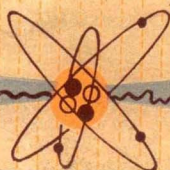


射 频 与 微波波谱学

[美] 戴维·J·E·英格拉姆 著



上海科学技术文献出版社

射频与微波波谱学

[美] 戴维·J·E·英格拉姆 著

陈家森 邬学文 王东生 译
俞永勤 张希曾

许国保 校

上海科学技术文献出版社

前 言

与在它之前的其它光谱学分支一样，微波和射频波段的光谱学(波谱学)目前已从研究领域进入通常的物理和化学的大学本科教学课程。并且对这两个新波段上的光谱学的各种形式，目前有着很大的普遍兴趣，不仅因为它有很多重要的应用，而且它能以引人注目的方式说明某些物理学和化学中的基本原理。由于这两个原因，我们认为把这个课题作为大学教材，配合其他物理或化学对这一整个领域作一展望，是适时的。

本书是为物理和化学工作者而写的，大约在第二学年学习，计划符合于物理科学领域里的单独的或与其它课程相结合的高级课程。本书的篇幅受到用作单元课程结构的教科书的限制，它是目前英、美物理学和化学所采用的一种结构。有鉴于此，避免了详尽的高级数学处理，强调物理原理。因此，本书亦可作为研究院的学生和其它领域(如生物学、电子学)工作人员的一本易读的入门书籍，因波谱学目前已扩展进入许多其他科学的学科。各种自然科学学科之间在仪器设计方法及其应用方面的结合为本书的主要课题之一，因此，它亦可望在中学的最后几年中引起普遍的兴趣。

虽然在书中引用了波动力学或简单的量子力学的某些结论，但读者本身的数学程度假定不超过A级或中专学校毕业生的程度，任何物理或化学专业的大学生也都能理解和阅读本书，并且作了如下的尝试，每一新课题尽可能地先定性引入，在进行详细的处理之前，能先清楚地了解其基本原理。因此在第一

章中，首先考察了微波和射频波段在整个电磁波谱中所处的地位，然后集中介绍了属于这一波段的特点和特征，随后各章考察已发展的各种类型的波谱仪，从论述简单的气体波谱仪开始，在第三章中叙述扩展到固态的研究和在微波频率的电子共振的各种应用，其后是一章关于射频段的核磁共振。

这个频段上的波谱学的引人注意的特点之一是基础科学和应用科学之间不断地相互影响。所有开辟这一新波段所需用的技术，来自电子工程师在上次大战中发展雷达时的集中努力。大学研究实验室中的基础科学家把它拿来开创了本书所考察的波谱学的新形式。接着从这些研究中得到了应用科学家和工程师很感兴趣而且重要的其它应用，例如新的频率和时间标准以及微波激光器（脉泽）和激光器等器件。这些基础科学和应用科学的各种应用，综合在最后一章里，这可作为“轮子怎样转过一整圈”和基础科学家怎样偿还他们对应用工程师所欠的债的极好例子。我确信在本书中所论述的课题可以作为这方面的极好的例子，科学在经常相互影响中前进，一方面是基础科学与应用科学之间，另一方面是在不同的科学学科之间。

在结尾时，我想讲几句对我个人有兴趣的话，在这本教科书出版之前，我曾为“射频及微波波谱学”这个课题的研究工作者写过一本入门书，至今正好是二十年。我想，这大概就是活跃的新研究领域的开始与要被吸收到典型的大学课程之间的正常位相落后吧！

戴维·J·E·英格拉姆

目 录

第一章 波谱的射频及微波段

一、全电磁波谱	1
二、能级及其特征	4
三、波谱学的一般方法	8
四、微波物理学及技术的出现	10
五、在微波段的早期工作	15
六、射频波谱学的早期研究	22

第二章 气体微波波谱学

一、与红外光谱学的比较	26
二、微波气体波谱的早期研究	30
三、转动谱与化学结构	36
四、斯塔克效应及其应用	40
五、核的相互作用及超精细结构	43
六、氨微波激射器的出现	46
七、高分辨率波谱学	52

