

## 电 子 顺 磁 共 振 (射 频)

1925 年乌仑贝克和哥德斯密, 为了说明碱金属原子能级的双层结构, 首先提出了电子自旋的假说: 电子作自旋转动, 由于其带负电, 故而电子具有的自旋磁矩的方向与其自旋角动量方向相反, 但直到 1944 年扎伏伊斯基才首先观察到电子自旋共振现象,

电子自旋共振, 即 (ESR). 它是处于恒定磁场中电子自旋磁矩在射频(或微波)场作用下所引起磁能级的跃迁。

1954 年开始, 电子自旋共振 (ESR) 逐渐发展成为一项新技术。如其研究对象是具有原子固有磁距的顺磁性物质, 又称之为电子顺磁共振(即 EPR) 顺磁物质。如 3d 壳层未了的铁族与 3d 壳层未了的稀土族元素所组成的化合物, 含有自旋不配对的自由基有机化合物都是研究 ESR 的重要对象。原子及离子中未偶电子的状态及其周围环境方面的信息, 从而得到有关物质结构何化学键的信息, 故电子自旋共振是一种重要的近代物理实验技术, 在物理、化学、生物、医学等领域有广泛的应用。

本实验要求观察电子自旋共振现象, 观察顺磁离子对共振信号的影响, 测量 DPPH 中电子的 g 因子, 并利用电子自旋共振测量地球磁场的垂直份量。

### 【实验目的】

1. 学习电子自旋共振的基本原理, 实验现象, 实验方法
2. 测量 DPPH 样品电子的 g 因子及共振线宽。

### 【实验原理】

1. 由原子物理学可知电子自旋角动量值应为  $p_s = \sqrt{S(S+1)}\hbar$ ,  $S$  是自旋量子数。

由于电子带负电, 所以其自旋磁矩应是平行于角动量的。当它处于稳恒磁场中时, 将获得  $2S+1$  个可能取向。或者说, 磁场的作用将电子能级劈裂成  $2S+1$  个次能级。简言之两相邻次级间的能量差为:

$$\Delta E = g_e \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (1)$$

如果在电子所在的稳恒磁场区：再迭加一个同稳恒磁场垂直的交变磁场  $B_1$ ，而它的频率  $f$  又恰好调正到使一个量子的能量  $h \cdot f_0$ ，刚好等于  $\Delta E$  即：

$$h \cdot f_0 = g_e \cdot \mu_B \cdot B_0$$

则两邻近能级间就有跃迁，即发生  $E$ 、 $S$ 、 $R$  现象则：

$$f_0 = g_e \cdot \frac{\mu_B}{h} B_0 \quad (2)$$

或 
$$\omega_0 = g_e \cdot \frac{\mu_B}{h} B_0$$

(2) 式中

$$h = 6.6262 \times 10^{-34} \quad J \cdot S \quad \text{--- 普朗克常数}$$

$$\mu_B = 9.8024 \times 10^{-24} \quad J \cdot T^{-1} \quad \text{--- 波尔磁子}$$

$$S = \frac{1}{2} \text{ 时} \quad g_e = 2.0023$$

则 
$$f_0 = 2.8024 \quad B_0 \quad (3)$$

(3) 式中  $f_0$  的单位是 MHz， $B_0$  单位 GS。

可见：

① 当交变磁场  $B_1$  它的频率  $f_0$  在射频段：

如当  $f_0 = 28 \text{ MHz}$

则  $B_0 = 10 \text{ Gs}$

② 当交变磁场  $B_1$  它的频率  $f_0$  在微波段：

如当  $f_0 = 9247 \text{ MHz}$

则  $B_0 = 3300 \text{ Gs}$

$f_0$  为 9247 MHz，该频率对应为 3cm 微波波段的频率。

故 ESR 实验可有两种安排，我们研究射频段电子自旋共振。

2. 在 ESR 中也有两个过程同时起作用，

① 受激跃迁过程：受激跃迁过程中从整个系统来说是电子自旋磁矩吸  $B_1$  的能量

占优势，使高、低能级上粒子差数减少而趋于饱和。

②弛豫过程，自旋—晶格相互作用，这是自旋电子与周围其他质点交换能量，使电子自旋磁矩在磁场中从高能级状态返回低能级状态，以恢复玻尔磁曼分布，这种作用的特征时间用  $T_1$  表示即自旋—晶格弛豫时间。自旋—自旋相互作用它发生于自旋电子之间，使得各个自旋电子所处的局部场不同，其共振频率也相应有所差别，从而电子自旋磁矩在横向平面上的投影趋于完全的无规分布，这种作用特征时间用  $T_2$  表示，称为自旋—自旋弛豫时间。

