

一种研究磁性材料的核磁共振波谱仪装置

张一德 李发伸 潘太光

(兰州大学物理系)

一、铁磁体核磁共振效应的实验特点

铁磁物质中许多元素的同位素(如 Fe^{57} , Ni^{64} , Co^{59} , Cr^{53} 等)具有核磁矩,它们在一定条件下也会产生核磁共振效应。但是,实验发现铁磁体的核磁共振效应(以下用 FNR 表示)与一般非铁磁物质的 NMR 效应不同。例如:

1. 对非铁磁物质,共振核的亚能级主要受外加直流磁场 H_0 作用而分裂,共振频率 $\omega_0 \approx \gamma H_0$, 此处 γ 为核旋磁比。物质间的相互作用只引起 ω_0 不大的变化;对铁磁物质,共振核的亚能级主要由超精细相互作用^[1] 形成,共振频率 $\omega_0 = \gamma(H_n + H_0) \approx \gamma H_n$, 这里 H_n 是超

精细相互作用的等效磁场: $H_n \sim 10^5 - 10^7 \text{Oe}$ 。所以无外加直流磁场时也会出现 FNR 效应,加入 H_0 ($10^2 - 10^4 \text{Oe}$) 最多只引起 ω_0 不大的变化。 H_n 与物质的结构和基本磁性密切相关。在某些情况下, H_n 直接与铁磁物质的磁化强度成正比。

2. NMR 效应由外加的交变磁场所激励,但铁磁物质中存在一个增强机构,它使作用于共振核上的实际交变磁场比外加交变磁场大 η 倍, η 称为增强因数,它的数值与磁体技术磁化过程密切相关。对畴壁中的共振核, $\eta \sim 10^3 - 10^4$; 对畴中的共振核, $\eta \sim 10^1 - 10^2$ 。

FNR 行为与物质磁性间的紧密联系使人可以将它作为一种手段,以自然地存在于磁

(上接第 510 页)

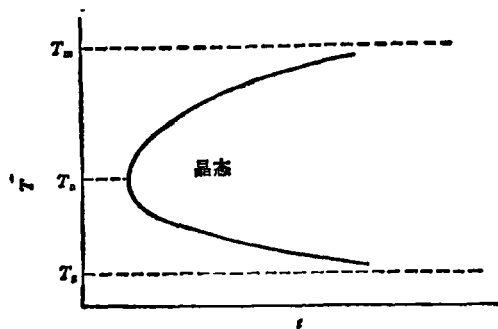


图 2

形核功有较大影响。这个界面张力是结晶过程中的,并不存在于非晶态结构之中。

“合”文将 TTT 曲线上鼻温度 T_n 当成非晶态转变温度 T_g 是错误的。从前面已知,最大结晶速度在 T_g 与 T_m 之间。在 T_g 温度,结晶速度已非常小了。而 T_n 对应着最小的 t 值,也就是说对应着最大的结晶速度。显然, T_n 不可能是 T_g (图 2)。

参 考 文 献

- [1] 刘伯昌, 物理, 9-5(1980), 452.
- [2] 赵见高, 物理, 8-2(1979), 123.
- [3] 陈金昌, 国外金属材料, 11(1981), 31.
- [4] 刘国勋, 金属学原理, 冶金工业出版社, 1980年, 66页。

体中的某些同位素作为微观探针,通过其 FNR 行为获得有关磁性方面的信息。研究表明, FNR 效应的测量结果有助于了解材料的成份,晶体结构和磁结构,磁性离子的分布状况,磁矩取向,杂质、缺陷的分布及其作用,以及磁化机构、磁化过程等。

FNR 实验中需要测量的,一是共振谱线,即被测同位素按共振频率的分布: $f(\omega_0) \sim \omega_0$; 二是增强因数 η ; 此外就是弛豫时间 T_1, T_2 。一般用于非铁磁的 NMR 谱仪不能完全满足 FNR 实验的要求,而需要专用的 FNR 谱仪。这类谱仪不要求高分辨率,不要求非常均匀、稳定的磁铁,也不用很高的射频脉冲磁场,但要求能在宽频率范围内工作,能测量宽谱线和具有高的接收灵敏度。自旋回波^[2-4]方法较好地满足上述要求。两年前本实验室建立了一台观测 FNR 的自旋回波波谱仪装置,现简要报道其工作原理、测量方法和某些测量结果。