第三章 微波频率的磁共振

一、电子自旋共振的原理	54
二、电子共振波谱仪	63
三、电子自旋共振谱的参数	66
1. 积分强度	67

2. 谱线宽度	67
3. g 值	69
4. 电子裂分	70
5. 超精细裂分	72
四、过渡族原子的研究	74
五、饱和及弛豫效应	81
六、三能级微波激射器系统	84
七、自由基的研究	87

第四章 射频磁共振

一、核磁共振原理	94
二、固体及液体的核磁共振谱	98
三、化学位移和自旋-自旋耦合	99
1. 化学位移	100
2. 自旋-自旋耦合	102
四、交换及运动效应	106
五、金属中的核共振	110
六、脉冲方法	112
七、弱场中的核进动——地磁场的测量	114
八、双共振技术	116
1. 奥佛豪塞效应	116
2. 电子核双共振技术	117

第五章 射频及微波波谱学的应用

一、基础研究及实际应用	122
二、核自旋的测定	125
三、核磁矩的测定	127

四、核四极矩的测定	129
五、化学键键长及键角	129
六、定性的化学分析	130
七、结构分析	133
1. 核磁共振及气体波谱	133
2. 电子自旋共振中 g 值的变化	133
八、动力学研究	140
九、实际应用——频率测量	142
十、磁场测量	144
十一、杂质探测	145
十二、辐照损伤的研究	147
1. 无机晶体的研究	147
2. 生物材料的研究	149
十三、在射电天文学中的应用	150

第一章 波谱的射频及微波段

一、全电磁波谱

射频及微波波谱学现在已成为一种标准的工具，用以研究在气态、液态和固态中的分子和原子的结构。它和覆盖电磁波谱其他波段的光谱学一样，已取得了自己的地位。

人们对电磁波谱不同波段的知识及其中不同的辐射的认识，是随着对物质本身的结构及其各别成分之间的力和相互作用的了解而逐步发展起来的。在这个意义上，波谱学中新概念及技术的历史就是物理学本身发展史的反映，这种知识的积累可用图 1.1 的图解说明，图解的中间一行写出形成全电磁波谱的各种类型的辐射，并给出对应的典型波长和能量。在图中还指出应用于不同波段的各种技术；在很大程度上，一个新波段的开辟，取决于产生辐射的新方法或其检测的新技术。但是对于纯粹科学家来说，真正的兴趣在于从所研究的不同波段的谱中取得不同类型的信息，物理学在这一方面有系统的研究，其起始可追溯到牛顿的时代，他最早演示了一束白光可以分解成各自独立的成分，自此诞生了光谱学的全部课题。在上一世纪的后半部分，可见光区域的谱线的详细的实验研究，在象巴耳末这样的科学家的工作中达到了顶峰，提供了能检验任何关于原子性质的理论是否成功的实验背景，这一挑战在适当的时候由玻尔的理论首次成功地解决，其后又有更高级的波动力学的处理。对可见区域谱线的详尽的研究使人们得以建立起关于单个原子外

部性质的全部理论，特别是关于核束缚外部电子的力和这些电子在其外部轨道之间的相互作用。

对电磁波谱内其它辐射的研究，从可见区域向两端扩展，一端向能量较高、波长较短的紫外辐射，另一端向波长较长、能量较低的红外辐射。用石英透镜和真空光谱学可从实验上对紫外光谱进行研究分析，它进一步肯定了由可见光谱已建立起来的原子结构的图象。在这一波段中能量的改变较大，它对应于电子在较宽能量范围的跃迁。应用于波谱的任何波段的一个关键关系式，是由玻尔最初提出的基本量子条件，所发射的辐射频率为

