

电子自旋

实验者：余钊焕 合作者：朱 可

(中山大学理工学院，物理学专业 2006 级，学号 06324043)

2009 年 4 月 29 日

【实验目的】

1. 了解电子自旋共振现象及其物理原理。
2. 学习用微波频段检测电子自旋共振的技术方法。
3. 测量 DPPH 中电子的朗德因子 g 和共振线宽。
4. 理解谐振腔中形成驻波的情况，调节样品腔长，测量不同的共振点，确定波导波长。

【实验原理】

1. 电子自旋共振

电子具有 $S = 1/2$ 的自旋量子数，并具有相应的自旋磁矩。原子的总磁矩由原子中原子核的磁矩及各个电子的轨道磁矩和自旋磁矩所决定。原子核磁矩比电子磁矩约小三个数量级，通常可以略去不计。

原子中电子的轨道角动量 \mathbf{P}_L 和自旋角动量 \mathbf{P}_S 分别产生轨道磁矩 $\boldsymbol{\mu}_L$ 和自旋磁矩 $\boldsymbol{\mu}_S$ ，它们的关系为

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{P}_L, \quad \boldsymbol{\mu}_S = -\frac{e}{m_e} \mathbf{P}_S, \quad (1)$$

其中 m_e 和 e 为电子质量和电荷，负号表示电子磁矩方向与角动量方向相反。由 \mathbf{P}_L 与 \mathbf{P}_S 合成的总角动量 \mathbf{P}_J 引起相应的电子总磁矩

$$\boldsymbol{\mu}_J = -g_J \frac{e}{2m_e} \mathbf{P}_J, \quad (2)$$

其中 g_J 为对应于 $\boldsymbol{\mu}_J$ 与 \mathbf{P}_J 的朗德因子，其大小与原子结构有关。

根据量子理论，对于轨道量子数 L 和自旋量子数 S 的电子，由于其轨道角动量和自旋角动量的相互作用 (L - S 耦合)，电子总角动量 \mathbf{P}_J 的量子数 $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ ，其朗德因子

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (3)$$

对于纯自旋运动 ($L = 0, J = S$) 的电子, 只有自旋磁矩, 则 $g_J = 2$; 对于纯轨道运动 ($S = 0, J = L$) 的电子, 只有轨道磁矩, 则 $g_J = 1$ 。若轨道磁矩和自旋磁矩两者均有贡献, 则 g_L 的取值在 1 与 2 之间。因此, 通过测量原子的朗德因子 g_L , 可以判断电子能态, 从而有助于了解原子结构。

若引入玻尔磁子 $\mu_B = e\hbar/2m_e$, 则式 (2) 可改写为

$$\boldsymbol{\mu}_J = -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{P}_J = \gamma \mathbf{P}_J, \quad (4)$$

其中 $\hbar = h/2\pi$ 为约化普朗克常数, 回磁比 γ 表示微观粒子的磁矩与角动量的比值。由上式可得到 γ 与 g_J 的关系。

在外磁场 \mathbf{B} 中, 原子的电子总角动量 $\boldsymbol{\mu}_J$ 所对应的原子总磁矩与磁场 \mathbf{B} 的相互作用能量

$$E = -\boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{B} = -\gamma m_J \hbar B = g_J m_J \mu_B B, \quad (5)$$

其中磁量子数 $m_J = J, J-1, \dots, -J$, 这意味着具有量子数 J 的精细结构中各能级在外磁场 \mathbf{B} 中将进一步分裂为 $(2J+1)$ 个塞曼能级, 两相邻能级之间的能量差

$$\Delta E = g_J \mu_B B. \quad (6)$$

若在垂直于产生塞曼分裂的外磁场 \mathbf{B} 的方向上施加一频率为 ν 的交变电磁场, 当 ν 和 \mathbf{B} 之间满足

$$h\nu = g_J \mu_B B \quad (7)$$

时, 原子中电子吸收能量 $h\nu$ 将从塞曼分裂的低能级跃迁到高能级, 即发生磁共振跃迁。显然, 塞曼能级间隔正比于外磁场 \mathbf{B} , 在通常实验环境中相邻塞曼能级间隔很小, 从而共振跃迁所吸收或发射的量子能量处于比光频小得多的射频或微波频段辐射量子 $h\nu$ 的能量范围。

