

顺磁共振发现 50 年¹⁾

李 国 栋

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

1 顺磁共振的发现

在当代社会中, 各种磁共振在科学研究和技术实践中都有重要和广泛的应用。例如, 核磁共振层析成像 (CT) 技术在医学中已成为诊断脑部疾病、肿瘤和许多疑难病症的重要手段; 铁磁共振和亚铁磁共振也已成为雷达和卫星通信技术中广泛应用的各种旋磁器件的物理基础; 回旋(抗磁)共振则是研究半导体能级结构和载流子有效质量的常用方法; 而顺磁共振则已成为探测多数物质和生物材料微观结构和重要过程(如自由基变化)的有效工具。在各种磁共振中, 顺磁共振发现最早。今年是发现顺磁共振的 50 周年, 本文将简略介绍顺磁共振的发现历史、进展情况、各种应用和前景展望, 作为对这一重要发现的纪念。

什么是顺磁共振? 简单说来, 顺磁共振是物质中未成对的电子自旋(载磁子)在外加恒定(直流)磁场和交变磁场的同时作用下, 当恒定磁场的强度与交变磁场的频率满足一定条件时所产生的物质对外加交变电磁场的强烈共振吸收现象^[1-3]。顺磁共振是物质顺磁性的一种特殊表现。顺磁性是指弱磁性物质在不均匀磁场中, 在磁场强度增加方向会受到磁力, 即顺着磁场增加的方向受力。如果弱磁性物质在不均匀磁场中在磁场强度减小方向受到磁力, 即在对抗磁场增加方向受力, 则称为抗磁性。

19 世纪中期, 法拉第在研究物质磁性时, 将磁性分为铁磁性、顺磁性和抗磁性。后来居里对顺磁性进行了大量和仔细的研究, 提出了表示顺磁性强弱的磁化率与温度的经验关系, 后称为居里定律。20 世纪初, 朗之万从理论上

解释了顺磁性的居里定律。从恒定磁场中的静态顺磁性研究进展到交变磁场中的动态顺磁性研究是在 20 世纪 20—30 年代开始的。1923 年, 多尔夫曼 (Я. Г. Дорфман) 从理论上指出, 顺磁物质可以对电磁波产生共振吸收, 他把这种现象称为光磁效应。1936 前后, 戈特 (C. J. Gorter,) 研究了多种顺磁化合物的高频 (10^6 — 10^7 Hz) 磁性以及在恒定磁场和低频磁场同时作用下的复磁化率变化, 他把这种现象称为顺磁吸收和频散, 但由于他观测的频率不够高和仪器不够灵敏, 因而虽使用了恒定磁场和交变磁场, 却未明显地观测到顺磁共振现象。

直到第二次世界大战时, 由于雷达等高频和微波电子学的迅速发展和应用, 扎沃伊斯基 (E. K. Завойский) 在 1945 年发表了对几种 Mn 和 Cr 的化合物溶液在波长约 25—50m (1.2×10^7 — 6×10^6 Hz) 的高频磁场和 0—0.06 T 的恒定磁场中磁化率虚部(吸收)变化的实验研究结果, 发现氯化锰合四水的酒精溶液(浓度 $0.175\text{g}/\text{cm}^3$) 在波长为 25.0m 的高频磁场和约 0.003—0.004T 的恒定磁场同时作用下的共振吸收峰。他把这些实验结果称为溶液在垂直(磁)场中的顺磁弛豫, 这就是最早发表的顺磁共振实验研究^[4]。1945 年, 弗连克尔 (Я. Френкель) 针对扎沃伊斯基的上述实验研究结果利用磁共振理论作了理论解释, 并指出其理论计算与扎沃伊斯基的实验结果相符合^[5]。

紧接着扎沃伊斯基 1945 年在前苏联发现高频段的顺磁共振之后, 1946 年, 坎默罗 (R. L. Cumberow,) 等在微波频段观测到 $\text{MnSO}_4 \cdot$