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (1.1)$$

式中 E_1 及 E_2 为能级的初态和末态。

可见和紫外区域的早期工作，倾向集中于较轻的原子，它的电子数较少，能量比较容易计算。但支配发射的辐射频率的基本关系，对重原子中电子很大的跳跃亦能适用，当一个内层电子移开时，一个外层电子跨越许多中间能级填入这一空位。这种大的能量改变产生穿透力强得多的 X 辐射，它在图 1.1 中示于紫外的下一个区域。虽然产生这种辐射的方法与应用于可见和紫外区域的很不同，这三个区域的频率和能量的差别约为 10^5 ，但从本质上却属于同一种物理的相互作用，即来自原子中的电子与其核的结合力。

既然产生 X 射线的能量跃迁与跨过重原子所具有的全部轨道的跳跃相联系，似乎可以假定现在已达到最大的能量改变，不会再有更高频率或更大能量的辐射了。但事实上，紧接在 X 射线之后，就从实验上发现了放射性，不久就确定了 γ 射线，它是从某些放射性原子中发射出来的，其频率及能量比 X 射线的更高。它只能来源于比原子中与电子相联系的能量变化高出一

所包含的力	核	内层电子	外层电子		分子及固态		电子及核与外场相互作用
能量(电子伏)	10^9 10^7	10^5 10^8	10		10^{-1} 10^{-3} 10^{-5}		10^{-7}
波段(区域)	γ 射线	X 射线	紫外	可见	红外	微波	无线电波
波长(米)	10^{-14}	10^{-10}			10^{-6}	10^{-2}	10^2
实验技术	放射性原子 加速器 计数器	X 射线管 照相板	石英透 镜系统 荧光屏	棱镜 光栅 人眼	反 射 光 栅 光电管	雷达 技术	无线电路 电子管及晶体管

图 1.1 电磁波谱, 各种类型的辐射, 其波长、能量, 用以产生及检测的方法, 与其相关联的作用力等一览表

个数量级的那种能量变化, 所以 γ 射线必产生于核本身。人们假定核能够激发至较高的能态, 当它返回到原来状态时, 在过程中发射 γ 射线。和分析可见、紫外、X 射线光谱可以研究电子能级及产生能级的力的细节一样, 核能级及其核内的作用力亦可由分析其所发射的 γ 射线谱来研究。因而, 在三十年前出现了一种新类型的波谱, 近年来它提供了关于核及其能态的详尽的信息, 如同七十多年前可见光谱提供关于电子能级的信息一样。

为完成对全电磁波谱的不同类型的波谱学的简短回顾, 我们把脚步通过 X 射线、紫外和可见区退回到红外区域, 最后返回到波长较长、能量较低的辐射。此处的能量改变甚至小于原子外层能级的单个电子的跳跃。与这一区域的辐射相对应的力和相互作用比电子与核的结合还要微弱, 这种相互作用是与形成分子时原子与原子间的结合相联系的, 而不是单个原子内部的那些相互作用。红外区光谱的研究能给出将分子作为一个整体的分子运动的非常精确的信息, 诸如双原子分子的转动态或与其它分子相联系的振动或弯曲。对这些转动或振动态的能量

进行分析，能直接联系到对分子本身的研究。由观察的吸收频率，可能推得诸如键长、键角等结构参数和所包含的力的信息。

谱线频率和分子运动间的一般关系还可追踪至更长的波长，更低的能量区域，即微波或者说雷达波段，所涉及的能量改变越来越小，所对应的分子运动则包括了象氨分子的“翻进翻出”或反演这一类形式。所涉及的力的强度相当于固体晶格间的作用，因而分析这一波段的谱，就能获得对固态的力和相互作用的精确的信息，它们的分析和结果，事实上成为本书某些章节中的主要题目，此处不再详述。同样，在后面的几章中，详细地解释了如何能从射频段的波谱中推导出关于不同化学基团间化学键合的精确类型的信息，其中的能量改变更小，只有约万分之一电子伏特。

引言性的这一节的主要目的是开列了一张清单，所有不同波段的谱可以看作一个整体，任何一个波段均可从事波谱分析。如图 1.1 所示，测得的谱线频率可给出关于不同类型的力和相互作用的精确信息。