在热平衡时, 粒子布居数服从玻尔兹曼统计规律, 处于能级 E_2 与 E_1 的粒子数 N_2 与 N_1 之比

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (8)$$

常温下 $E_2 - E_1 \ll kT$, 对于两个相邻的塞曼能级, 近似有

$$\frac{N_2}{N_1} = 1 - \frac{\Delta E}{kT} = 1 - \frac{g_J \mu_B B}{kT}, \quad (9)$$

其中 k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。显然, 由于 $\Delta E \ll kT$, 上式的数值接近于 1。尽管能级间粒子数差 $\Delta N = N_1 - N_2 = N_1 \Delta E / kT$ 很小, 还是提供了观测磁共振

信号的可能。由 $\Delta N \propto B/T$ 可知，磁场 B 越强，温度 T 越低，则布居数差越大，磁共振信号越强，说明微波频段比射频激发的磁共振信号更易于观测。

共振吸收将使高低能级上的粒子布居数趋于相等而离开平衡状态，由于自旋—晶格和自旋—自旋相互作用，经过一段时间后高能态粒子将返回低能态，能级上粒子分布又恢复到原来的平衡态，这个过程称为自旋弛豫过程，它所经历的时间称为弛豫时间。与两种相互作用的弛豫过程分别为自旋—晶格弛豫和自旋—自旋弛豫，它们都对电子自旋磁共振吸收信号产生影响。在共振吸收过程中，随着能级跃迁，粒子数分布趋于相等，共振吸收信号消失，粒子系统处于饱和状态，但弛豫过程将使受激离开平衡态的粒子通过能量交换回到平衡态，为下一次磁共振吸收做好准备。因此，周期性共振激发使从共振吸收到弛豫的过程重复出现，使我们可以观测到稳定的电子自旋磁共振信号。

自旋—晶格相互作用使自旋不能静止在某一个定态能级上，而是不停地跃迁在两个能态之间，这是一个动态平衡，电子停留在某一个能级上的寿命 $\Delta\tau$ 只能是有限值，根据海森堡不确定性关系 $\Delta E \cdot \Delta\tau \geq \hbar$ 可知，电子能级谱级具有一定宽度，说明满足式 (7) 的共振吸收谱线不是单色的，而是具有一定的谱线宽度。自旋—自旋相互作用意味着，任何一个自旋磁矩将受到周围其它自旋磁矩所形成的局域磁场的作用，从而真正的共振磁场是外磁场 B 与局域磁场的共同贡献。由于局域磁场具有一个分布，满足共振条件的外磁场 B 并非单一值，而是以符合式 (7) 的磁场为中心的一个小范围分布。

2. 实验样品

本实验所用的顺磁样品是一种含有自由基的有机物 DPPH，化学名称是二苯基苦酸基联氨，分子式为 $(C_6H_5)_2N-NC_6H_2(NO_2)_3$ ，如图 1 所示，中间氮原子 N 少一个共价键而存在一个未成对的“自由电子”（在图 1 中以点表示），构成稳定的有机自由基，实验中观测的就是这类电子的磁共振信号。

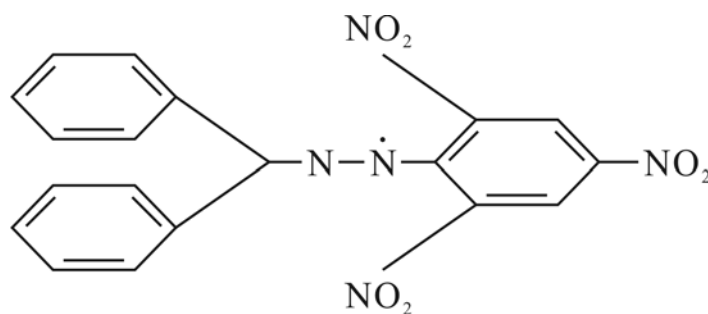


图 1 DPPH 的分子结构式

3. 微波及其传输

由于微波的波长短、频率高，它已经成为一种电磁辐射，不能用一般的金属导线进行传输。引导电磁波传播的空心金属管称为波导管，常见的波导管有矩形波导管和圆柱形波导管两种，在本实验中采用矩形波导管传输微波。由电磁场理论可知，在自由空间传播的电磁波是横波，称为 TEM 波。而理论分析表明，在波导中只能存在两种电磁波，横电波和横磁波。横电波，又称 TE 波，它的电场只有横向分量而磁场存在纵向分量；横磁波，又称 TM 波，它的磁场只有横向分量而电场存在纵向分量。在实际使用中，总是把波导设计成只能传输单一波型的器件，TE₁₀ 波是矩形波导中最简单和最常用的一种波型，也称为主波型。