1) 1994 年 10 月 21 日收到。

$4\text{H}_2\text{O}$ 顺磁盐在室温下 2930MHz 微波磁场和 0.11T 恒定磁场中的顺磁共振吸收^[6]。1947 年, 巴古莱 (D. M. S. Bagguley) 和 格里菲思 (J. H. E. Griffiths) 又在波长为 3—10cm 的微波波段观测到铬矾单晶体在室温下的顺磁共振, 并首次观测到顺磁共振在不同晶轴方向各向异性^[7]。值得注意的是, 格里菲思还在 1946 年发现了金属 Fe, Co 和 Ni 的铁磁共振。我国学者向仁生 (J-S. Hsiang) 早在 1947 年也在国外参加了对铬铵矾顺磁盐的微波顺磁共振研究工作^[8]。

2 顺磁共振研究的发展^[1-3]

最早的顺磁共振是在一些顺磁盐类中发现的, 但后来的理论和实验研究表明, 在众多的物质和物态中都可观测到顺磁共振现象。由于顺磁共振反映了所研究物质中顺磁离子和其他未成对电子负载者(或称载磁子)的微观能级或能带结构, 因而成为研究这些物质的宏观物性与微观结构联系的一种重要方法。一般说来, 顺磁共振研究的载磁子有两类: 一类载磁子是存在于过渡元素族原子(离子)的未满内电子壳层中, 如铁(Fe)族(3d 电子)、钯(Pd)族(4d 电子)、铂(Pt)族(5d 电子)、稀土族(4f 电子)和镧(Ac)族(5f 电子)的未抵消电子磁矩, 由这类载磁子产生的顺磁共振称为狭义顺磁共振; 另一类载磁子是存在于原子(离子)的未满外电子壳层或共有化电子中, 如一些金属和半导体的导电电子, 一些无机物和有机物的自由基, 晶体缺陷(如位错)和辐照损伤(如色心)等, 由这类载磁子产生的顺磁共振称为电子自旋共振。

在顺磁共振发现以来的半个世纪中, 其研究对象、领域和方法等已经有了很多和很重要的发展, 其中主要的发展有以下几方面:

2.1 顺磁共振研究对象的扩大

早期的顺磁共振研究对象仅限于传统的各种顺磁盐类, 例如对绝热退磁产生超低温的多种顺磁盐类的研究, 由此获得磁致能级分裂的信息。后来顺磁共振研究扩大到多种顺磁金

属、顺磁有机材料和顺磁生物材料的研究。由于金属的电阻率低, 涡流损耗大和趋肤效应严重, 因而发展了金属薄膜和微粉的顺磁共振研究。由于有机材料和生物材料的载磁子浓度低和信号弱, 推动了高灵敏度顺磁共振技术的发展。含杂质或受胁强的半导体, 含自由基和自旋标记的物质, 受辐照或其他作用的材料产生的缺陷、色心、位错或键断裂的未成对电子, 都会产生电子自旋共振。这些研究对象和领域的扩大, 既推动了顺磁共振向高灵敏度、高分辨率和宽频谱等方向的发展, 又扩大了顺磁共振在科学研究和高新技术的应用。

2.2 顺磁共振谱超精细结构的研究

随着高分辨率和高灵敏度顺磁共振技术的发展, 相继观测到顺磁共振谱的精细结构和超精细结构, 其中精细结构谱与电子能级结构有关, 而超精细结构谱则与电子-(原子)核相互作用有关。因此可以由顺磁共振研究原子核的自旋、磁矩和电四极矩以及晶(体)场等的信息。例如, 由稀释的含结晶水的硫酸钾 锌 锰 盐的 Mn 离子顺磁共振谱的超精细结构和精细结构, 便可获得 Mn 离子的核自旋、电子-核相互作用和两种晶位的信息; 由稀释的三氯化镧铈的顺磁共振谱超精细结构, 可以了解铈核的电四极相互作用和磁超精细相互作用。

2.3 顺磁声共振的研究

对于金属说来, 由于趋肤效应和高频电磁损耗, 我们不能观测金属块体材料的顺磁共振, 而只能观测金属薄膜和金属微粉的顺磁共振。但是, 如果利用高频声波代替高频电磁波, 则因为声波没有电磁波那样的趋肤效应和电磁损耗, 因而可以透入金属。这样便可利用一定强度的恒定磁场和一定频率的声波, 在顺磁金属内产生顺磁声共振, 也就可以利用顺磁声共振来研究顺磁金属和其他低电阻率材料。

