

## 实验 3 电子自旋共振和铁磁共振

电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)是处于恒定磁场中的电子磁矩在交变磁场作用下发生的一种磁能级间的共振跃迁现象。ESR 技术是一种重要的近代物理实验技术。通过对电子自旋共振波谱的研究,可以得到有关分子、原子或离子中未成对电子的状态及其周围环境方面的信息,从而得到有关的物理结构和化学键方面的知识。通过本实验,学生应重点理解电子自旋共振的原理,掌握电子自旋共振的实验方法,了解微波磁共振和微波元件的基础知识,学会测量顺磁材料和铁磁材料中电子的  $g$  因子和共振线宽。

### 实验 3.1 电子自旋共振

#### 【思考题】

1. 电子自旋共振与谐振腔耦合谐振的本质区别是什么? 在实验中它们有什么关系? 电子自旋共振的本质是什么?
2. 频率计和反射式谐振腔的原理和作用是什么? 如何判断是否谐振?
3. 谐振腔谐振时腔内微波电磁场分布如何? 选择好微波频率后,样品在谐振腔中应放在什么位置? 为什么?
4. 发生电子自旋共振的磁场有一个范围,观察磁场范围的大小。既然在一定的磁场范围内都可以发生共振,如何比较准确地测量共振磁场? 分析其原因。

#### 【引言】

电子自旋共振(electron spin resonance, ESR),也称电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance),是 1945 年由苏联物理学家扎伏伊斯基首先观测到的。他将样品  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  放置于 4.76 mT 的外磁场中,用频率为 133 MHz 的交变电磁波照射样品,检测到电磁波被共振吸收的信号。其后的实验结果显示高频率、强磁场的条件更有利于检测到 ESR 信号。1946 年,美国哈佛(Harvard)大学的柏塞尔(E. M. Purcell)等和斯坦福(Stanford)大学的布洛赫(F. Bloch)等各自独立地在自己的实验室里观测到了核磁共振(NMR)现象。1952 年,美国化学物理杂志首次报道了有机自由基的 ESR 波谱。从此,磁共振作为一种崭新的实验技术和研究手段,引起了化学家、生物学家以及医学家的广泛关注。20 世纪 50 年代,商品化磁共振波谱仪问世,目前则向自动化、多功能和综合性方向发展。

电子自旋共振谱仪是利用具有未成对电子的物质在静磁场作用下对电磁波的共振吸收的原理研制而成的。只有分子中含有未成对电子的物质才可能是 ESR 研究的对象,如自由

基、三重态分子、双基或多基、过渡族金属离子、稀土金属离子以及固体中某些晶格缺陷等。ESR 已成为对物质微观结构及运动状态进行分析和探索的一种现代实验技术,也是探测物质中未耦合电子以及它们与周围原子相互作用的非常重要的方法,具有很高的灵敏度和分辨率,并且具有不破坏样品结构的优点,目前广泛应用于化学、物理、生物和医学等诸多方面。

通过本实验,学生应重点理解电子自旋共振的原理,掌握电子自旋共振的实验方法,了解微波磁共振和微波元件的基础知识,观察共振吸收信号和色散信号,测量顺磁材料中电子的  $g$  因子和共振线宽。

## 【实验原理】

### 1. 电子自旋共振的基本原理

原子的磁性来源于原子磁矩,由于原子核的磁矩很小,可以略去不计,所以原子的总磁矩由原子中各电子的轨道磁矩和自旋磁矩所决定。原子的总磁矩  $\mu_J$  与总角动量  $P_J$  之间满足如下关系:

$$\mu_J = -g \frac{\mu_B}{\hbar} P_J = -\gamma P_J \quad (3.1)$$

式中,负号表示磁矩与角动量方向相反;  $\mu_B$  为玻尔磁子(Bohr magneton),是度量磁矩的基本单位;  $\hbar$  为约化普朗克常量;  $\gamma$  为回磁比,其满足如下关系:

$$\gamma = g \frac{\mu_B}{\hbar} \quad (3.2)$$

按照量子理论,电子  $L$ - $S$  耦合的朗德因子为

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.3)$$

由此可见,对于单纯自旋运动( $L=0, J=S$ ),  $g=2$ ; 对于单纯轨道运动( $S=0, J=L$ ),  $g=1$ ; 若自旋和轨道磁矩两者都有贡献,则  $g$  的值介于 1 与 2 之间。因此,测定  $g$  的数值便可判断自旋和轨道对电子运动的影响,从而有助于了解原子的结构。