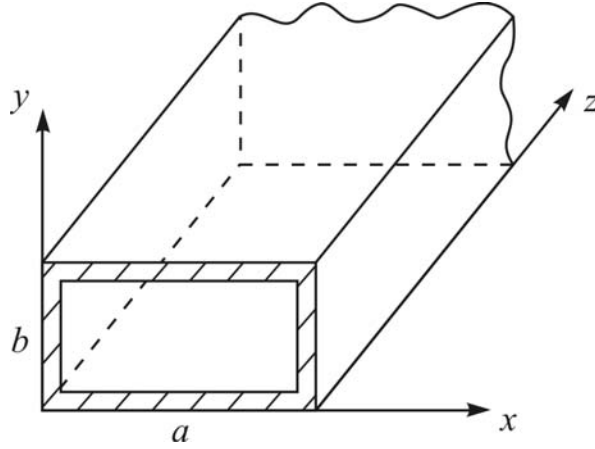


图 2 矩形波导管

截面为 $a \times b$ 的均匀无限长矩形波导如图 2 所示。设管壁为理想导体，管内充以介电常数为 ϵ ，磁导率为 μ 的介质，则沿 z 方向传播的 TE₁₀ 波的各分量为

$$E_y = E_0 \sin \frac{\pi x}{a} e^{i(\omega t - \beta z)}, \quad (10)$$

$$H_x = -\frac{\beta}{\omega \mu} E_0 \sin \frac{\pi x}{a} e^{i(\omega t - \beta z)}, \quad (11)$$

$$H_z = i \frac{\pi}{\omega \mu a} E_0 \cos \frac{\pi x}{a} e^{i(\omega t - \beta z)}, \quad (12)$$

$$E_x = E_z = H_y = 0, \quad (13)$$

其中 $\omega = \beta / \sqrt{\mu \epsilon}$ 为电磁波的角频率， $\beta = 2\pi / \lambda_g$ 称为相位常数，而

$$\lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - (\lambda / \lambda_c)^2}} \quad (14)$$

称为波导波长， $\lambda_c = 2a$ 为截止（或临界）波长， $\lambda = c / f$ 为电磁波在自由空间的

波长。

TE₁₀波具有下列性质。

1) 存在一个截止波长 λ_c ，只有波长 $\lambda < \lambda_c$ 时电磁波才能在波导管中传播。

2) 波长为 λ 的电磁波在波导中传播时，波长变为 $\lambda_g < \lambda$ 。

3) 电场矢量垂直于波导宽壁（只有 E_y ），沿 x 方向两边为零，中间最强，沿 y 方向是均匀的；磁场矢量在波导宽壁的平面内（只有 H_x 、 H_z ）。记号“TE₁₀”中“TE”表示电场只有横向分量，“1”表示场沿宽边方向有且只有一个最大值，“0”表示场沿窄边方向没有变化。（“TE_{mn}”表示场沿宽边和窄边分别有 m 和 n 个最大值）。

实际使用时，波导不是无限长的，它的终端一般接有负载，当入射电磁波没有被负载全部吸收时，波导中就存在反射波而与入射波叠加形成驻波。为此，我们引入反射系数 Γ 和驻波比 ρ 来描述这种状态：

$$\Gamma = \frac{E_r}{E_i} = |\Gamma| e^{i\varphi}, \quad (15)$$

$$\rho = \frac{|E_{\max}|}{|E_{\min}|}, \quad (16)$$

其中 E_r 、 E_i 分别是某横截面处的电场反射波和电场入射波， φ 是它们之间的相位差。 E_{\max} 和 E_{\min} 分别是波导中驻波电场的最大值和最小值。

