

近代物理实验报告 9.2: 微波段电子自旋共振

xy 学号 匡亚明学院

2019 年 2 月 29 日

1 引言

电子自旋共振 (Electron Spin Resonance, 简称 ESR) 也称电子顺磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance), 是 1944 年由扎伏伊斯基首先观测到的, 它是磁共振波谱学的一个分支。在探索物质中未偶合电子以及它们与周围原子相互作用方面, 顺磁共振具有很高的灵敏度和分辨率, 并且具有在测量过程中不破坏样品结构的优点。目前它在化学, 物理, 生物和医学等领域都获得了广泛的应用。

2 实验目的

1. 本实验的目的是在了解电子自旋共振原理的基础上, 学习用微波频段检测电子自旋共振信号的方法。
2. 测定 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 单晶体、DPPH 中电子的 g 因子和共振线宽。
3. 了解、掌握微波仪器和器件的应用。
4. 学习利用锁相放大器进行小信号测量的方法。

3 实验仪器

励磁线圈、特斯拉计、调制信号发生器、锁相放大器。

4 实验原理

电子自旋共振研究的对象是有未偶电子 (即未成对电子) 的物质, 如具有奇数个电子的原子和分子, 内电子壳层未被填满的原子和离子, 受辐射或化学反应生成的自由基以及固体缺陷中的色心和半导体、金属等。通过对物质的自旋共振谱的研究, 可以了解有关原子, 分子及离子中未偶电子的状态及周围环境方面的信息, 从而获得有关物质结构的知识。例如对固体色心的自旋共振的研究, 从谱线的形状、线宽及 g 因子, 可以估算出缺陷的密度, 了解缺陷的种类, 缺陷上电子与电子的相互作用, 电子与晶格的相互作用的性质等。电子自旋共振可以研究电子磁矩与外磁场的相互作用, 通常发生在波谱中的微波波段, 而核磁共振 (NMR) 一般发生在射频范围。在外磁场的作用下的能级发生分裂, 通常认为是塞曼效应所引起的。因可以说 ESR 是研究电子塞曼能级间的直接跃迁, 而 NMR 则是研究原子和塞曼能级间直接的跃迁。也就是说, ESR 和 NMR 是分别研究电子自旋磁矩和核磁矩在外磁场中磁化动力学行为。

4.1 电子自旋磁偶极矩

电子自旋磁偶极矩 μ 和自旋磁量子数 m_s 的关系是 $\mu = \mu_B m_s$ 。其自旋磁偶极矩与角动量之比称为旋磁比 γ ，其表达式为

$$\gamma = \mu_0 g \left(\frac{|e|\hbar}{2m_e} \right) \quad (1)$$

因此，电子自旋磁偶极矩沿磁场 H 方向的分量应该写为

$$\mu_z = -\gamma \hbar m_s = g \left(\frac{\mu_0 |e|\hbar}{2m_e} \right) m_s = -\hbar \mu_B m_s \quad (2)$$

式中 m_s 为电子自旋角动量的 z 分量量子数， μ_B 为玻尔磁子。由于自旋角动量取向的空间量子化，必将导致磁矩体系能级的空间量子化。即得一组在磁场中电子自旋能级的能量值为