3. 电子自旋共振需要特别指出的：

①  $\vec{\mu}_B$  与  $\vec{P}_e$  的方向相反  $\nu_e$  取负值。

②射频磁场  $B_1$  起作用的是圆偏振场的右旋场。

③由于电子磁矩(玻尔磁子  $\mu_B$ )是核磁子  $\mu_N$  1836 倍，故 ESR 的自旋—自旋弛豫比核系统强，因此所得到的共振吸收曲线线宽较宽。

### 【实验仪器与联接线路】

1. 磁场：恒定磁场  $B$  与扫场磁场  $B'$ 。

ESR 实验中的恒定磁场  $B$  与扫场磁场  $B'$  由两个同轴螺线管线圈通电后产生，如图 1 所示

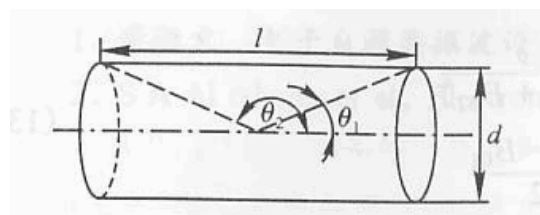
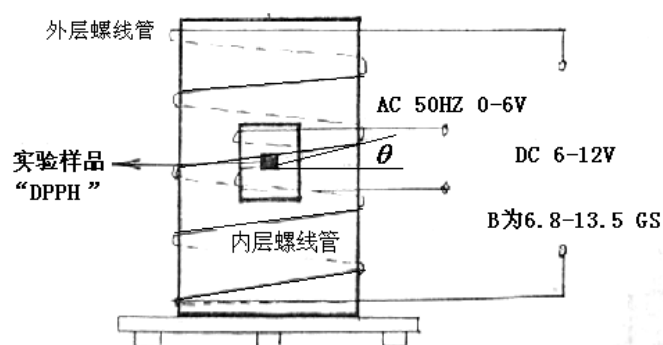


图 1

螺线管由磁场线圈和扫场线圈组成。稳定直流电流通过磁场线圈，产生  $B_0$ ，当螺线管的长度  $L$  和直径  $D$  的比  $L/D = 1$  时，所产生磁场

$$B_0 = 4\pi n I \times 10^{-7} \cos \theta_1 = 4\pi n I \frac{1}{\sqrt{1+(d/l)^2}} \times 10^{-7} \quad (\text{T}) \quad (4)$$

式中  $n$  为单位长度上的线圈匝数，单位为匝/m， $I$  为单位电流，单位为 A， $B_0$  的单位为 T。50Hz 交流电流经扫场线圈时产生  $\vec{B}$ ， $\vec{B} = B_m \cos \omega \cdot t$ ， $B_0$  和  $\vec{B}$  的方向垂直于水平面。螺线管中心处的核磁感应强度为

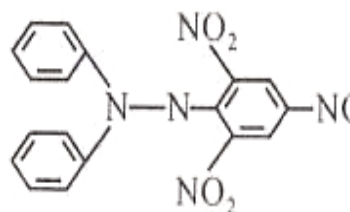
$$B = B_0 + B_m \cos \omega \cdot t \quad (5)$$

实验时，样品放在边限振荡器震荡线圈内并一起置于螺线管中心，以保证样品所在范围内有均与磁场。

**边限振荡器：**是处于振荡与不振荡边缘状态的 LC 振荡器（也有翻译为边缘振荡器 marginal oscillator），样品放在振荡线圈中，振荡线圈和样品一起放在磁铁中。当振荡器的振荡频率近似等于共振频率时振荡线圈内射频磁场能量被样品吸收使得振荡器停振，振荡器的振荡输出幅度大幅度下降，从而检测到核磁共振信号。

本实验采用含有自由基的有机物“DPPH”其分子式为  $(C_6H_5)_2N-NC_6H_2(NO_2)_3$  即称之“二苯基苦酸基联氨”其结构式如图二所示：