ρ 和 Γ 的关系为

$$\rho = \frac{1+|\Gamma|}{1-|\Gamma|}. \quad (17)$$

当微波功率全部被负载吸收而没有反射时，此状态称为匹配状态，此时 $|\Gamma|=0$ ，

$\rho=1$ ，波导内是行波状态；当终端为理想导体时，形成全反射，则 $|\Gamma|=1$ ， $\rho=\infty$ ，

称为称为全驻波状态。当终端为任意负载时，有部分反射，此时为行驻波状态（混波状态）

【实验技术方法】

本实验进行微波频段的电子自旋磁共振观测，微波系统如图3所示。由微波传输部件把X波段体效应二极管信号源的微波功率馈给谐振腔内的样品，样品处于恒定磁场中，磁铁由50 Hz交流电对磁场提供扫描，当满足共振条件（7）时输出共振信号，信号由示波器直接检测。

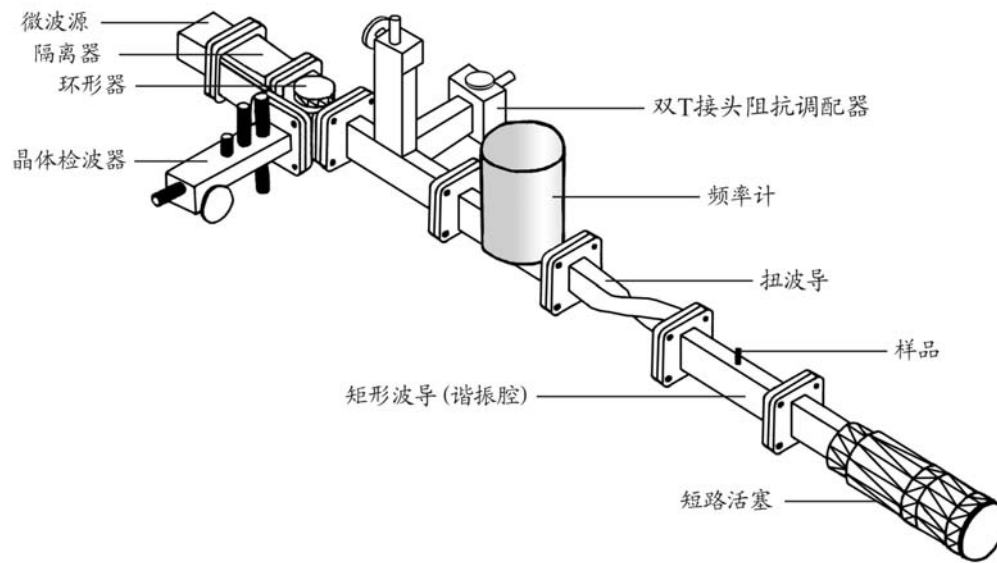


图 3 微波系统装配图

各个微波部件的原理、性能和使用方法如下。

1. 谐振腔 由矩形波导组成，包括谐振腔耦合膜片和可变短路调节器。
2. 微波源 由体效应管、变容二极管、谐振腔、调谐杆组成。
3. 隔离器 具有单向传输功能。
4. 环形器 具有定向传输功能。

5. 晶体检波器 用于检测微波信号，由前置的三个螺钉调配器、晶体管座和末端的短路活塞三部分组成。其核心部件是跨接于矩形波导宽壁中心线上的点接触微波二极管（也叫晶体管检波器），管轴沿 TE_{10} 波的最大电场方向，它将拾取到的微波信号整流（检波）。微波信号是连续波时，整流后被输出为直流。输出信号由与二极管相连的同轴线中心导体引出，接到相应的指示器上。测量时要反复调节波导终端短路活塞的位置以及输入前端三个螺钉的穿伸程度，使检波电流达到最大值，以获得较高的测量灵敏度。

6. 扭波导 改变波导中电磁波的偏振方向，对电磁波无衰减，且便于机械安装。

7. 短路活塞 是接在传输系统终端的单臂微波元件，它接在终端对入射微波功率几乎全部反射而不吸收，从而在传输系统中形成纯驻波。它是一个可移动的金属短路面矩形波导，也称为可变短路器，其短路面的位置可以通过螺旋来调节并直接读数。