二、测量原理

在磁体上作用一个如图 1 所示的射频脉冲(即 $\pi/2 - \tau - \pi/2$ 脉冲)磁场,其角频率为 ω , 幅度为 $2h_m$, 宽度为 t_w , 重复周期为 T 。它包含以 ω 为中心频率、以 $\frac{2\pi}{T}$ 为间隔、频宽 $\Delta\omega_1 = \frac{2\pi}{t_w}$ 的一组射频振荡。若磁体的 FNR 谱线如

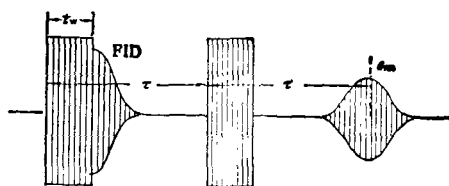


图 1 射频脉冲磁场、自由感应及自旋回波信号示意图

图 2 所示,而 ω 正好又落在共振区域内,则本征频率 ω_0 在 $\omega \pm \frac{\pi}{t_w}$, 即 H_n 在 $\frac{1}{\gamma} \left(\omega \pm \frac{\pi}{t_w} \right)$ 内的那些同位素将被激发。它们各自以自身的本征频率进动,其集体效应导致出现自旋回波。除了核磁矩本身的进动可以产生自旋回波外,在铁

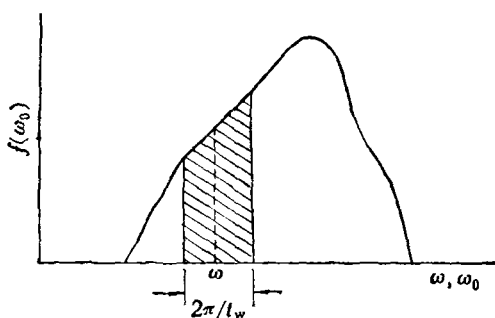


图 2 FNR 谱线示意图

磁物质中,由于核与核外电子间的超精细耦合,核磁矩的运动又会牵动磁性电子(如铁族物质的 3d 电子)运动,从而也给出一个感应讯号。它的频率、波形与核磁矩的自旋回波相同,但强度要大得多。所以在 FNR 实验中观测的是为电子磁矩增强了的核自旋回波讯号。将文献[5]的计算结果用到铁磁体情形即可得出,在频率 ω 的射频脉冲磁场作用下,共振频率在 $\omega_0 \rightarrow \omega_0 + d\omega_0$ 的同位素所产生的自旋回波讯号的包络按下式变化:

$$e_s = B\omega_0^2 f(\omega_0) e^{-t/T_2} \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{1}{2} b t_w \right) \cdot [\sin \theta \sin b t_w \cos \Delta\omega_0 (t - 2\tau) + \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{1}{2} b t_w \right) \sin \Delta\omega_0 \cdot (t - 2\tau)] \quad (1)$$

式中 $\Delta\omega_0 = \omega - \omega_0$; $\lg \theta = \frac{\gamma \eta h_m}{\Delta\omega_0}$;

$$b = [(\gamma \eta h_m)^2 + (\Delta\omega_0)^2]^{1/2};$$

B 为一物质常数。由上式可知,自旋回波的主要贡献来自于 $|\Delta\omega_0| \ll \gamma \eta h_m$ (因而 $\sin \theta \rightarrow 1$) 的那些同位素,它们所形成的自旋回波包络为

$$E_s = C\omega_0^2 f(\omega_0) \sin^2 \left(\frac{1}{2} \gamma \eta h_m t_w \right) \sin(\gamma \eta h_m t_w) \cdot \cos \Delta\omega_0 (t - 2\tau) e^{-t/T_2} \quad (2)$$

由此可见,回波峰值出现于 $t = 2\tau$ 时刻。再由 $dc_s/dt_w = 0$ 可知,当

$$\gamma \eta h_m t_w = \frac{2}{3} \pi \quad (3)$$

时,回波幅度最大:

$$e_{sm} = C\omega_0^2 f(\omega_0) e^{-2\tau/T_2}$$

或

$$f(\omega_0) = \frac{e^{2\tau/T_2}}{C} \cdot \frac{e_{sm}}{\omega_0^2}, \quad (4)$$

式中 C 为另一常数。根据上式，保持二脉冲间隔 τ 不变，测量不同频率的自旋回波幅度 E_s ，即可得 $f(\omega_0)$ ；在固定频率下测量 E_s 随 τ 的变化即可得 T_2 。另外，测得回波达到最大值时的射频磁场幅度 $2h_m$ 后，可按 (3) 式计算出增强因数 η 。