$$E = g \mu_B H m_s \quad (3)$$

这说明塞曼能级间的裂距 $g \mu_B H$ 是随磁场强度线性增大的，如图 (1) 所示。

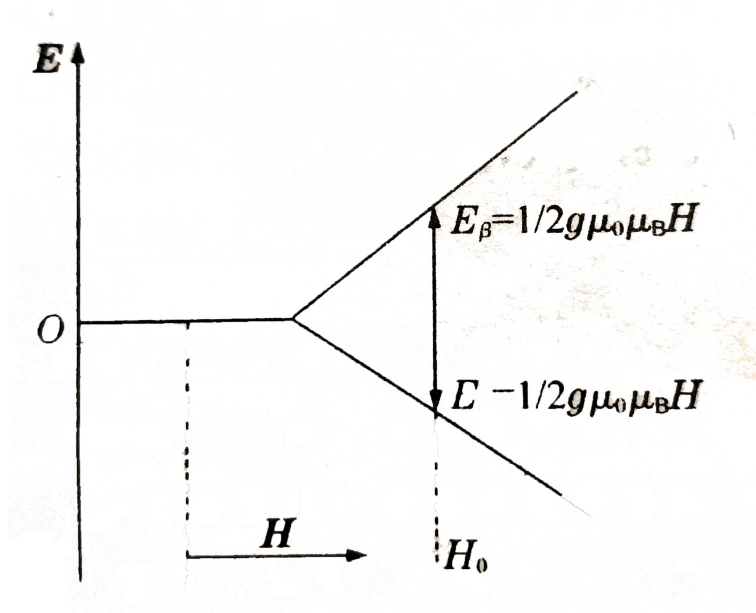


图 1: 电子自旋能级与磁场强度的关系

4.2 电子自旋磁偶极矩 μ 在磁场 H 中的运动

电子自旋磁矩绕磁场 H 的进动方程为

$$\frac{d\mu}{dt} = -\gamma \mu \times H \quad (4)$$

上式的解为

$$\mu_x = a \cos \omega_0 t, \mu_y = a \sin \omega_0 t, \mu_z = \text{Const} \quad (5)$$

式中 $\omega_0 = \gamma H_0$ 。上式表征了磁偶极矩 μ 与磁场 H_0 保持一定的角度绕 Z 轴做 Larmor 进动，其进动的角频率为 $\omega_0 = \gamma H_0$ 。如图 (2) 所示。如果在垂直于恒定磁场 H 的平面内加进一个旋转磁场 \tilde{h} ，若

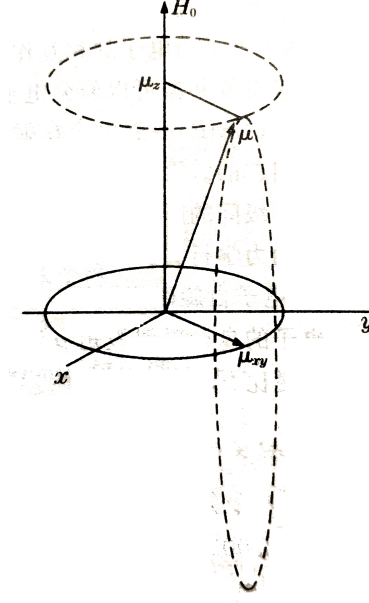


图 2: 电子自旋磁矩在外场中的运动

此旋转磁场的旋转方向和进动方向相同，当 \tilde{h} 的旋转角频率 $\omega = \omega_0$ 时， μ 和 \tilde{h} 保持相对静止。于是 μ 也将受到一个力矩的作用，绕 \tilde{h} 做进动，结果是 μ 与 H_0 之间的夹角增大，说明电子吸收了来自旋转磁场 \tilde{h} 的势能，这就发生了电子顺磁共振现象，共振条件：

$$\omega_0 = \omega = \gamma H_0 = \left(\frac{g\mu_B}{\hbar} \right) H_0 \quad (6)$$

由此

$$h\nu = g\mu_B H_0 \quad (7)$$

4.3 电子自旋的量子力学描述

自旋为 S 的电子

$$\mu_e = -g\mu_B S \quad (8)$$

分裂的能级间隔为：

$$\Delta E = g\mu_B H \quad (9)$$

当外加一个频率为 ν 的交变磁场 \tilde{h} ，当满足条件：

$$h\nu = \Delta E = g\mu_B H \quad (10)$$

时，就会发生共振吸收。 $g=2$ 时，计算得共振频率为 $\nu = 9.51\text{GHz}$

4.4 自旋弛豫

上述的自旋共振吸收或发射的信号，只有当两个自旋能级间的粒子数存在差别时，才能检测到。由于电子在能级 $E_\alpha(m_s = \frac{1}{2})$ 和 $E_\beta(m_s = -\frac{1}{2})$ 间的跃迁，才能产生吸收或发射过程。这两个过程的速率与态的布居、微波能量密度以及跃迁矩阵元的平方成正比。垂直于稳定磁场 H_0 的微波振荡