在第二个氮原子上存在一个未偶电子——自由基，ESR 就是观测该电子的自旋共振现象。对于这种“自由电子”没有轨道磁矩，只有自旋磁矩。因此实验中观察到的共振现象为 ESR。这里需要指出这种



“自由电子”也并不完全自由的，它的  $g_e$  值为  $(2.0023 \pm 0.0002)$ ，DPPH 的 ESR 信号很强，其  $g_e$  值常用作测量其值接近 2.00 的样品的一个标准信号，通过对各种顺磁物质的共振吸收谱线  $g_e$  因子的测量，可以精确测量电子能级的差

异，从而获得原子结构的信息。

根据公式(2)如果实验中测得了共振频率  $f_0$  和相应的恒定磁场  $B_0$ ，便可计算出电子的  $g_e$  因子。

$$g_e = 0.7145 \cdot \frac{f_0}{B_0} \quad (6)$$

(4) 式中  $f_0$  的单位是 MHz， $B_0$  单位 Gs。

### 3. 连接线路

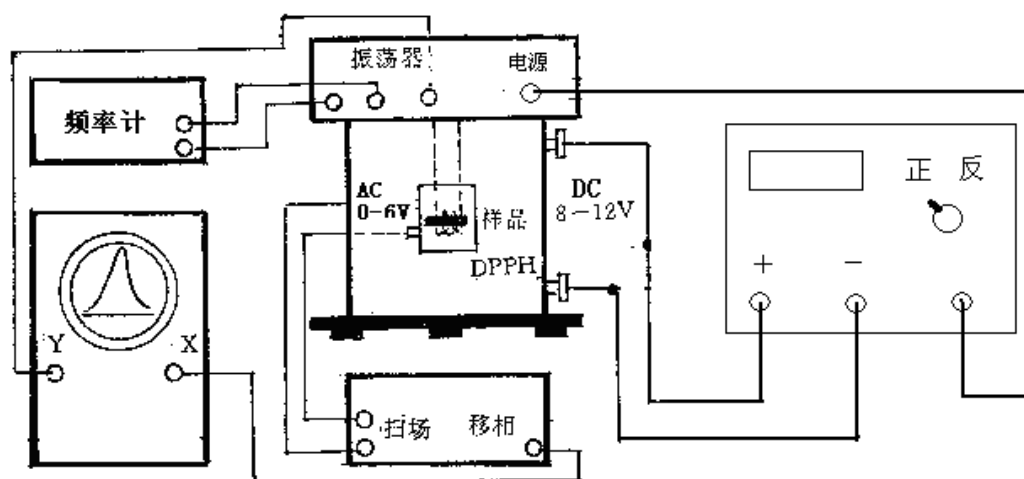


图 3

### 【实验内容方法步骤】

1. 根据图 3 所示检查仪器线路，熟悉有关使用方法，通电子热，观察是否正常工作，在此前提下

- ① 调节振荡器的频率调节，使频率计示值为 20~33MHz。
- ② 螺丝管恒定磁场的工作电源为 8~12V。
- ③ 扫场调节为最大输出。
- ④ 调节示波器：使 CH1 输入扫描磁场的信号，使 CH2 输入 ESP 的强度信号，调节示波器进入李萨如图形显示模式。最终应在示波器观察到位置，幅值适当的共振吸收信号。
- ⑤ 在得到共振信号后，在确定  $f_0$  不变情况下调节  $B$ ，以求获得等间

距共振信号。如图四所示。

⑥在得到等间 2E 共振信号后，分别依次改变磁场强度  $B$  射频频率  $f$ ，扫场幅度，观察信号的位置和形状变化。

⑦重新调好等间距共振信号将“X 轴作用”转至“外接”某一示位，即在屏上观察到如图五所示的两个形状近似对称的信号波形。

⑧调节移相，使之初步得到左右对称，高度适中，尖峰重合之波形。

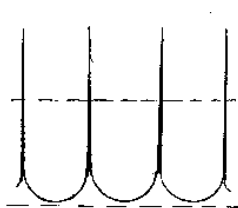


图 四

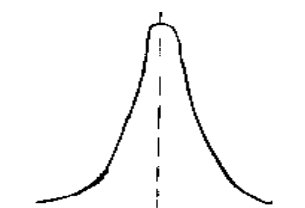


图 五

⑨计算  $B_0$  值

根据 (4 式) 可得 
$$B_0 = 4\pi \cdot \frac{N}{l} \cdot \frac{V}{R} \cos \theta_1 \times 10^{-3} \text{ (GS)} \quad (7)$$