2.4 顺磁双共振的研究

一般顺磁共振是在单一恒定磁场和单一频率的高频磁场下, 在满足顺磁共振条件下产生的共振吸收现象。后来随着研究的深入和实验技术的发展, 又观测到含有顺磁共振的双(磁)

共振现象。例如,在同一恒定磁场下,可以对同一顺磁物质施加一定的微波磁场和射频磁场,当满足一定关系时,会同时产生电子顺磁共振和核磁共振,称为电子-核双共振。已经利用电子-核双共振来产生原子核磁矩的极化效应。在同一恒定磁场作用下,对含有3个磁能级的顺磁物质,在一定磁能级结构和微波磁场激励下,可以放大或产生另一微波频率的信号,这就是顺磁微波量子放大器,也可称为电子-电子双共振。如果对顺磁物质在同一恒定磁场下施加一定频率的光频电磁场和微波磁场,也可在一定条件下产生光频和微波的双共振,可称为电子-光双共振。可以利用这种电子-光双共振来研究原子能谱和原子碰撞理论以及顺磁物质能谱等问题。

3 顺磁共振的应用^[9,10]

顺磁共振是顺磁物质或其他物质中载磁子(未抵消的电子磁矩)在恒定磁场和交变磁场同时作用下并满足顺磁共振条件时产生的共振吸收现象,也可以说是电子磁矩(自旋)在磁能级间的量子跃迁现象。这些特点正是顺磁共振在科学研究、高新技术和生产实际中得到重要应用的基础。经过50年的研究、开发和试验,顺磁共振已经在许多方面得到引人注目的应用,其中特别受到重视的有:

3.1 在物质结构研究中的应用

在当代凝聚体物理和材料科学中,研究物质的宏观性质与微观结构的关系是阐明材料性能机理和探索新材料的重要途径。顺磁共振正是研究含载磁子的许多功能材料的某些微观结构、动态性能和弛豫过程的一种重要方法。例如,在很宽的温度范围(2—300K)研究 CuGeO_3 的顺磁共振(9和35GHz),观测到 Cu^{2+} 离子共振信号在低于14K时显著降低,可能是由磁相变或结构相变所引起;首次研究了天然的、合成的以及煤中含的方解石中 Mn^{2+} 杂质的顺磁共振谱,并将实验同理论进行比较,得出过去忽略的三角晶场劈裂起着重要作用的结果;为

了探讨高温超导体的超导性与磁性的关系,研究了不同含氧量的 Er-Y-Ba-Cu-O 在1.3—77K的顺磁共振(36.5GHz),并用随机模型作了解释。

3.2 在生命科学中的应用

核磁共振成像在现代医学和生物学中的重要应用是众所周知的,但是(电子)顺磁共振在这些方面的应用却一般不熟悉。实际上顺磁共振在生命科学中的应用也是很多和很重要的。从某种意义上说,顺磁共振与核磁共振的应用是各有特点,相辅相成的。例如,研究300多例癌症患者和正常人的全血试样的顺磁共振谱,观测到多种癌症患者的自由基谱线强度都显著高于正常人;在生物固氮中起关键作用的固氮酶含有两种重要组分,即铁蛋白和钼铁蛋白,用顺磁共振进行研究,发现固氮酶的活性中心结构可能与铁蛋白相似;由观测研究人的氧合血红蛋白的氧化氮(NO)水溶液的顺磁共振,可以测得NO扩散进这种蛋白的扩散速率和扩散常数,表明顺磁共振是一种研究生物系统动力学过程的有效方法。

3.3 在量子电子学中的应用

在无线电电子学技术获得迅速发展和重要应用之后,如何得到信息容量更大、频率更高的相干电磁波源?这是20世纪50年代面临的重要挑战。在利用氨分子能级间量子跃迁研制成第一台微波量子放大器后不久,便利用顺磁化合物的磁能级间的量子跃迁研制成功微波顺磁固体量子放大器。这些量子放大器工作在微波波段,相干性强,频率稳定,噪声低,统称为微波激射器(Maser)。Maser的这些特点使它们在远距离微波通信、卫星通信和射电天文等高新技术中获得了重要的应用。顺磁量子放大器是在顺磁共振的基础上发展起来的,也是量子电子学的重要组成部分,而量子电子学的进一步发展又开创了激光、光电子学及光子学的新时代。