具有未成对电子的物质置于静磁场  $B$  中时,由于电子自旋磁矩与外加磁场的相互作用导致电子基态塞曼能级分裂。电子磁矩与磁场的相互作用能为

$$E = -\mu_J \cdot B \quad (3.4)$$

沿外磁场方向的相互作用能为

$$E = -\gamma m \hbar B = -mg\mu_B B \quad (3.5)$$

其中,  $m=j, j-1, \dots, -j$ 。在外磁场中,不成对电子的能级会分裂成  $2j+1$  个子能级。不同磁量子数  $m$  所对应的状态上的电子具有不同的能量,各磁能级是等距分裂的,两相邻磁能级之间的能量差为

$$\Delta E = \gamma \hbar B \quad (3.6)$$

能级差  $\Delta E$  随外磁场的逐渐加大而增大。当外磁场  $B$  从零逐渐加大时,电子的自旋能级从简并逐渐分裂成两个能级  $E_1$  和  $E_2$ , 如图 3.1 所示。按照玻耳兹曼统计分布原理(见式(3.9)),多数电子将占据低能级。

如果在垂直于恒定磁场  $\mathbf{B}$  的方向上加一个角频率为  $\omega$  的交变电磁场  $\mathbf{B}'$ , 且交变电磁场的能量  $\hbar\omega$  正好等于电子的两个相邻磁能级之间的能量差, 即

$$\hbar\omega = \Delta E = \gamma \hbar B \quad (3.7)$$

$$\omega = \gamma B = g \frac{e}{2m} B \quad (3.8)$$

此时处于低能级上的电子就会吸收交变电磁场的能量跃迁到相邻的高能级, 这就是所谓的磁偶极共振跃迁, 也叫共振吸收。从上述分析可知, 这种共振跃迁现象只能发生在原子的固有磁矩不为零的顺磁材料中, 因此称为电子顺磁共振。

在顺磁物质中, 由于电子受到原子外部电荷的作用, 使电子轨道平面发生进动, 电子的轨道角动量量子数  $L$  的平均值为 0, 在作一级近似时, 可以认为电子轨道角动量近似为零, 因此顺磁物质中的磁矩主要是电子自旋磁矩的贡献, 故电子顺磁共振又称为电子自旋共振。

塞曼能级间的跃迁包含着电子磁矩取向的变化, 只有受到电磁辐射使其产生重新取向才能导致跃迁。如果电磁辐射偏振磁场的取向平行于外加的直流磁场, 由式 (3.7) 可知, 辐射效应将促使塞曼能级的能量值发生微小变化, 不可能发生跃迁。只有电磁辐射偏振磁场的方向有垂直于直流磁场的分量时, 才有可能改变电子的磁矩方向而发生跃迁 (参考式 (3.10))。这个要求在微波频率范围内是不难做到的。

对于一个由大量不成对电子组成的顺磁样品, 当它与周围环境达到热平衡时, 每个电子虽然有磁矩, 但由于热运动, 各磁矩取向是混乱的, 对外的合磁矩为零。当样品处于恒定外磁场中时, 两种不同自旋的电子产生能级分裂, 当达到平衡时, 在上下两能级上的粒子数服从玻耳兹曼 (Boltzmann) 分布, 即