8. 双 T 接头阻抗调配器 用来将它后面的微波部件调成匹配状态，即是使得微波能够完全进入而一点也不会反射回来。它由双 T 接头构成，在接头的 H 臂和 E 臂内各接有可以活动的短路活塞，改变其在臂中的位置便可以使得系统

匹配。

9. 频率计 本实验采用“吸收式”谐振频率计，它包含一个装有调谐柱塞的圆柱形空腔，腔外有 GHz 单位的数字读出器，空腔通过隙孔耦合到同一段直波导管上，腔体通过耦合元件与待测微波信号的传输波导相连接，形成波导的分支。当频率计的腔体失谐时，腔里的电磁场极为微弱，此时它不吸收微波功率，也基本上不影响波在微波导中的传播，响应的系统终端输出端的信号检测器上所指示的是一个恒定大小的信号输出。测量频率时，调节频率计上的调谐机构，将腔体调节至谐振，此时波导中的电磁场就有部分功率进入腔内，使得到达终端信号检测器的微波功率明显减少，只要读出对应系统输出最小时调谐机构上的读数，就得到所测量的微波频率。

整个微波电子自旋磁共振实验装置如图 4 所示。

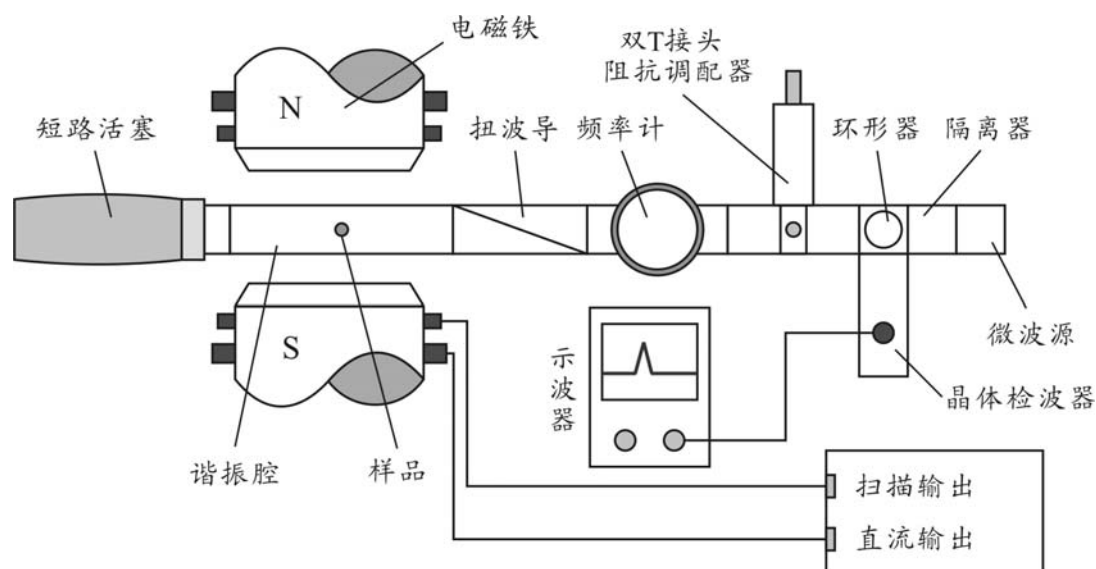


图 4 微波电子自旋磁共振实验装置图

【实验内容】

1. 确认实验系统连接正确，了解和熟悉实验装置各部件的使用和调节。
2. 将 DPPH 样品插在直波上的小孔中，调节样品处于磁场的中心位置。
3. 开启微波实验装置和示波器电源，检波输出和扫场分压信号分别接示波器的 CH2 和 CH1，置扫场分压信号通道于 AC 档。
4. 置检波输出通道于 DC 档，调节检波器中的旋钮，使信号输出最大。
5. 调节短路活塞，使直流信号输出最小。
6. 置检波输出通道于 AC 档，调节适当的扫场强度，缓慢改变电磁铁的励磁电流，搜索 ESR 信号。当磁场满足共振条件（7）时，可观察到共振信号。
7. 小范围地调节短路活塞与检波器，进一步确认样品在磁场的中心位置，使