式中  $N$  为线圈匝数，本实验参考值约为 346 匝；

$l$  为线圈绕制长度，本实验约为 182mm，即 0.182m；

$V$  为螺线管磁场电压；

$R$  为螺线管电阻，本实验中的螺线管电阻参考值为  $15.1\Omega$ ，精确值可以自行测量；

$\theta_1$  为图一所示，根据本实验产生恒定磁场  $B_0$  的螺线管尺寸（绕

线部分： $l$  为 182mm， $d$  为 148mm）、线径（0.47mm），可得： $\theta_1$

$=39.2^\circ$ 。

## 2. 消除地磁场影响

地磁场的存在必然影响  $B_0$  的计算，无论螺线管如何放置，地磁场的水平分量或垂直分量必叠加在  $B_0$  之上，因此必须消除，其方法就是采取螺线管通电流倒向法。

因：

$$f = \frac{\nu}{2\pi} B \quad (9)$$

( $\nu$ 称为电子的旋磁比,对自由电子,以 MHz 为单位。)

先设定按图五调定之共振信号地磁场垂直分量与螺线管产生之磁场方向相同故:

$$f_0 = \frac{\nu}{2\pi}(B_0 + B_{\text{地}}) \quad (10)$$

而当螺线管通电电流倒向后地磁场垂直分量与螺线管产生之磁场方向相反,合成磁场使共振信号偏移,如欲恢复到原先位置就得重新调整螺线管通电电流,此时螺线管产生之磁场为  $B'_0$ , 故

$$f_0 = \frac{\nu}{2\pi}(B'_0 - B_{\text{地}}) \quad (11)$$

两式相加

$$f_0 = \frac{\nu}{2\pi} \cdot \frac{(B_0 - B'_0)}{2} \quad (12)$$

$B_0$  方向的变化可由改变螺线管的电流方向来实现。固定频率  $\nu$ , 调节  $B_0$ , 使共振信号等间距, 然后让  $B_0$  反方向并调节  $B_0$  使共振信号等间距。由此可求出地球磁场的垂直分量

3. 测  $g_e$  因子:

根据公式:  $g_e = 0.7145 \times \frac{f_0}{B_0}$  (MHz/Gs) (13)

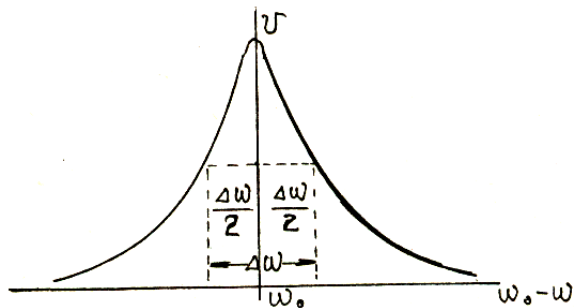
给定一个  $f_0$  的情况下采用上述消除地磁场的方法求得  $B_0$  值, 计算  $g_e$  值。

	$f_0$	V	$B_0$ 根据 (7) 式 计算	$B_0 = \frac{B_0 + B'_0}{2}$	$g_e = 0.7145 \frac{f_0}{B_0}$
1		$V =$	$B_0 =$		
		$V' =$	$B'_0 =$		
2		$V =$	$B_0 =$		
		$V' =$	$B'_0 =$		
				$\overline{g}_e =$	

表中, V 为正向磁场电压, V' 为反向磁场电压。

#### 4. 测共振线宽, 并估算 $T_2$ 值:

实际的 NMR 及 ESR 不只是发生在单一频率上, 而是发生在一定频率范围, 即谱线有一定的宽度, 共振吸收信号的谱线宽度(简称线宽), 通常用半高宽  $\Delta\omega$  表示, 如图六所示:



图六

在  $B_0$  不是很强时:  $\omega_0 - \omega = \frac{\Delta\omega}{2} = \frac{1}{T_2}$  (14)

又因  $\Delta\omega = \nu \cdot \Delta B$  则可测得  $T_2$  值:

$$T_2 = \frac{2}{\nu \cdot \Delta B} \quad (15)$$

$$\nu_{\text{电}} = 17.608 \text{ MHz}$$