需要指出，在非磁性物质的 NMR 实验中使用的多是 $\pi/2-\tau-\pi$ 脉冲序列(此时相应于图 1 的第二脉冲的宽度比第一脉冲大一倍)。它将核磁矩倾倒 $\pi/2$ ，这样可以获得更强的回波讯号。但对磁性物质来说，由于 η 往往是不均匀的，有效射频磁场 $\eta \cdot 2h_m$ 亦不均匀，所以使不同位置处的核磁矩有不同的倾倒角度，在此情况下，使用 $\pi/2-\tau-\pi$ 脉冲序列已无实际意义，故 FNR 实验中多采用 $\pi/2-\tau-\pi/2$ 脉冲。

三、测量装置

本装置采用非相干接收方式。谱仪方框图

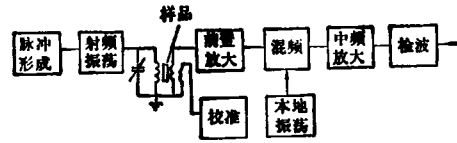


图 3 观测 FNR 效应的波谱仪方框图

如图 3 所示。发射机由脉冲形成器和射频振荡器构成；接收机由前置放大器、本地振荡器、混频器、中频放大器及检波器组成。FNR 信号很弱 ($10^{-1}-10^1 \mu s$ 之间)，因而正确地设计接收机探头及前置放大器以获得较高的接收灵敏度很重要。本装置注意了各级之间，特别是输入回路的匹配。曾经用过的一种前置放大器和混频器电路如图 4 所示。经前置放大器预放大后的 FNR 信号送至混频器与本地振荡器的输出电压混频，其差频 (6.30MHz) 信号送入中频放大器作高倍数放大后即可检出回波信号包络。若输出信号较大，可直接用示波器观测；若信号太弱，可再用取样积分器进一步处理。

这台装置工作于 40—80MHz 之间，射频脉冲宽度 t_w 为 1—20 μs ；射频脉冲磁场幅度 $2h_m$ 为 0—30Oe；接收机带宽为 70kHz，增益 ≥ 100 dB，灵敏度优于 2 μs (以信噪比 2:1 为准)，

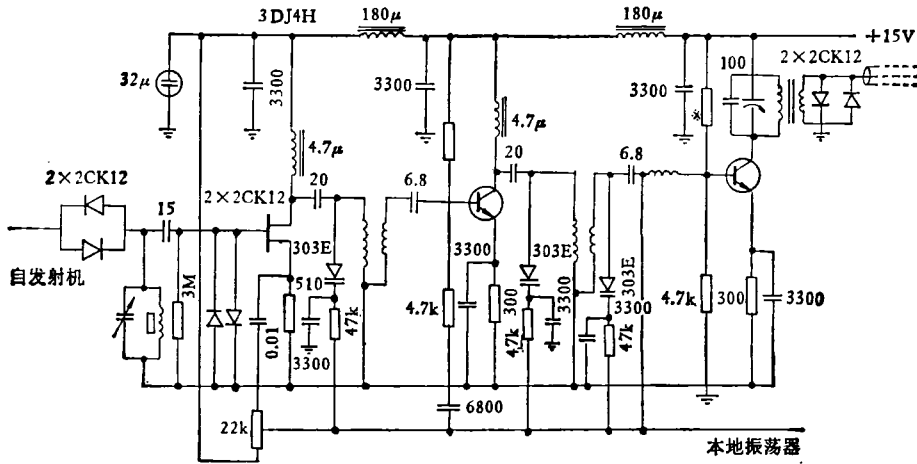


图 4 前置放大器及混频器电路

它专门用于测量各种磁性材料中 Fe^{57} 的核磁共振效应。

四、纯 Fe 粉中的 FNR 效应

下面以纯 Fe 作为一个典型例子来说明核

磁共振效应的测量，并粗略地分析所得结果。

为避免趋肤效应，样品须用粉料；为提高信噪比，FNR 实验通常在低温下进行。图 5 给出了 77°K 下 Fe 粉的自旋回波波形，其中前两个脉冲为发射机射频脉冲的感应电压，第三个