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{kT}\right) \quad (3.9)$$

若  $E_2 > E_1$ , 则  $N_1 > N_2$ , 处于低能级上的粒子数略大于高能级上的粒子数。正是这一粒子数差提供了微弱的共振信号。当产生共振吸收时, 低能级的粒子向高能级跃迁的速度是光子运动的速度, 在极短时间内两能级的粒子数之差就会趋于零, 如果没有其他的相互作用, 此后就不产生微波能量的净吸收, 即不呈现 ESR 信号。实际上, 实验上所观察到的 ESR 信号并非瞬态的, 而是稳态的。这说明自旋体系受微波场辐射时, 不仅发生受激跃迁, 同时还有其他的相互作用存在, 使其从不平衡恢复至平衡态, 这样才有可能保持稳态的 ESR 信号。自旋体系受外界电磁波扰动后由不平衡恢复到平衡态的过程称为弛豫过程。由于恢复平衡通常是一指数过程, 因此用弛豫时间表征共振吸收后自旋体系返回基态所需的特征时间, 即恢复平衡的速率。

当满足磁共振条件时, 低能级上的粒子吸收交变磁场的能量向高能级跃迁, 而部分处在高能级的粒子则通过“自旋-晶格”相互作用 (弛豫) 把能量释放给晶格回到低能级, 使得两能级上的粒子布居数又满足玻耳兹曼分布。“晶格”则为了使体系能量达到平衡, 又把能量以热的形式释放给环境。体系的能量沿着上述机制迁徙, 共振吸收就能持续进行下去, 在实验中就可以观察到稳态的磁共振波谱了。

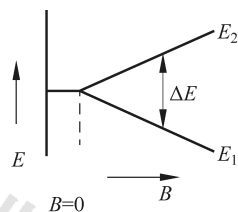


图 3.1  $S=1/2$  的自旋体系的能级随外磁场强度的变化

## 2. 布洛赫方程和弛豫过程

顺磁共振条件(3.8)同普朗克常数 $\hbar$ 无关,意味着可以用经典理论描述顺磁共振现象。这就是布洛赫的处理方法,不用个别离子的能级描述共振过程,而用样品的磁化强度 $\mathbf{M}$ 来描述。设 $\mathbf{J}$ 是样品的角动量密度,按照经典的运动方程

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \mathbf{M} \times \mathbf{B}' \quad (3.10)$$

对宏观自旋体系,不计自旋与晶格的相互作用,则 $\mathbf{M} = \gamma\mathbf{J}$ 。若在垂直于体系 $\mathbf{M}$ 的方向加一交变磁场 $\mathbf{B}'$ ,则磁化强度 $\mathbf{M}$ 的运动方程为

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B}' \quad (3.11)$$

在没有外磁场时,顺磁晶体中的本征磁矩是杂乱分布的,磁化强度等于零。设在 $z$ 方向施加静磁感应场 $\mathbf{B}$ ,本征磁矩则朝外磁场方向旋转,经过 $T_1$ 秒之后基本达到平衡的磁化强度 $\mathbf{M}$ 。磁矩体系势能变成 $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$ ,这些能量在 $T_1$ 秒内交给环境(晶格),因此磁化强度变化的过程可写成:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M - M_z}{T_1} \quad (3.12)$$

或

$$M_z(t) = M(1 - e^{-t/T_1}) \quad (3.13)$$

式中, $T_1$ 为纵向弛豫时间。平衡的磁化强度依赖于外磁场的大小和晶格的温度。晶格离子的热运动,在电子的位置上产生磁场涨落,它阻碍电子自旋顺利地跟随外磁场运动,因此在磁化过程中,自旋体系通过自旋-晶格的相互作用把能量交给晶格,自旋体系的有序程度增加了。所以,纵向弛豫时间 $T_1$ 又称为自旋-晶格弛豫时间。

在晶体中本征磁矩绕静磁场进动,在垂直磁场的平面上有旋转的横向磁矩,因而晶体中具有横向磁化强度分量 $M_x$ 和 $M_y$ 。相邻离子的本征磁矩之间有磁相互作用,导致每个离子的横向磁矩不可能以相同的位相旋转。也就是说,它们的位相是杂乱无章的。这是自旋体系内部的相互作用,它阻碍横向磁矩分量随横向交变磁场的运动,所以横向磁化强度分量 $M_x$ 和 $M_y$ 的运动也有弛豫过程。以 $T_2$ 表示横向弛豫时间,其来源是离子本征磁矩或自旋磁矩之间产生的磁场涨落,因此 $T_2$ 又称为自旋-自旋弛豫时间。

