CONTENTS

CHAPTER 1 INTRODUCTION	1
1.1 Origin of EMR.....	1
1.2 Experimental Apparatus	3
1.3 Target of Research	9
1.4 Prospects for Future.....	10
References	11
 CHAPTER 2 Theoretical Basics	 13
2.1 Phenomenal Description of EMR.....	13
2.2 Angular Momentum & Magnetic Moment.....	14
2.3 Unit of Magnetic Field	21
2.4 Interaction between Outer Magnetic Field with Moment.....	22
2.5 Interaction between Moment with Electromagnetic Field under Outer Magnetic Field.....	24
2.6 Interaction between Nuclear Magnetic Moment with Electron Magnetic Moment under Outer Magnetic Field	26
Exercises.....	27
References	27
Further Readings	27
 CHAPTER 3 <i>g</i>-Tensor Theory	 29
3.1 Landé Factor.....	29
3.2 Matrix Presentation of <i>g</i> -Tensor.....	31
3.3 <i>g</i> -Tensor of Irregular Orientation System	38
Exercises.....	42
References	42
Further Readings	43
 CHAPTER 4 Isotropic Hyperfine Structure.....	 44
4.1 Theoretical Discussion of Hyperfine Interaction.....	44
4.2 Energy Operator of Isotropic Hyperfine Interaction.....	45
4.3 Spectral Isotropic Hyperfine Structure	50
4.4 Hyperfine Structure of Organic π -Free Radical Spectrum	62
4.5 Mechanism of Hyperfine Splitting of Conjugate System Spectrum.....	74
4.6 Hyperfine Splitting of Others (non-proton).....	82

Exercises.....	85
References	86
Further Readings	87
CHAPTER 5 Anisotropic Hyperfine Structure	88
5.1 Anisotropic Hyperfine Interaction.....	89
5.2 Matrix Interpretation of Anisotropic Hyperfine Interaction	90
5.3 Living Example Demonstration	95
5.4 Anisotropic Hyperfine Coupling Tensor with Free Radical Structure.....	101
5.5 Anisotropy of g - & A -Tensor Combinations	109
5.6 Anisotropy of A -Tensor for Irregular Orientation System.....	109
Exercises.....	111
References	111
Further Readings	112
CHAPTER 6 Fine Structure.....	113
6.1 Zero Field Splitting	114
6.2 Spin Hamiltonian of Two Electron Interaction.....	115
6.3 Spectra of Triplet ($S = 1$) State Molecular System	126
6.4 Spectra of Triplet State in Irregular Orientation System	133
6.5 Biradicals.....	136
Exercises.....	139
References	139
Further Readings	140
CHAPTER 7 Relaxation and Line Shape & Line Width.....	141
7.1 Model of Spin Relaxation.....	141
7.2 Shape, Width and Intensity of Spectral Line	150
7.3 Dynamic Effects of Lineshape	155
7.4 Saturation-Transfer of Spectra.....	173
7.5 Intensity of Signal Dependent on Time	174
Exercises.....	175
References	176
Further Readings	178
CHAPTER 8 Quantitative Determination	179
8.1 Main Factors of Influence for Quantitative Determination	180
8.2 Selection & Preparation of Standard Samples.....	190
8.3 Crucial Parameters and Its Effect on the Intensity of EMR Signal	193
8.4 Achievable Accuracy of Quantitative Determination.....	194

