## 1. 电子自旋共振

EPR/ESR可以粉成连续波(continuous wave,CW)实验和脉冲(pulse)实验来讨论。但是无论 是连续波还是脉冲,做EPR实验和INMR一样,都需要一个大磁铁,其实施加一个外部磁场的目的就 是要制造这不同的能级,然后接下来的事情就和所有吸收光谱<sup>1</sup>是一个道理。

泡利不相容定律告诉我们,两个在同意轨道内的电子必然是有两个不同的自旋,也就是说如果两个电子占据了同一轨道,它们的自旋 $^{0}$ 必定是一上一下,所以整个系统的磁矩( $\mu$ )就是0。



如果有一个分子系统内有非成对电子(unpaired electron/paramagnetic electron),这个系统 就有了非零磁矩。可是这些非成对电子的磁矩在常温和无外部强磁场的条件下是随机分布的,基本可以理解成下图状态。

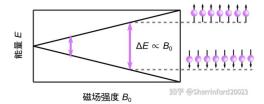


然而当我们把这个观测系统放入一个磁场内,那么这些磁矩就只具有两个可观测的方向:一个顺着磁场的方向,一个和磁场方向完全相反。这个现象叫做塞曼效应 $^{f Q}$ (Zeeman effect),即这个两个能级的能量差与磁场强度成正比。

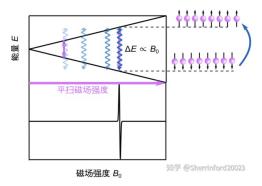


有了两个能级,接下来的套路就和所有吸收光谱差不多了。

由于电子自选和磁矩的方向是相反的,也就是说顺着磁场方向的下排电子处于一个相对较低的能级 (基态),逆着磁场方向的上排电子处于一个相对较高的能级(激发态<sup>4</sup>)。此时的电子分布是符 合波兹曼分布,也就是说在非高温条件下,处在较低能级的电子总是要比处在较高能级的电子多。



随着磁场强度的增加,两个能级之间的能量差也同比增加。在连续波EPR实验里,微波的辐射能量一般是固定的,所以信号的强度完全取决于磁场强度<sup>Q</sup>,也就是说只有当两个能级的能量差和微波强度一样时才能观测到电子跃迁<sup>Q</sup>,即共振现象(resonance)。



上圈的下半部分就是一张比较典型意义上的EPR光谱。其实连续波EPR的实质就是吸收光谱,然而因为信号太弱,所以一般会用锁相放大器<sup>Q</sup>来增强型号,所以观测到的信号就变成了导数线形了。

摸鱼更新一把.....

这一段是是仓促之下劈里啪啦打出来的,讲得太混乱的地方欢迎留言指正!

连续波EPR用途也很广,材料方向的characterization用的比较多,但是近几年来由于量子科技比较 火,脉冲EPR也跟着火了起来。其实脉冲EPR跟NMR差不多,但是由于NMR的脉冲时长通常在微秒 范围,EPR的脉冲时长在映秒范围,所以对于电子元件的要求比较高,起步也比较晚。这一段随意 地写一下脉冲EPR、下面很多内容都是从敷材里第二本的一章(Pulse EPR)翻译过来的,有语言雷 同的部分明显就是我抄来的……

来源: https://www.zhihu.com/question/20888780

电子自旋共振和铁磁共振的区别:前者共振来自于不同自旋电子的能级差,后者共振来自于磁矩的拉莫尔进动。