1946年,布洛赫考虑到外部磁场和弛豫两者独立对单位体积内磁化强度 $\mathbf{M}$ 的影响,导出著名的描述磁化强度运动的布洛赫方程,其分量形式为

$$\frac{dM_x}{dt} = -\gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}')_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (3.14)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}')_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (3.15)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}')_z - \frac{M_z - M_z^0}{T_1} \quad (3.16)$$

如果在 $z$ 方向加上静磁场 $\mathbf{B}$ ,则磁化强度在 $z$ 方向(纵向)的分量 $M_z(t)$ 达到热平衡时,将趋于 $M_z^0$ ,而横向分量 $M_x$ 和 $M_y$ 应趋于零。 $T_1$ 和 $T_2$ 分别代表磁化强度的纵向分量

$M_z$  和横向分量  $M_x$ 、 $M_y$  达到热平衡所需的弛豫时间,即纵向弛豫时间和横向弛豫时间。纵向弛豫起因于自旋体系与它所依附的晶格之间以非辐射形式交换能量,与体系的温度密切相关。横向弛豫则是由于自旋体系内部自旋-自旋之间交换能量,与自旋浓度密切相关。

自旋体系内的弛豫机制影响共振时谱线的线宽、线型和饱和。根据共振条件,电子自旋共振谱线应是一条无限窄的谱线,由于存在弛豫过程,实际测得的谱线总有一定的宽度和形状(线型)。典型的线型主要由两种:洛伦兹(Lorentz)型和高斯(Gauss)型。导致谱线展宽的因素有弛豫展宽(固有展宽)、饱和展宽和仪器展宽等。其中弛豫展宽有自旋-晶格弛豫展宽和自旋-自旋弛豫展宽两种。弛豫相互作用越强,相应的弛豫时间越短,弛豫展宽也越严重。

### 3. 微波在矩形波导管中的传输

在微波波段,随着工作频率的升高,导线的趋肤效应和辐射效应增大,使得普通的双导线不能完全传输微波能量,而必须改用微波传输线。常用的微波传输线有平行双线、同轴线、带状线、微带线、金属波导管及介质波导管等多种形式的传输线,本实验用的是矩形波导管,波导管是指能够引导电磁波沿一定方向传输能量的传输线。

根据电磁场的普遍规律——麦克斯韦方程组或由它导出的波动方程以及具体波导的边界条件,可以严格求解出只有两大类波能够在矩形波导中传播:①横电波又称为磁波,简称为 TE 波或  $H$  波,磁场可以有纵向和横向的分量,但电场只有横向分量;②横磁波又称为电波,简称为 TM 波或  $E$  波,电场可以有纵向和横向的分量,但磁场只有横向分量。在实际应用中,一般让波导中存在一种波型,而且只传输一种波型,我们实验用的  $TE_{10}$  波就是矩形波导中常用的一种波型。

#### (1) $TE_{10}$ 型波

在一个均匀、无限长和无耗的矩形波导中,从电磁场基本方程组出发,可以解得沿  $z$  方向传播的  $TE_{10}$  型波的各个场分量为

$$\begin{cases} H_x = i \frac{\beta a}{\pi} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) e^{i(\omega t - \beta z)} \\ H_y = 0 \\ H_z = \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) e^{i(\omega t - \beta z)} \\ E_x = 0 \\ E_y = -i \frac{\omega \mu_0 a}{\pi} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) e^{i(\omega t - \beta z)} \\ E_z = 0 \end{cases} \quad (3.17)$$

其中,  $\omega$  为电磁波的角频率,  $\omega = 2\pi f$ ;  $f$  为微波频率;  $a$  为波导截面宽边的长度;  $\beta$  为微波沿传输方向的相位常数,  $\beta = 2\pi/\lambda_g$ ;  $\lambda_g$  为波导波长,  $\lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2}}$ 。矩形波导中  $TE_{10}$  型