3.4 在工业等方面的应用

顺磁共振和核磁共振分别是电子磁矩和(原子)核磁矩在恒定磁场和高频磁场同时作用

并满足一定条件时所产生的共振现象,因此都可作为探测物质微观结构的工具,所不同的是所探测物质必须含有未抵消的电子磁矩(顺磁共振)和核磁矩(核磁共振)。正如核磁共振在多种工业上作为物质组成的定性和定量分析方法一样,顺磁共振也有类似的应用,特别是对于自由基、顺磁原子(离子)和某些缺陷的检测更是其他方法所不能或难于做到的。例如,顺磁共振可应用于多种激光晶体、非线性光学材料、半导体材料和其他新材料的检测和研究。

4 顺磁共振的展望

自1945年发现顺磁共振以来的半个世纪中,顺磁共振的研究已日益深入,应用范围也不断扩大,已成为磁共振高新技术中一个重要的组成部分。但随着信息时代的到来,人们对获取物质和人体内部微观结构信息的磁共振技术也提出了更多更高的要求,从而推动其更好地向前发展。从顺磁共振方面看,回顾其发展的历程,可以作如下展望。

4.1 更高频率和更高分辨率的顺磁共振技术

最初,顺磁共振是在兆赫级的射频波段实现的,其灵敏度和分辨率都很低,随后发展了分米波段和厘米波段的顺磁共振研究,在灵敏度和分辨率等方面都有了很大的改进,这是同微波技术的发展分不开的。当前微波技术正在向毫米波段以至亚毫米波段发展,为顺磁共振向更高频段和更高分辨率发展提供了有利条件。当然,更高频率的顺磁共振还需要解决强磁场问题。从高频高分辨核磁共振已取得的优异效果看,发展更高频段和更高分辨率的顺磁共振是极有意义的。

4.2 活体的顺磁共振研究

以往的顺磁共振研究仅限于非生物材料和离体的生物材料,虽然也取得了许多重要的成果。但是,随着生命科学的迅猛发展,利用顺磁共振研究活体中一些生命过程是非常需要的。例如,利用顺磁共振研究活体光合作用中的自由基变化,利用顺磁共振研究活体呼吸时血红

蛋白中的铁在氧合和非氧合时的价态变化等,这些都将为相关生命过程的研究提供重要的信息。

4.3 顺磁共振成像的研究和应用

核磁共振成像在医学上的重要应用已得到公认。这种成像技术在原理上也可应用于顺磁共振,当然也存在不少技术上的困难,如载磁子浓度不高,信号较弱,有的共振线宽还较宽等。但是,如果顺磁共振成像研制成功并得到应用,其意义将会是很大的。例如,它将在晶体材料缺陷的检测,顺磁晶体质量的评判及生物(离体和活体)中自由基分布和变化的观测研究等许多方面显示其重要的作用。

4.4 自旋标记顺磁共振的应用

抗磁性物质(如绝大部分生物材料)不含磁矩(自旋)未抵消的载磁子,不会产生顺磁共振。但是,如果把含稳定自由基的分子作为环境探针分子,加入到需要研究的抗磁性分子中,这个自由基产生的顺磁共振便可反映自由基周围化学环境的微观结构信息。这种方法称为自旋标记(spin labeling)法。利用自旋标记的顺磁共振可以研究抗磁性分子(特别是生物大分子)的极性、运动状态和缺陷分布等。例如,自旋标记顺磁共振结合其他实验方法,可以研究生物的蛋白质、酶、膜和核酸的结构甚至高级结构;由自旋标记顺磁共振实验,可判明牛红细胞膜比牛膀胱内膜具有较好的分子排列有序性和较差的流动性;由红细胞膜蛋白质的自旋标记顺磁共振多线谱,分析这些谱线不同的强度、宽度和超精细裂距等参量,可以了解细胞内分子与细胞膜表面的键联及自旋标记分子的运动情况。但是,在应用自旋标记顺磁共振方法时,必须选用不会改变和破坏所研究分子结构的自由基分子。

顺磁共振是凝聚体磁共振中发现最早的现象,在各种磁共振中有其特殊的作用和应用领域。经过50年的发展,可以看出,顺磁共振在实验技术的改进和提高方面,在物质结构和生命活动机制的深入研究以及高新技术的应用等

(下转第533页)