二、能级及其特征

我们已经看到，对电磁波谱的所有各个波段，均能进行波谱分析，不论那种情况，波谱分析的目的是在分子、原子或核中确定一组能级。通常所观察到的谱线，是由被研究的体系中激发能级与其正常基态之间的跃迁所产生的。在不同的波段中，产生或修正能级的力和相互作用，其差异甚大，但基态及激发态这一概念，则不论对核内的质子、中子或多原子分子中的不同原子间的相互作用，都是一样的。

在任何这样的体系中，存在着电子、核子或其他成分粒子的

某种组态，它具有最低能量。例如，在惰性气体的这个特例中，电子排列得使其自旋和轨道动量矩的合量为零，它具有最低能量。核理论中同一效应出现于具有魔数的原子核。若分子、原子或原子核的组态偏离其基态的组态(例如：一个电子或一个中子改变其自旋取向)，则新的组态将具有高于基态的能量。由基态上升到激发态，体系将吸收辐射，其频率由(1.1)式的量子条件给出；同样，若体系由激发态返回至基态，将发射同样频率的辐射。在任何给定的体系中，不论是围绕单个原子的电子、核中的核子或分子的振动，一般都有许多不同的可能的激发态，因而通过它们之间的跃迁就可观察到整个系列的谱线。其中某些跃迁可能在电磁波谱的十分不同的波段产生谱线(例如：硫酸铜晶体的蓝颜色是从它具有不同于基态的轨道矩的激发态的跃迁而产生的，它引起在光学段的吸收；而当在样品上加一磁场时，能观察到在微波段的吸收线，这是由于电子的轨道运动被有效地猝灭，只有电子自旋取向改变的能级之间的跃迁)。这是波谱学的极普遍的特点，常可将在不同波段测得的谱进行比较、对照，然后由不同实验结果的组合推得体系的整个能级系统。

实验波谱学家的问题是把发射或吸收的辐射频率测得尽可能地准确，它包括考虑到线宽、强度和分辨率等问题。只要对一给定体系取得尽可能多的跃迁的实验数据，以后理论物理学家的任务，就是做出与实验相一致的模型或理论。这种理论必须能预言能级系统的完整图象，以使在不同能级间的跃迁确能给出实验测得的能量差和频率。这种模型的第一个惊人的例子便是玻尔的氢原子理论。在这个例子中，在可见及紫外段测得的谱线的频率所组成的实验数据，已由巴耳末等实验家归纳成经验的巴耳末、赖曼等相似的系列形式。由此使玻尔能对卢瑟福原子的能态加上普朗克的量子条件，创造出—个模型，预言了能

级的全部集合，能级之差就是所观察到的不同谱线的频率的原因。

虽然这一理论已被更高级的量子力学理论所代替，但它却说明了波谱学进展的普遍规律，以及最后在用理论对能级系统作出解释时转过来给出被研究的体系内存在的有关的力和相互作用的信息。这样，最初由观察谱线的频率所取得的实验数据被用来对原子和分子力以及固态中的相互作用力的理论作出检验、修正和扩展。

在上述的波谱学原理的概要中，假定所有的能级都有确定的、精确的值，跃迁时给出的谱线没有频率的扩展。但在实际上，任何形式的谱线都有一定的宽度，降低吸收或发射谱线的宽度是实验波谱学家所必须对付的一个主要难题。线宽是由各能级的实际能量的不确定性引起的。热振动、与其它分子的碰撞、原子或核与其周围的磁场或电场间的相互作用等各种因素均能引起能级的不确定。其中某些因素可由改变观察时的实验条件使其作用减少，而尽可能地使线宽降低总是需要的，因为所观察的主跃迁常被较弱的相互作用所裂分，引起精细或超精细结构。这种精细结构仅当线宽足够窄时才能被分辨。因此，任何类型的波谱仪都要求高的分辨率。