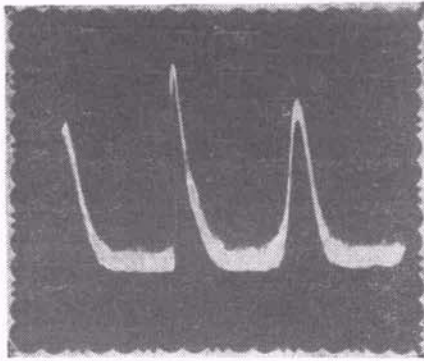


图5 Fe 粉中 Fe²⁷ 自旋回波波形

即为自旋回波,有关 FNR 的信息由其幅度 e_{sm} 给出。

发射机射频振荡频率直接由频率计数器测量,自旋回波的中心频率系用一标准讯号发生器进行校准。在观测到自旋回波后,将调制的校准信号接入样品线圈的第三绕组(图3),此信号经感应耦合而进入接收机,并将经历与自旋回波完全相同的处理过程。调整校准信号频率使接收机输出最大,此时校准信号的频率即是自旋回波信号的中心频率,它也是接收机的中心频率。

测量表明,在低射频磁场下, e_{sm} 随 ω 而平缓地变化, t_w 愈短,变化愈慢,但在高射频磁场作用下, e_{sm} 的变化出现凹陷点。图6示出了 $t_w = 1.5\mu s$ 时的两个典型结果 ($t_w = 10\mu s$ 的结果亦类似)。 $e_{sm}-\omega$ 曲线的下凹点正好位于自旋回波中心频率处。对此结果可作如下说明: 取一个以频率 ω 绕 H_0 旋转的转动坐标系 [图7中 (x', y', z)], 设射频场加于 y' 方向。

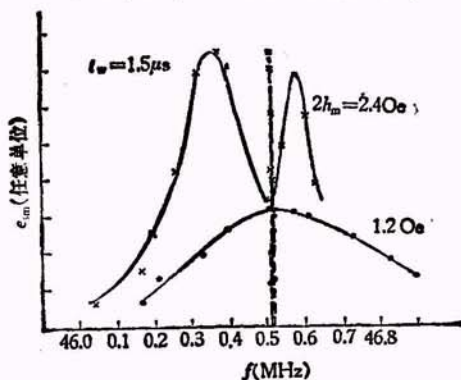


图6 Fe 粉自旋回波幅度随发射机频率的变化

铁的共振谱线很窄,可以近似认为所有核磁矩具有相同的本征频率 ω_0 。当 $\omega = \omega_0$ ($\Delta\omega_0 = 0$) 时,射频磁场的作用相当于使磁矩 μ_1 绕 y' 轴在 $x'z$ 平面内转动,其路径如图7(a)中 ABC 。在 $\gamma\eta h_m t_w \leq \frac{2}{3}\pi$ 的情况下,随 h_m (或 t_w) 增大,实验条件愈益接近于(3)式的要求,故讯号逐渐增大;但当 $\gamma\eta h_m t_w > \frac{2}{3}\pi$ 时,核磁矩的旋转角超过 $\frac{2}{3}\pi$,它在 $x'y'$ 平面的投影减小,因而回波讯号亦减小。此时,若频率有所偏移, $\Delta\omega_0 \neq 0$, 则核磁矩绕 b 轴进动 ($b = \Delta\omega_0 + \gamma\eta h_m$), 其路径如图7(b)的 $AB'C$ 。在适当的 $\Delta\omega_0$ 下,磁矩在脉冲结束时所处的方位可能更接近于满足(3)式,这时回波幅度就反比 $\Delta\omega_0 = 0$ 时为大。

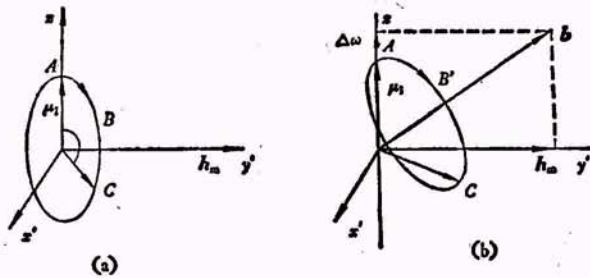


图7 核磁矩在旋转坐标系中的运动
(a) $\Delta\omega_0 = 0$; (b) $\Delta\omega_0 \neq 0$

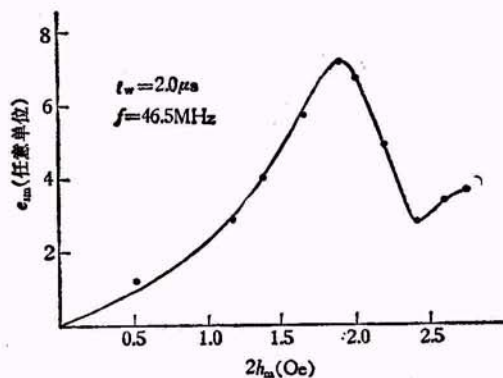


图8 Fe 粉自旋回波幅度随 $2h_m$ 的变化 ($\Delta\omega_0 = 0$)