行波的电磁场结构如图 3.2 所示。

图 3.2 和式(3.17)均表明,  $TE_{10}$  波具有如下特点:

① 存在一个临界波长  $\lambda_c = 2a$ , 只有波长  $\lambda < \lambda_c$  的电磁波才能在波导管中传播;



- ② 波导波长  $\lambda_g$  大于自由空间波长  $\lambda$ ;
- ③ 电场只存在横向分量,电力线从一导体壁出发,终止在另一导体壁上,并且始终平行于波导的窄边;
- ④ 磁场既有横向分量,也有纵向分量,磁力线环绕电力线;
- ⑤ 电磁场在波导的纵方向( $z$ )上形成行波;在  $z$  方向上,  $E_y$  和  $H_x$  的分布规律相同,也就是说  $E_y$  最大处  $H_x$  也最大,  $E_y$  为零处  $H_x$  也为零,场的这种结构是行波的特点。

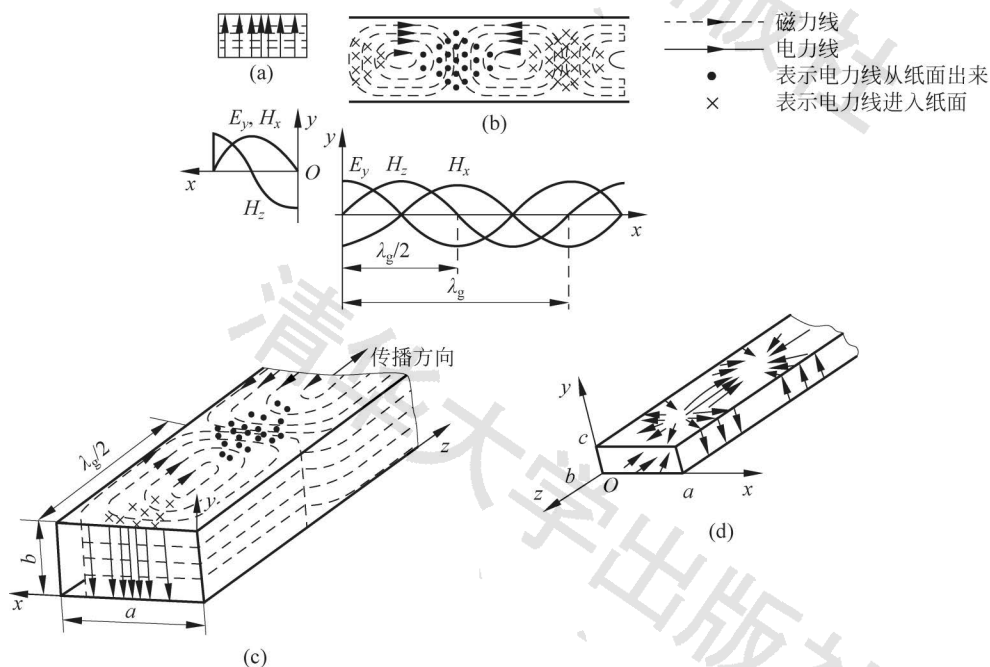


图 3.2  $TE_{10}$  波的电磁场结构及波导壁电流分布

(a)  $xy$  面电场; (b)  $xz$  面电磁场; (c) 波导内电磁场; (d) 波导壁电流分布

## (2) 谐振腔中电磁场分布

当波导的终端负载匹配时,波导管内横向电场和横向磁场沿纵向的传输是同时达到最大值的。但是在谐振腔中的电磁场由于形成驻波,使横向电场的最大值与横向磁场的最大值沿纵向相隔  $\lambda_g/4$ ,其中  $\lambda_g$  为波导波长,电场与磁场有  $90^\circ$  的相位差,即当电场最大时磁场最小,反之亦然。由于横向电场和横向磁场有  $90^\circ$  的相位差,其坡印廷矢量(能量流速矢量)为零,因此没有净能量流,只是储存或损耗在腔内。