样号幅值最大且形状对称，此时样品处于最佳状态。

8. 测量磁共振对应的微波频率和磁场（使用高斯计），由式（7）求得朗德因子 g_J 。

9. 调节短路活塞，使谐振腔的长度等于半个波导波长的整数倍（ $l = n\lambda_g / 2$ ），谐振腔谐振，可以观测到稳定的共振信号，微波段电子自旋共振实验系统可以找出三个谐振点位置 L_1 , L_2 , L_3 ，按照公式

$$\frac{\bar{\lambda}_g}{2} = \frac{1}{2} \left[(L_3 - L_2) + \frac{1}{2}(L_3 - L_1) \right] \quad (18)$$

计算波导波长 λ_g 。

【测量数据和数据处理】

1. 磁场与励磁电源电压的关系

调节励磁电压 U ，记录磁场中心的磁感应强度 B 的变化，测得表 1。

表 1 磁感应强度 B 与励磁电压 U 的关系

| | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| U / V | 0.40 | 0.60 | 0.80 | 1.00 | 1.20 | 1.40 | 1.60 | 1.80 | 2.00 | 2.20 | 2.40 | 2.60 |
| B / Gs | 3239 | 3248 | 3254 | 3263 | 3270 | 3278 | 3287 | 3296 | 3305 | 3313 | 3320 | 3327 |
| U / V | 2.80 | 3.00 | 3.20 | 3.40 | 3.60 | 3.80 | 4.00 | 4.20 | 4.40 | 4.60 | 4.80 | 5.00 |
| B / Gs | 3334 | 3341 | 3347 | 3354 | 3360 | 3366 | 3373 | 3380 | 3386 | 3392 | 3398 | 3404 |

以上表数据作图，并作线性拟合，如图 5 所示

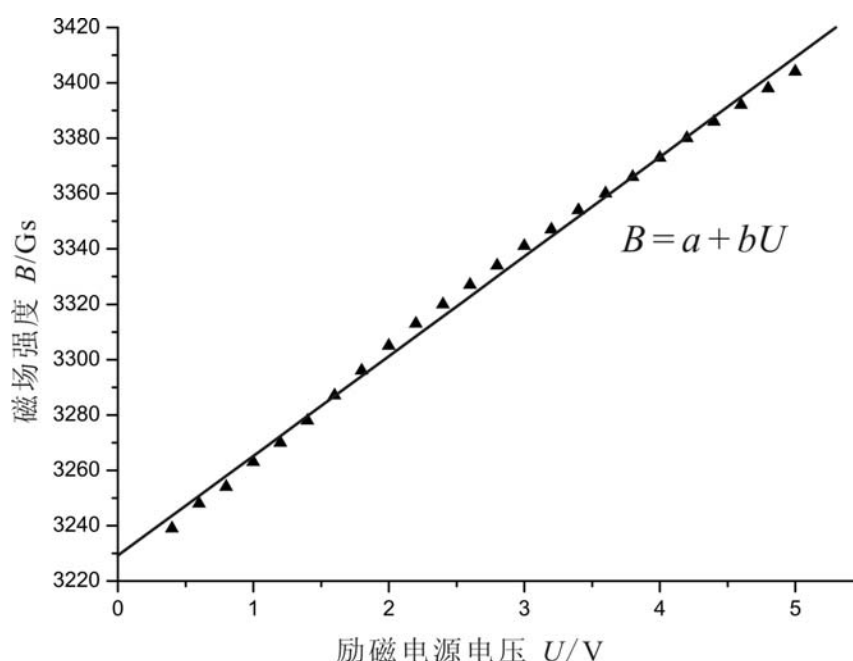


图 5 磁感应强度 B 与励磁电源电压 U 之间关系曲线

线性拟合的情况如下：

Linear Regression for Data1_B:

$$B = a + b * U$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|------------|------------|
| a | 3229.19377 | 1.45509 |
| b | 36.02391 | 0.47955 |
| R | SD | N P |
| 0.99806 | 3.2525 | 24 <0.0001 |