Exercises.....	195
References	195
CHAPTER 9 Paramagnetic Gases & Inorganic Radicals	198
9.1 Spectra of Paramagnetic Gases	198
9.2 Expend of Research for EMR of Paramagnetic Gases	210
9.3 Inorganic Radicals	211
9.4 Point Defects in Solid States	214
9.5 Spectra of Conductor & Semiconductor.....	217
9.6 Method of the Structure Estimated by the Data of EMR.....	219
Exercises.....	220
References	220
Further Readings	223
CHAPTER 10 Transition Metal Ion & Its Complexes.....	224
10.1 Electron Ground State of Transition Metal Ion	224
10.2 Orbital Degeneracy Rescinded by Ligand Field.....	226
10.3 Electric Potential of Ligand Field.....	230
10.4 Energy Level Splitting of Transition Metal Ion in Ligand Field	231
10.5 Spin-Orbital Coupling & Spin Hamiltonian	238
10.6 Ground State Ion with Orbital Non-degeneracy	241
10.7 Ground State Ion with Orbital Degeneracy	254
10.8 EMR Spectra of Rare Earth Ions	263
10.9 EMR Spectra of Transition Metal Complexes.....	266
Exercises.....	266
References	267
Further Readings	270
Experiments	271
Appendix 1 Stretch & Expend of EMR	287
Appendix 2 Mathematical Preparations.....	338
Appendix 3 Angular Momentum & Stable State Perturbation Theory in Quantum Mechanics.....	353
Appendix 4 Basic Constants & Conversion Factors in Common Use	369
Appendix 5 The Natural Abundance, Nuclear Spin, Nuclear Magnetiogyric Ratio of Common Magnetic Nuclei and Their Hyperfine Coupling Parameters.....	372

第1章 绪 论

摘要：本章讲4个问题：1. 电子磁共振的由来；2. 实验装置；3. 研究对象；4. 展望未来。

1.1 电子磁共振的由来

电子的磁矩（矢量）在外磁场的作用下，分成处于不同能级的两组，一组平行于外磁场（高能级），另一组反平行于外磁场（低能级）。处于低能级的磁矩在一定的条件下，能够吸收合适频率的电磁波向高能级跃迁。这种跃迁就叫做磁共振跃迁。由于是电子的磁矩，就应该叫做“电子磁共振”跃迁。如果是核的磁矩就是“核磁共振”跃迁。

第一个在实验室里成功地观测到“电子磁共振（EMR）”现象的是前苏联物理学家 E. Завойский（即 E. Zavoisky）^[1]。他当时所用的样品是 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 4.76mT 的外磁场中，用频率为 133MHz 的交变电磁波照射样品，并检测到了电磁波被共振吸收的信号。Frenkel^[2] 阐明了 Завойский 的实验结果，从此宣告了“电子磁共振”（EMR）的正式诞生。那是在 1945 年。

如果从 1895 年 Zeeman 发现在磁场的作用下，光谱的谱线产生分裂现象（所谓“Zeeman 效应”^[3]）算起，它的孕育期整整经过了半个世纪。在此期间，经过 Stern 和 Gerlach 的实验^[4]，证明了：在外磁场的作用下，原子中电子磁矩的取向是分立的；随后，Uhlenbeck 和 Goudsmit 提出^[5]：电子的磁矩主要是由“自旋运动”贡献的，“自旋运动”产生的磁矩才是电子的“固有磁矩”，或称之为“本征磁矩”；Breit 和 Rabi^[6] 描述了氢原子在外磁场的作用下，电子的磁矩取向分成：“平行于”和“反平行于”外磁场方向的两种不同的状态，以及与之相对应的两个不同的能级，两者能级间之差 $\Delta E = h\nu$ 。这里的 h 是普朗克常数， ν 是电磁波的频率，而且 ΔE 的大小是正比于外磁场强度 H 的；到了 1938 年 Rabi 等^[7]研究了交变磁场（电磁波）能够诱导能级间的跃迁，并从理论上预言了电子磁共振跃迁的条件，也就是从理论上预言了电子磁共振的诞生。从那往后，应该有很多科学家努力试图用实验来观测到这一共振现象。七年后，这个幸运降临在 Завойский 的实验室，于是 Завойский 就成为电子磁共振之父了。当时他给它起名叫“电子顺磁共振（EPR）”。

接着十多年，电子磁共振的研究在美国^[8]和英国^[9]蓬勃地开展起来了。英国牛津大学的物理学家们 Abragam, Bleaney, Pryce 和 Van Vleck 等对磁共振波谱的理论解析做出了重大贡献。当时（20 世纪 50 年代期间）电子磁共振主要的研究对象是自由基，在自由基中电子的磁矩基本上是由电子自旋运动贡献的，所以他们就认为应该更名为