## 【实验仪器】

本实验采用的电子顺磁共振实验仪器包括微波源与微波传输部分、谐振腔与耦合系统、电磁铁系统以及检测系统。其实验装置示意图如图 3.3 所示。下面对仪器各部分分别进行介绍。

微波源提供所需微波信号,微波由体效应振荡管产生。微波频率范围在  $8.6 \sim 9.6$  GHz 内可调,工作方式有等幅、方波、外调制等,做共振实验时选择等幅模式。

把微波耦合到谐振腔中的样品上,需要由隔离器、衰减器和环形器三个微波器件通过波导管连接组成一个耦合系统。微波从耦合系统进入到谐振腔必须经过一个“耦合孔”,耦合

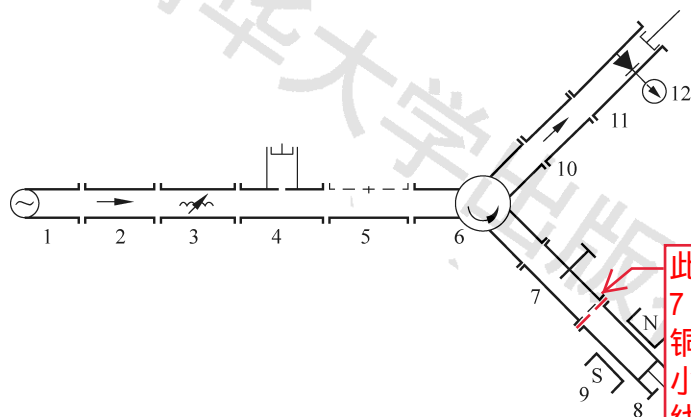


图 3.3 电子自旋共振实验装置图

1—微波源；2—隔离器；3—衰减器；4—频率计；5—测量线；6—环形器；7—单程线；8—样品腔；9—电磁铁；10—隔离器；11—晶体检波器；12—微安表和示波器。

此处虚线画得不对，在7,8元件之间有一个薄铜片，铜片中心有一个小孔。所以只能两条短线中间留一空白，表示小孔，且小孔位置在中点，改成如图中红线所示。。现在标的虚线意思变了。

孔的尺寸大小与腔的频率及灵敏度有直接的关系。

(1) 波导管：本实验所使用的波导管型号为 BJ-100，其内腔尺寸为  $a = (22.86 \pm 0.07) \text{ mm}$ ,  $b = (10.16 \pm 0.07) \text{ mm}$ 。其主模频率范围为  $(8.20 \sim 12.50) \text{ GHz}$ ，截止频率为  $6.557 \text{ GHz}$ 。

(2) 隔离器：如图 3.4 所示，位于磁场中的某些铁氧体材料对于来自不同方向的电磁波有着不同的吸收，经过适当调节，可使其对微波具有单方向传播的特性。隔离器常用于振荡器与负载之间，起隔离和单向传输作用。

(3) 衰减器：如图 3.5 所示，把一片能吸收微波能量的介质片垂直于矩形波导的宽边，纵向插入波导管即成，用以部分衰减传输功率，沿着宽边移动吸收片可改变衰减量的大小。衰减器起调节系统中微波功率以及去耦合的作用。

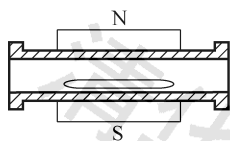


图 3.4 隔离器结构示意图

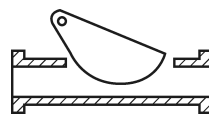


图 3.5 衰减器结构示意图

(4) 谐振式频率计：如图 3.6 所示，微波的频率用直读频率计测量。电磁波通过耦合孔从波导进入频率计的空腔中，当频率计的腔体失谐时，腔里的电磁场极为微弱，此时，它基本上不影响波导中波的输出。当电磁波的频率满足空腔的谐振条件时，被吸收的能量最大，相应地，通过的电磁波信号强度将减弱，输出幅度将明显减小，从外壳表面上标尺可直接读出输入微波的频率。