即使所有外部加宽的原因都已消除，原子处于完全孤立的状态，能级仍有一定的扩展，它提供所观察谱线的“自然宽度”。这种能量的扩展是由测不准原理引起的，以能量-时间关系表示时，它可表达为：

$$\Delta E \cdot \Delta t = \frac{h}{2\pi} \quad (1.2)$$

测不准原理的这种表述预言，若能量的测量只能在有限时间 Δt 内进行，则能量的观察值将有一不确定值 $\Delta E = h/2\pi\Delta t$ 。对任何

给定的激发体系，所能作观察的最大时间即为激发态本身的寿命，此寿命要对那个激发态能量的精确度设置一个极限。例如一原子的激发电子态的寿命是 10^{-8} 秒，则此能级的能量扩展为 10^{-26} 焦耳，若用频率扩展的话，它相应于线宽为 1.6×10^7 赫芝，与典型的可见发射谱线的平均频率约为 3×10^{14} 赫芝相比较，可见总是存在一个基本的限制，即在这特殊的例子中它使分辨率不能大于 10^7 分之一，对于更短的激发态寿命，则分辨率就相应地更坏。

在任何原子或分子体系中，与不同能级相联系的能量实际值可用许多方法规定。能量的基本单位是焦耳，与辐射频率 ν 相联系的量子能量 $h\nu$ ，恒可用焦耳表示，取普朗克常数 h 等于 6.626×10^{-34} 焦耳/秒。但在波谱学中将一组能级与另一组相比较时，用其它单位更为便利。其中之一为电子伏特，在图 1.1 中就用它表征电磁波谱不同波段的能量。它是一个电子通过电势差为 1 伏时所获得的能量，它非常直观，可直接量度电子的跳跃。原子的外层轨道之间的能量差为几个电子伏特，因而在可见波波段所产生辐射，其能量为数电子伏特量级，如图 1.1 所示。可以想象，1 电子伏特能量的实际值是极小的，因为它只量度一个单个电子所具有的能量，焦耳与电子伏特的变换为：1 焦耳 = 6.24×10^{18} 电子伏特，或 1 电子伏特 = 1.60×10^{-19} 焦耳。在波谱学中经常用以表征能量的另一个参量是波数，它是在标准单位长度 1 米中的波长数，它与其它单位之间有下式的关系：

$$\text{能量} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.3)$$

把普朗克常数和光速的数值代入，能级的波数值为：

$$\text{波数} = \frac{1}{\lambda} = (\text{以电子伏特为单位的能量}) \times 8.045 \times 10^5 \text{ 米}^{-1} \quad (1.4)$$

在波谱学的大量出版物中，波数仍引用单位厘米⁻¹而不是米⁻¹，在这一点上要记住的是：它们是倒数单位，厘米⁻¹比米⁻¹大一百倍。值得注意的一点，能量通过关系式 $h\nu = hc/\lambda = kT$ 可用等效的温度表示。代入玻尔兹曼常数 k 的数值，可以看出厘米⁻¹的数值与绝对温度同一量级。事实上，1 厘米⁻¹ = 1.436K，这一点可在任意温度下快速地估计能级的相对布居，所以室温约对应于 300 K，或等价于能级间距 250 厘米⁻¹。因此，在室温下，激发能级若比基态高 250 厘米⁻¹，则其上的粒子数将很稀少。同理可知，对于激发能级与基态相对较近的体系，例如晶格中的离子，可能需要采用低温使激发能级与基态之间出现显著的布居之差，以产生可观察的吸收谱，这在微波波谱学中，特别重要，以后再详细讨论。

三、波谱学的一般方法

用以获得和记录谱线的方法在波谱的不同波段变化很大，但实验的基本原理却是相同的。在任意波长下观察吸收谱的基本单元是：(i) 辐射源，(ii) 某种形式的吸收匣或样品座，(iii) 探测器，用以测量通过吸收匣的辐射强度。

研究发射谱时，辐射源用一能源代替，它将被研究的体系激发到较高能级，当返回至基态时，发射的波可用吸收谱的方法探测。在波谱的绝大多数波段，该系统还需要一种基本单元，某种能选择或隔离不同波长的手段，不论是吸收或发射。在绝大多数情况下，辐射不是单色的，在一宽的波长范围发射能量，必须有某种手段在此范围内选出某一特定的波长，象棱镜这样的设备是适宜的。