“电子自旋共振 (ESR)”。1958 年英国南安普顿大学的 D. J. E. Ingram 在他的专著“FREE RADICALS as studied by electron spin resonance”中全都改用 ESR, 并声称: “今后必将都采用 ‘ESR’”。从那以后, 大多数文献, 也都改用 ESR。直到 80 年代末, 发现许多被研究的样品用 ESR 表述并不确切, 于是又改回到 EPR, 事实上“EPR”和“ESR”两名称一直并用。1989 年成立的国际电子磁共振学会就定名为“**International EPR/ESR Society**”, 意欲把二者都能包容进来。90 年代以来, 国外的文献中有采用“**Electron Magnetic Resonance**”(EMR), 中文译成“电子磁共振”。笔者认为这一名称似乎更为确切, 并与“核磁共振”**Nuclear Magnetic Resonance (NMR)** 相互对应, 所以本文沿用“**电子磁共振**”(EMR) 这个名称。由于历史的原因, 在引用前人的文献著作时, 本着尊重原著, 尊重历史的原则, 在文中的某些地方, 仍然会保留 ESR 或 EPR 字样。Ramsey^[10]对 EMR 早期的历史曾经做过综述, 可供参考。

1946 年, 美国 Harvard 大学的 Purcell^[11]和 Stanford 大学的 Bloch^[12]各自独立地在自己的实验室里观测到了“核磁共振”(NMR) 现象。

从那以后的五六年间, 磁共振还是属于物理学家的研究领域。直到 1952 年, 才报道出第一个有机自由基的 EMR 波谱^[13]。从此, 磁共振作为一种崭新的实验技术和研究手段, 引起了化学家、生物学家以及医学家的广泛兴趣。

20 世纪 50 年代, 在以下两个方面取得了重要进展: 一方面是 Abragam, Bleaney, Pryce 和 Van Vleck 等以及 Bloch, Purcell, Pound 和 Bloembergen 等奠定了磁共振的理论基础; 另一方面是谱仪的性能和实验技术得到了不断提高。Valian 公司在 50 年代初期就在市场上推出了商用的磁共振谱仪, 为磁共振在化学、生物学、医学以及其他领域中的广泛应用提供了良好的条件。

进入 20 世纪 60 年代, 磁共振在各个领域中的应用得到了大发展。到 60 年代末, 对稳定的有机自由基 EMR 谱几乎是研究得差不多了。由于实验技术的进步, 如低温技术的应用, 原位 (in situ) 检测和“自旋捕捉”(spin trapping) 等的应用, 人们开始了对不稳定自由基的研究: 利用“自旋标记”(spin labelling), 把 EMR 拓展到了对逆磁性物质的研究。

通常 EMR 的信号都是吸收谱线, 在某些化学反应 (尤其是热或光反应) 中, 发现 EMR 的谱线有发射线和增强的吸收线, 这就是所谓的“化学诱导动态电子极化”(Chemically Induced Dynamic Electron Polarization, CIDEP)。1963 年 Fessenden 和 Schuler^[14]在~100K 下, 用 2.8 MeV 的电子脉冲照射液态甲烷的反应过程中观测到第一个 CIDEP 现象。与之相对应的是“化学诱导动态核极化”(Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization, CIDNP)。1967 年 Bargon 和 Fischer^[15]以及 Ward 和 Lawer^[16]各自独立地首次观测到 CIDNP 现象。CIDEP 和 CIDNP 的发现, 为快速反应动力学, 尤其是为光化学和辐射化学反应动力学的研究, 提供了强有力的研究工具。

到 20 世纪 60 年代末 70 年代初, 由于计算机技术的发展, 磁共振谱仪提高到了

一个新的水平。70年代（尤其是后期）生产的谱仪，多半已带上计算机，这就使原本观测不到的微弱信号，可以通过 Fourier 变换得到增强而能够观测；使得重叠无法分辨的谱线，可以通过计算机模拟得以解析。90年代后生产的谱仪几乎没有不带计算机的了。