在自旋回波的中心频率处, e_{sm} 随 $2h_m$ 的变化关系示于图8。此图中 e_{sm} 的第一个峰值

相应于条件(3)被满足。由此得最佳的射频磁场强度为 1.87Oe ，即 $h_m = 0.935\text{Oe}$ 。将此结果代入式(3)，得 $\eta = 1270$ 。这个数量级表明，FNR 增强效应来源于畴壁位移。由此可知，Fe 在 46MHz 附近的交变磁化机构是畴壁位移。

从图 6 看到， $e_{sm} \sim \omega$ 的形状、宽窄等都随实验条件可在很大范围内改变。显然，它不是真实的 FNR 谱线。测量还发现，在 $t_w = 1-10\mu\text{s}$ 范围内，无论 ω 取何值，只要回波讯号出现，校准信号频率大致都为 46.52MHz ，如图 7 虚线所示。它也不代表真实的 FNR 谱线。测量 FNR 谱的合理方法应是通过改变本地振荡器频率，使接收机有规律地逐点扫过共振区，记录 e_{sm} 的变化(并除以 ω^2) 而得共振谱线。用此方法测得 Fe 粉的 FNR 谱如图 9 所示。由图知 Fe 的核磁共振中心频率 $f_0 = 46.52\text{MHz}$ 。Fe⁵⁷ 的 $\gamma = 8.64 \times 10^2 \text{Oe}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ，由此得

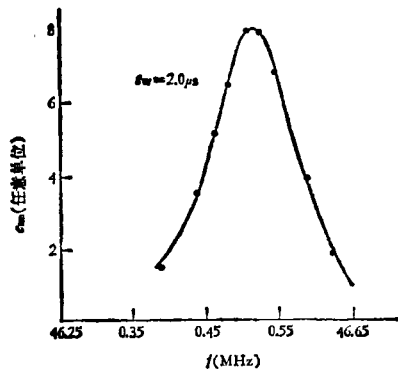


图 9 Fe 的 FNR 谱线

$H_n = 339\text{kOe}$ 。由图还可得出此样品的 FNR 谱线半峰宽约为 140kHz 。

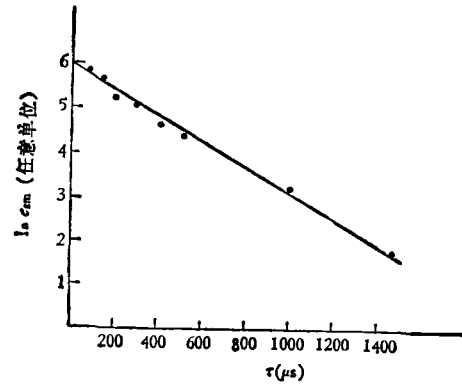


图 10 Fe 粉 $\ln e_{sm}$ 随脉冲间隔 τ 的变化

图 10 所示为 Fe 粉的 $\ln e_{sm}$ 随 τ 的变化。从式(4)得

$$\ln e_{sm} = A - \frac{2\tau}{T_2}$$

图 9 很好地满足此关系。图中由直线斜率得 $T_2 = 1.5\text{ms}$ 。

本工作承中国科学院北京物理研究所李国栋同志大力帮助。谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] F. S. Allen, *Contemp. Phys.*, **17** (1976), 387.
- [2] E. F. L. Habn, *Phys. Rev.*, **80** (1950), 580.
- [3] D. Khoi et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **45** (1974), 759.
- [4] G. D. Webber and P. C. Riedi, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **14** (1981), 1159.
- [5] A. L. Bloom, *Phys. Rev.*, **98** (1955), 1105.

(上接第 484 页)

参 考 文 献

- [1] 纪红著, 红外技术基础与应用, 科学出版社, 1979年, 73

页。

- [2] R. B. Mequistan, *J. Opt. Soc. Am.*, **48** (1958), 63.

(上接第 503 页)

- [16] G. Dietz and S. Drosdziok, *Zeits Angew. Phys.*, **30** (1970), 45.
- [17] G. F. Dionne, *J. Appl. Phys.*, **40** (1967), 4486.

- [18] 廖绍彬、周丽年、尹光俊、刘进, *Ferrite* (Proceedings of the ICF3), Edited by H. Watanabe et al., Center For Academic Publications Japan, (1981), 822.