这些一般方法的应用，可用可见区内的一个典型的光谱仪

来说明,其中辐射源通常利用某种形式的气体放电,通过吸收匣之后,不同的波长用棱镜或衍射光栅分离,然后用直接的目视观察或记录在照相板上,这一技术原理经过修正延伸至紫外及红外段。在紫外段必须将系统抽空并采用石英棱镜和窗口以避免玻璃或空气的连续吸收,而在红外段常需应用特殊的探测器,探测器利用固态物质的量子效应制成。

在波谱的高能区,个别的波长常能由加速粒子对各种靶的撞击而产生,在靶材料中的特定能级之间引起跃迁。因而X射线谱可用快电子束对铜或钨这类重金属轰击而产生,它会把铜的某些内层电子从铜原子轨道逐出,让外层电子跌入这一能级,在此过程中发射一高能量的X射线量子。同样,高能 γ 射线可用极高能量的质子轰击核,以产生激发的核能级,当核返回至基态时发射 γ 射线谱。在这一波长范围,用各种类型的固态计数器以代替照相胶板,后者通常应用于X射线、紫外、可见及红外波段。

在波谱的另一端为波长较长的微波和无线电波,更常研究的是吸收谱。因为在这一波段上的量子值极小,使难于在一般辐射背景之上探测发射的量子。近年来微波激光器(Maser)和激光器的出现,多少改变了这一状况,现在能够很容易地在这两波段上获得非常高的分辨率的发射谱,这在后面再讨论。这一波段和大多数其它波段有一显著的不同,即它不需要象棱镜或衍射光栅那样的色散元件,因为从适用于此波段的电子波源中能产生高度单色的辐射。所以在波谱的这两个波段,在波谱仪中通常只需要辐射源、吸收匣和探测器这三个基本单元。

值得注意的是,波谱学的发展在很大程度上依赖于在新波段上辐射源和探测器的发现。光谱的紫外和红外区域是随着新探测器的产生,而被逐渐开拓出来的。最近20年,波谱学扩展

到波谱的极高和极低频率的两端主要是因为在这两个区域有了新的辐射源。一方面是建立了极高能量的加速器,能使原子核激发至高激发态;另一方面在战时对雷达的研究,提供了极稳定而可靠的微波振荡器以及同时发展起来的大量的其它微波技术。

四、微波物理学及技术的出现

从图 1.1 可以看到,“微波段”是指波长大于红外,但短于无线电波的辐射。“微波辐射”这一词正常指波长在 1 毫米至 30 厘米的辐射,当然这是一种任意的选择。实验上,这是一个很有意义的波段,有相当一段时间,电磁波谱上的这一段是空白的,在 1940 年以前,在这个波段上只有极少的几种辐射源以及探测的方法。一方面,光学技术扩展到了红外区,而在另一方面,无线电波早期工作的发展已扩展到相当高的频率。但是在电子管内电子束移动的渡越时间,对有效地发生无线电波设置了一个频率约为 500 兆赫即 1 米波长的极限。

远红外与无线电波之间的这段空白,仅当战时积极地对雷达进行研究后才被填补起来。那时发展了速度调制的新概念和技术,生产出象速调管和磁控管这类的电子管,它不再象普通电子管那样受渡越时间的限制,而能在微波段产生高度单色性、高功率的辐射。同时,与波导传输,波导元件有关的技术亦已发展,能够装出微波线路。这种线路虽然从原理上讲,与低频的无线电波段已很好地建立起来的线路是一样的,但现在辐射是以高得多的频率在金属波导系统之内很象光线那样传输的。有关微波物理学发展的有趣的一点是,基础科学家和应用工程师彼此紧密地结合,产生出相互间都很有益的概念和器件。

科学进展的正常图象是这样的:在大学或政府的研究所中