20世纪70年代以后，在 EMR 的基础上又拓展出许多相关的技术，如双共振（包括“电子—核双共振”，Electron-Nuclear Double Resonance, **ENDOR**；“电子—电子双共振”，Electro-Electron Double Resonance, **ELDOR**），电子磁共振成像（Electron Magnetic Resonance Imaging, **EMRI**）。从连续波（**CW-EMR**）发展到脉冲电子磁共振（**pulsed-EMR**），从电子自旋回波（Electron Spin Echo, **ESE**），到电子自旋回波包络调制（Electron Spin Echo Envelope Modulation, **ESEEM**）以及饱和恢复（Saturation Recovery, **SR**）等等。迄今为止，脉冲激发序列的 EMR 不仅已经广泛地应用于超高速反应动力学研究，已经成为研究生物大分子结构的有力工具；并且已从单一频道发展到多频道，频率从几百兆赫到 95 千兆（GHz）乃至更高，以适应各种应用需求；从一维谱发展到多维谱，从频率域到时间域。90年代初，一项值得注意的成就，是观测到了配置在电磁场中单电子捕获（即 Penning）的 EMR 信号^[17]。

1.2 实验装置

现代的电子磁共振谱仪比当年 Завойский 观测到电子磁共振所使用的实验装置，已经有了划时代的进步，然而谱仪的原理构造并不会太大变化。本书着重于基本原理，所以对实验装置也只做原理框图的介绍。对实验装置有兴趣或希望了解更多的读者请参阅相关的文献^[18,19]和深入参考读物。

电子磁共振实验装置的原理方框图如图 1.1 所示。

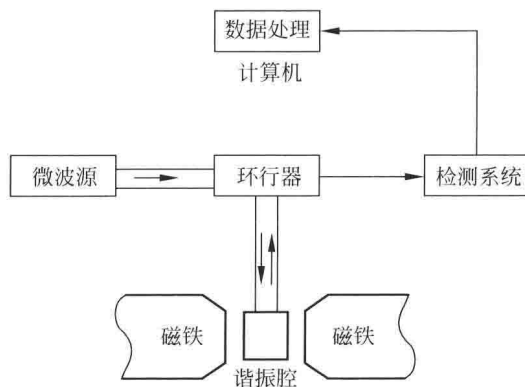


图 1.1 电子磁共振实验装置的原理框图

1) 微波源

通常规定微波的频率范围在 $1 \leq \nu \leq 100\text{GHz}$ ，需要用各种不同的特殊的振荡管产生。它们包括反向波（backward-wave）振荡管，特殊的二极管和三极管（某些固体器

件如耿 (Gunn) 氏二极管), 速调管, 磁控管, 行波管等等。在这些微波振荡管中, 速调管仍然是最佳、最通用的微波源。耿氏二极管相对于速调管, 造价便宜, 仪器制造商为了降低成本, 已逐步改用耿氏二极管。

速调管是产生微波振荡的真空管, 其振荡频率集中在一个很小的范围之内; 输出功率是被称之为速调管模 (Klystron mode) 频率的函数。在一个抽真空的金属腔内 (但这是一个温度很敏感的地方) 建立起来的共振频率是一个很稳定的频率。一个速调管有几个“模” (mode), 可以把它们显示在示波器上, 通常应该选择工作在其相应的输出功率最大的那个模上。

可以用机械调谐速调管的腔, 同时也可以通过调节速调管的电压来调节速调管输出的、几乎是单色的微波频率。这些调节, 只能在已经选定的模, 在很有限的范围内稍稍改变其中心频率。速调管输出的微波频率是能够做到很稳定的, 速调管的温度和电压波动必须被抑制到最小, 并尽量抑制机械震动。为了能够检测到准确的波谱参数, 测量谱仪的工作频率至少要能够准确到 1MHz, 最好能够准确到 1kHz。

尽管对固态的发生微波的器件进行了大量的研究, 迄今为止, 它们的频率稳定性及其本身固有的噪声, 都不如最好的速调管。但是对于脉冲的 EMR 谱仪, 由于其工作特征要求适合短周期运作, 固体器件微波源成为更好的选择。