(5) 环行器：如图 3.7 所示，它是使微波能量按一定顺序传输的铁氧体器件。主要结构为波导 Y 形接头，在接头中心放一铁氧体圆柱（或三角形铁氧体块），在接头外面有“U”形永磁铁，它提供恒定磁场  $H_0$ 。当能量从①端口输入时，只能从②端口输出，③端口隔离，同样，当能量从②端口输入时只有③端口输出，①端口无输出，以此类推即得能量传输方向为

①→②→③→①的单向环行。

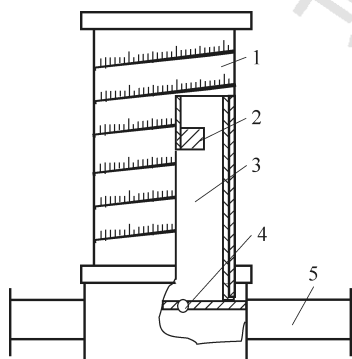


图 3.6 谐振式频率计结构原理图

1—螺旋测微机构；2—可调短路活塞；  
3—圆柱谐振腔；4—耦合孔；5—矩形波导

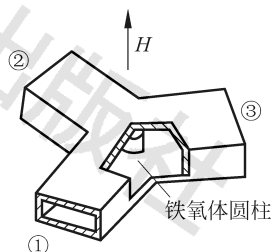


图 3.7 Y形环行器

(6) 单螺调配器：如图 3.8 所示，将一个穿伸度可以调节的螺钉插入矩形波导中，并沿着矩形波导宽壁中心的无辐射缝作纵向移动，通过探针的位置调节负载与测量线的匹配。调匹配过程的实质，就是使调配器产生一个反射波，其幅度和失配元件产生的反射波幅度相等而相位相反，从而抵消失配元件在系统中引起的反射而达到匹配。

(7) 反射式谐振腔：谐振腔是电子自旋共振实验装置的“心脏”，被检测的样品就放置在谐振腔中。本实验谐振腔采用可调矩形反射腔，如图 3.9 所示，它既为样品提供线偏振磁场，同时又将样品吸收偏振磁场能量的信息传递出去。为了调谐，谐振腔的末端是可移动的活塞，调节其位置，可以改变谐振腔的长度从而使谐振腔在给定的微波频率下谐振。为了保证样品在任意给定的微波频率下都可处于微波磁场最强处，在谐振腔宽边正中央开了一条窄槽，这样通过机械传动装置可以改变样品的位置以满足实验的需要。样品在谐振腔中的位置可以从窄边上的刻度直接读出。另外该图还给出了矩形谐振腔谐振时微波磁力线的分布情况。谐振腔发生谐振时，腔长必须是半个波导波长的整数倍。

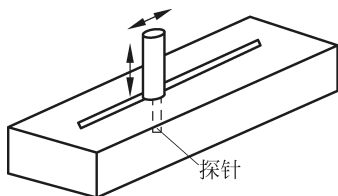


图 3.8 单螺调配器示意图

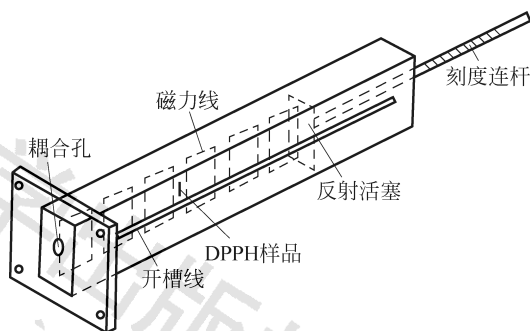


图 3.9 可调矩形谐振腔示意图

谐振腔的谐振频率会受耦合孔的尺寸以及外路负载的影响，不过可以通过调配器加以微调，以保证仪器检测信号的灵敏度。谐振腔的调谐方法：将单螺钉调配器的探针全部旋出，调节晶体检波器 11，使其检波最灵敏，然后仔细调节谐振腔的长度，使谐振腔处于谐振



