

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 分别研究电子自旋磁矩和核磁矩在外磁场中的磁化动力学行为。

4.1 电子自旋磁偶极矩

电子自旋磁偶极矩 μ 和自旋磁矩 m 的关系是 $\mu = \mu_0 m$ 。其自旋磁偶极矩与角动量之比称为旋磁比 γ ，其表达式为

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

因此，电子自旋磁偶极矩沿磁场 \mathbf{H} 方向的分量应该写为

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

式中 m_s 为电子自旋角动量的 z 分量量子数， $\mu_B = \frac{\mu_0 e \hbar}{2m_e}$ 为玻尔磁子，在 SI 单位制中， $\mu_B = 1.165 \times 10^{-31} \text{ J/T}$ 。

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磁矩的能量值为

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

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。

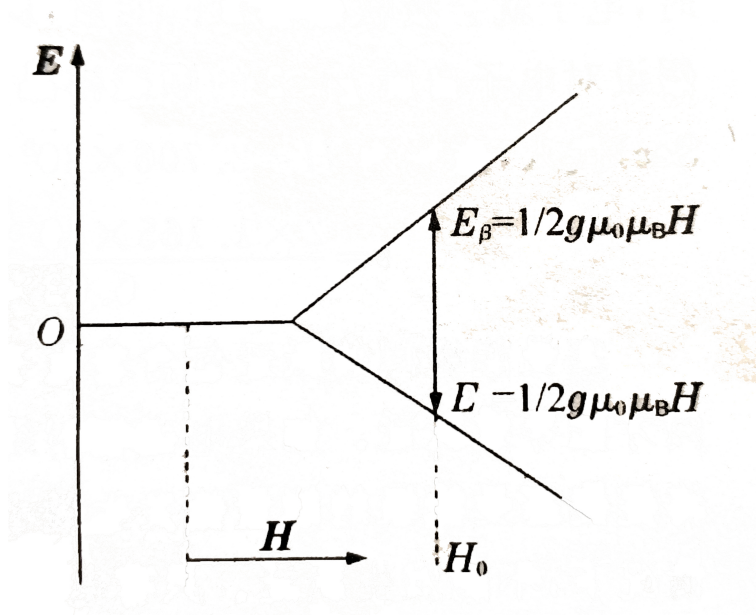


图 1: 电子自旋能级与磁场强度的关系

4.2 电子自旋磁偶极矩 μ 在磁场 \mathbf{H} 中的运动

电子自旋磁矩绕磁场 \mathbf{H} 的进动方程为

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

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。

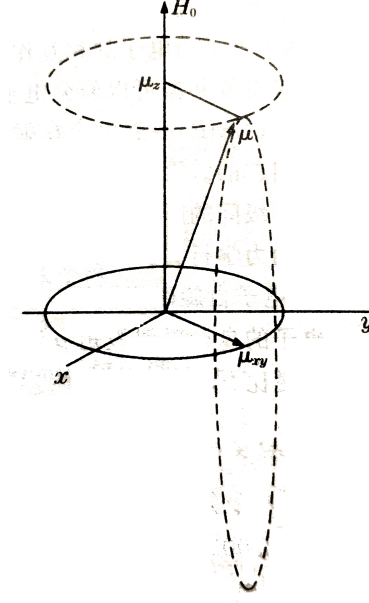


图 2: 电子自旋磁矩在外场中的运动

如果在垂直于恒定磁场 \mathbf{H} 的平面内加进一个旋转磁场 $\tilde{\mathbf{h}}$, 若此旋转磁场的旋转方向和进动方向相同, 当 $\tilde{\mathbf{h}}$ 的旋转角频率 $\omega = \omega_0$ 时, $\boldsymbol{\mu}$ 和 $\tilde{\mathbf{h}}$ 保持相对静止。于是 $\boldsymbol{\mu}$ 也将受到一个力矩 $-\boldsymbol{\mu} \times \tilde{\mathbf{h}}$ 的作用, 绕 $\tilde{\mathbf{h}}$ 做进动, 结果是 $\boldsymbol{\mu}$ 与 \mathbf{H}_0 之间的夹角增大, 说明电子吸收了来自旋转磁场 $\tilde{\mathbf{h}}$ 的势能, 这就发生了电子顺磁共振现象, 共振条件:

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

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 $\tilde{\mathbf{h}}$, 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：

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

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

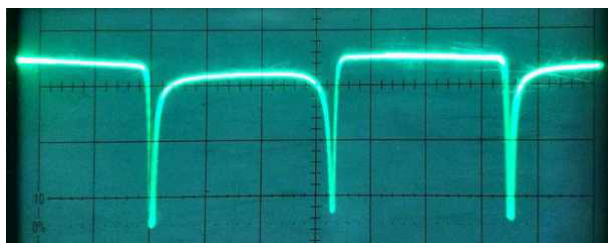


图 3: 示波器上的等间隔共振峰

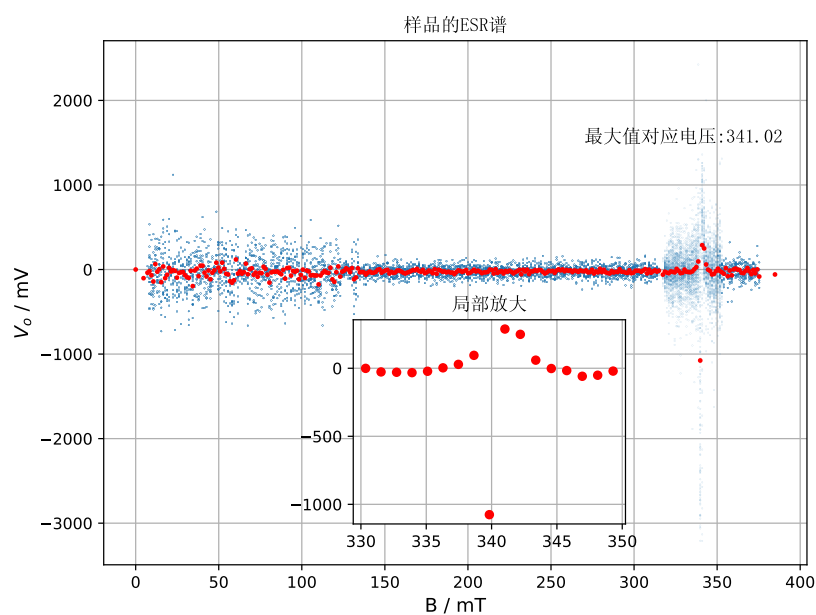


图 4: 样品的 ESR 谱

8 思考题

- 8.1 测 g 值时, 为什么要使共振场等间距? 怎样使信号等间距?
- 8.2 B_0 , \tilde{B} 如何产生? 作用是什么?
- 8.3 不加扫描电压能否观察到共振信号?
- 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?
- 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。

参考文献

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