亦即拟合得到

$$B = (3229.2 \pm 1.4) + (36.02 \pm 0.48)U, \quad (18)$$

其中励磁电压 U 的单位为 V，磁感应强度的单位为 Gs。

2. DPPH 样品朗德因子 g 的测量

示波器的 CH2 设置于 5 mV 档，扫描时间为 5 ms。当励磁电压 $U = 2.50$ V，短路活塞置于 $L_1 = 4.928$ mm 时，通过示波器观察到磁共振信号，如下图所示。

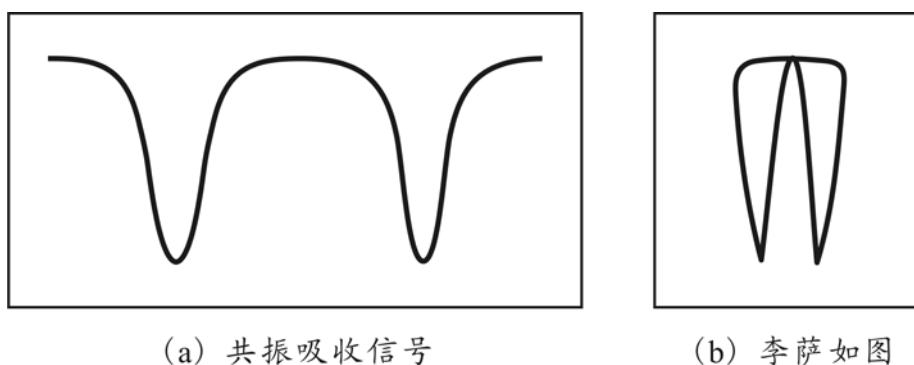


图 6 从示波器观察到的电子自旋磁共振信号

用频率计测得微波频率 $\nu = 9.387$ GHz。将 $U = 2.50$ V 代入式 (18)，得到 DPPH 样品处的磁感应强度

$$B = (3419.2 \pm 2.6) \text{ Gs} = (0.34192 \pm 0.00026) \text{ T}.$$

将式 (7) 改写为

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B}, \quad (19)$$

取玻尔磁子 $\mu_B = 5.78838263 \times 10^{-11} \text{ MeV/T}$, 电子电荷 $e = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{ C}$, 普朗克常数 $h = 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 4.1356692 \times 10^{-21} \text{ MeV/T}$, 将测得的 B 和 ν 代入式 (19), 计算得出

$$g = 1.9615 \pm 0.0015$$

与 DPPH 样品的 g 因子理论值 2.0036 比较接近。

3. 测量波导波长

测得微波系统三个谐振点的位置为

$$L_1 = 4.928 \text{ mm}, L_2 = 27.229 \text{ mm}, L_3 = 49.547 \text{ mm},$$

代入式 (18), 计算得到波导波长

$$\bar{\lambda}_g = 44.628 \text{ mm}。$$

【思考题】

1. 本实验中谐振腔的作用是什么? 腔长和微波频率的关系是什么?

答: 谐振腔的作用是使微波在腔内形成稳定的驻波, 从而使位于谐振腔中央位置的样品受到稳定的较强的交变磁场的作用。波导中电磁波的截止波长 $\lambda_c = 2a$, 由谐振腔的宽度 a 决定, 而谐振腔中的波长由式 $\lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - (\lambda/\lambda_c)^2}}$ 决定,

因此谐振腔中的微波频率 $f_g = \frac{1}{\lambda_g \sqrt{\mu\epsilon}} = \frac{\sqrt{1 - (\lambda/2a)^2}}{\lambda \sqrt{\mu\epsilon}}$, 由腔的宽度 a 、腔内填充介质的介电常数 ϵ 和磁导率 μ 决定。当腔内只有空气时, 可近似地认为

$$\frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} = c, \quad c \text{ 为真空中光速, 从而 } f_g = \frac{\sqrt{1 - (\lambda/2a)^2}}{\lambda} c。$$

2. 样品应位于什么位置? 为什么?

答: 样品应位于磁场的中央位置, 这样所受的磁感应强度最大, 共振吸收信号比较明显。

3. 扫场电压的作用是什么?

答: 扫场电压为电磁铁提供一个交流扫场电流, 也为示波器 CH1 提供一个交流信号来作为同步触发信号, 使得我们能够在 CH2 观察到稳定的共振吸收信号。