磁场 ($h\nu$) 可感应出两种形式的跃迁：从低能级 (E_α) 跃迁至高能级 (E_β) 的过程是吸收能量，反之是辐射能量。由于低能级的粒子数较多，两个过程相抵的结果，吸收胜于辐射，结果是净吸收能量。这种由于微波振荡磁场所引起的跃迁称为“受激跃迁”。其结果必将导致各能级的布居数发生变化。

我们知道，当外磁场加在自旋为 $\frac{1}{2}$ 的体系时，其能级将分裂成两个分量：

$$E = \pm \frac{1}{2} g \mu_B H \quad (11)$$

用 n_α 和 n_β 表示上下能级的布居数。当自旋体系与晶格处于热力学平衡状态时，电子是按玻尔兹曼规律分布在两能级间，即：

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} = e^{\frac{-g \mu_B H}{k_B T}} \quad (12)$$

设

$$N = (n_\beta + n_\alpha), n = (n_\beta - n_\alpha)$$

设此自旋体系受微波场辐照时，其向上和向下的受激跃迁概率均为 P ，则 $|\beta\rangle$ 态布居数的变化率写成

$$\frac{dn_\beta}{dt} = P(n_\alpha - n_\beta) = -Pn \quad (13)$$

即

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn \quad (14)$$

解得

$$n = n(0)e^{-2Pt} \quad (15)$$

因此，从辐射场吸收能量的速率为：

$$\frac{dE}{dt} = n_\beta P(E_\alpha - E_\beta) + n_\alpha (E_\beta - E_\alpha) = nP\Delta E \quad (16)$$

式 (15) 表明，虽然起始的布居差值为 $n(0)$ ，但加上微波共振场的结果，将使这差值按指数规律衰减，乃至上下能级的布居数相等，即所谓饱和。式 (16) 表明，只有 n 为有限数值时，才能从辐射场吸收能量。换言之，当两能级的不成对电子的布居数变成相等后，如果没有其它的相互作用，此后就不能观察到微波能量的净吸收，即不呈现 ESR 信号。

实际上，我们通常所观察到的 ESR 信号并非瞬态的，而是稳定的。这说明自旋体系微波场辐射时，不仅发生“受激跃迁”，同时还有其它的相互作用存在，使其从不平衡状态恢复至平衡状态，这样才可能保持稳定的 ESR 信号。这种恢复平衡的过程称为弛豫过程。由于回复平衡通常是以指数过程，因此，用弛豫时间来表征恢复平衡的速率。弛豫现象之所以引起重视，是因为谱线形状与弛豫机理是分不开的。从分析线型可以测定许多动力学过程的速率，若用其他方法该速率难以获得。

5 实验内容

5.1 观察电子自旋共振吸收现象

测量 DPPH 样品，用示波器观测共振吸收峰。调节电源励磁电流，改变磁场 B ，使其出现共振信号。分别改变 B 和大幅度调制场 \tilde{B} 的大小，观察信号的变化。调节得到等间隔的共振吸收峰。

6 注意事项

1. 磁极间隙的大小确定后，不要再调整，以免损坏谐振腔。
2. 取放样品时要小心谨慎，以免损坏。
3. 特斯拉计探头避免挤压，不使用时带上保护套。
4. 励磁电流要缓慢调节，关闭励磁电源前需要将电流调至零。

7 实验数据

特斯拉计测得的磁感应强度为 342mT。外加磁场的频率为 9.37GHz。代入式 (10) 即可求出 g 因子：

$$g_1 = \frac{h\nu}{\mu_B H} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 9.37 \times 10^9}{9.274 \times 10^{-24} \times 0.34102} \approx 1.9632 \quad (17)$$

$$g_2 = \frac{h\nu}{\mu_B H} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 9.37 \times 10^9}{9.274 \times 10^{-24} \times 0.342} \approx 1.9575 \quad (18)$$

查阅资料可得，g 因子的理论值为 $g_{th} = 2 + \frac{1}{137\pi} \approx 2.00232343$ 。可算得误差分别为：

$$\text{Error}(g_1) = \frac{1.9632 - g_{th}}{g_{th}} \times 100\% \approx -1.954\% \quad (19)$$

$$\text{Error}(g_2) = \frac{1.9575 - g_{th}}{g_{th}} \times 100\% \approx -2.239\% \quad (20)$$