微波能有效地采用导管进行传输, 包括同轴电缆、窄扁导线或波导管。现代的微波系统, 这三种都有采用, 然而波导管是微波出入谐振腔的传输过程中用得最普遍的一种^[20]。波导管是有严格的尺寸要求的, 最普通的“X-波段”的波导管其外形尺寸为 12.7×25.4mm 的矩形铜管制成的, 它能以低损耗传输频率为 8.2~10.9GHz 的微波。表 1.1 列出了传统的微波波段所对应的频率范围, 以及对应于 $g=2$ 的场强。

表 1.1 传统微波波段的频带宽度以及 $g=2$ 的磁场

波段	频率范围/GHz	代表性频率/GHz	代表性磁场/mT
L	0.390~1.550	1.5	54
S	1.550~3.900	3.0	110
C	3.900~6.200	6.0	220
X	6.200~10.900	9.5	340
K	10.900~36.000	23	820
Q	36.000~46.000	36	1300
V	46.000~56.000	50	1800
W	56.000~100.000	95	3400

2) 谐振腔与耦合系统

把微波从微波源传输并耦合到谐振腔中的样品架上去, 需要由隔离器、衰减器和环行器等三个重要器件通过波导管连接组成一个传输耦合系统。

隔离器的作用就是：使微波源发射出去的微波只能往前走，不准反射回来，使反射回来的微波到它这里就被挡住了，就像水管中的单向阀。这是为了保护速调管，并保证微波发射的频率高度稳定，因为，只要稍稍有一点点反射回来的微波骚动，就会引起速调管发射出去的微波频率不稳定。

衰减器的作用就是：调节入射到样品腔中微波能量的大小。

环行器的作用如图 1.2 所示。它有点像隔离器，也是单向前进的，但比隔离器复杂。微波经过衰减器由①进入环行器，然后，微波只能由②出口进入谐振腔，经过样品共振吸收之后出来经过③进入检测系统。进入环行器的微波就不可能不经过谐振腔直接由③出去进入检测系统。但有可能有少量的微波由检测系统反射回来经过③，只能到④这个涂有吸收微波材料的末端被吸收掉。

谐振腔：人们把谐振腔比喻为 EMR 谱仪的心脏。被检测的样品就插在这里。其实在 EMR 实验中获得共振信号的，不一定限于采用共振式腔(resonant cavity)。一些其他共振器件如螺旋形共振器(helical resonator)，裂环式共振器(Loop-gap resonator)，以及其他等等也都能检测到 EMR 信号。对于很高频率的谱仪有采用 Fabry-Perot 共振器^[21]的，然而绝大多数 EMR 谱仪还是采用谐振腔(resonant cavity)作为共振器件，这是因为它能做到较高的优(Q)值和样品插入和取出都很方便。

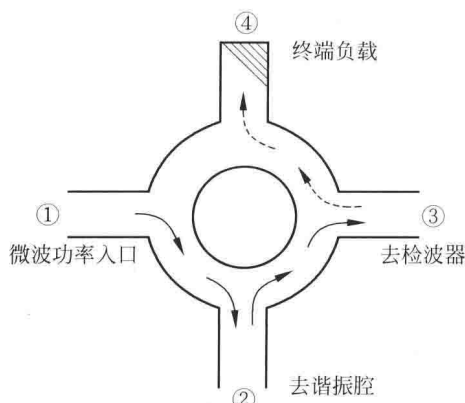


图 1.2 四端口微波环行器示意图

由于微波在金属导体上的集肤效应^[22]而产生较大的有效电阻，谐振腔的体积（尺寸）与波长有一定的比例关系。微波在腔内的多次反射会产生振荡并形成驻波，振荡的模式取决于腔体的尺寸、形状和激发的方式。

在波导的终端负载匹配时，波导管内的横向电场和横向磁场沿纵向的传输，是同时到达最大值的。可是在谐振腔中的电磁场由于形成驻波，使横向电场的最大值与横向磁场的最大值沿纵向相隔 $1/4$ 波长，电场与磁场有 90° 的相位差，即当电场最大时磁场最小，反之亦然。因此，对谐振腔的要求应该是：(1)有尽可能高的能量密度；(2)样品在谐振腔内所处的位置有最大的磁场强度 H_1 （即最小的电场强度 E_1 ）；(3)要求 H_1 垂直于外磁场 H ；(4)有尽可能高的优(Q)值。