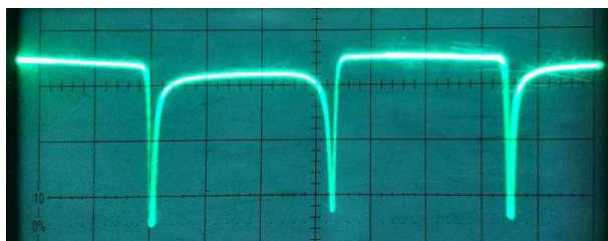


图 3: 示波器上的等间隔共振峰

8 思考题

8.1 测 g 值时，为什么要使共振信等间距？怎样使信号等间距？

当共振信号非等间距时，由于 $h\nu = \Delta E = g\mu_B H$ ，共振点处 H 未知。调节射频场的频率 ν 使共振信号等间距，共振点处则可以知道 H 的值。进而可以测出 g 值。

8.2 B_0 ， \tilde{B} 如何产生？作用是什么？

B_0 是由电源励磁电流通过电磁铁产生。用来提供稳定的静磁场。高分辨率检测需要更加稳定的静磁场。

\tilde{B} 是由微波源产生。由于能级差是一个精确的量，交变电磁场能量很难固定在这一值上，所以需要调制场 \tilde{B} 的作用，使得磁场有一个变化的区域。

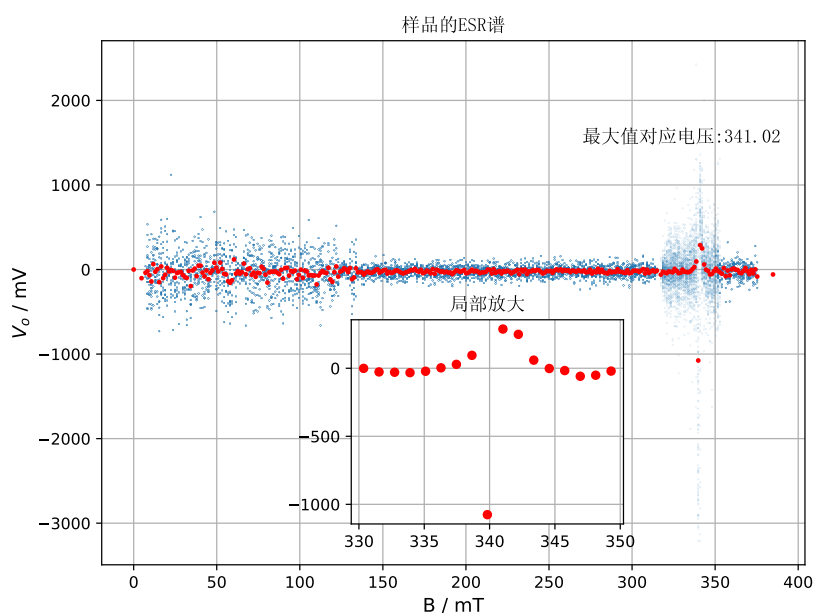


图 4: 样品的 ESR 谱

8.3 不加扫描电压能否观察到共振信号？

本实验采用扫场的方式，固定微波频率改变外磁场。若不加扫描电压，如上题所述，若将静磁场 B_0 稳定的保持在能级差的量值上，则会观察到单个的共振信号。这要求电磁铁产生的磁场足够稳定。

8.4 如果电脑显示的锁定放大器输出波形反相了，会是哪些原因？

1. 扫描正负输入端反接可能会导致锁定放大器输出波形反了。
2. 示波器本身的反相操作和弛豫作用引起的发射过程也可能导致锁定放大器输出的波形反转。

8.5 能否用固定 B_0 ，改变 ν 的方法来测量 g 及 B ？试推导出计算公式。

改变改变 ν 的方法来测量 g 及 B ，称为扫频的方法。固定 B_0 ，改变 ν 直至 $h\nu = \Delta E = g\mu_B H$ 时，得到 g 。并且此时 $B = B_0$ 。

参考文献

- [1] 黄润生. 近代物理实验. 南京大学出版社, 2 edition, 2008.