状态(由晶体检波器输出信号判断),这时再调节单螺调配器,使晶体检波器输出最小,如此反复几次,便可调节到最佳工作状态。

(8) 电磁铁系统:电磁铁的电流由磁共振实验仪的“磁场”旋钮控制,提供电子能级分裂所需的稳恒磁场,其强度可在  $0 \sim 5000$  Gs 范围内连续变化。电磁铁的磁场强度与线圈电流的关系可用特斯拉计测量。电磁铁中另有一对扫场线圈,通以  $50$  Hz 的交变扫场,当扫场信号扫过共振区时,将在示波器上观察到电子共振吸收信号。为了使输入示波器  $x$  轴的信号与扫场线圈中的电流(即扫描磁场)同相位,在扫场线圈的电源部分安装一个 RC 相移器。通过电源面板上“调相”旋钮调节电阻  $R$  的大小,使输入示波器  $x$  轴的信号与扫场磁场的变化同相位。

(9) 检测系统:检测系统包括晶体检波器、微安表和示波器。晶体检波器从波导宽壁中点耦合出两宽壁间的感应电压,经微波二极管进行检波,调节其终端短路活塞位置,可使检波管处于微波电场的波腹点,以获得最大的检波信号输出。晶体检波接头最好是满足平方律检波的,这时检波电流表示相对功率( $I \propto P$ )。改变微波频率时,也应改变晶体检波器短路活塞位置,使检波管一直处于微波波腹的位置。从晶体检波器输出的信号是直流信号,可用微安表检测谐振腔的输出功率。微安表量程  $0 \sim 200 \mu\text{A}$ ,如果超量程,调节微波源功率或衰减器使输出功率在其量程范围内。若用示波器观测电子自旋共振信号则将晶体检波器输出信号接入磁共振实验仪的“检波输入”,同时将磁共振实验仪的  $x$  轴、 $y$  轴分别与示波器 CH1、CH2 相连接,示波器选用 AC 的  $x$ - $y$  模式。

(10) 特斯拉计(高斯计):是测量磁场强度的一种仪器,用它可以测量电磁铁的电流与磁场强度的对应关系。

(11) 实验样品:我们通常所见的化合物,它们所有的电子轨道都已成对地填满了电子,因此自旋磁矩完全抵消,没有固有磁矩,电子自旋共振不能研究这样的逆磁性化合物。它只能研究具有未成对的电子的特殊化合物,如本实验所用的样品 DPPH(Di-Phenyl Picryl Hydrazyl),它的化学名称是二苯基-2-三硝基苯肼,其分子结构式为  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ ,如图 3.10 所示,它的第二个氮原子上存在一个未成对的电子,构成有机自由基。在磁场中,它的能级分裂成两个子能级,电子在两子能级之间跃迁,并满足选择定则  $\Delta m_s = 1$ ,故产生一条顺磁共振吸收谱线,实验观测的就是这类电子的磁共振现象。

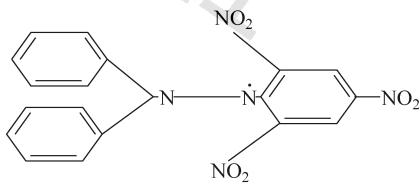


图 3.10 DPPH 结构图

## 【实验内容和方法】

### 1. 实验内容

根据实验原理连接测量装置,观察 DPPH 样品的电子自旋共振信号,分析影响共振信号的因素,测量其  $g$  因子。

### 2. 实验方法

由式(3.7)可知,可以有两种方法来检测顺磁物质的共振吸收,一种方法是保持磁场强

度不变,使塞曼能级间隔恒定,改变微波频率乃至寻找到共振吸收。另一种方法是保持微波频率不变,而改变直流磁场。由于实验上的方便,通常采用后一种方法,即改变直流磁场,使能级间隔随着变动。当满足共振吸收条件时,将显现出共振吸收谱线。

开启微波源,选择“等幅”方式,按图接好整个实验装置。**注意可调反射式谐振腔前必须加上带耦合孔的铜片,接入隔离器及环行器时要注意其方向。**选定某一微波频率,用直读频率计测量微波频率。根据测量的频率,计算波导波长,调节传动装置使样品处于微波磁场最强处。将单螺调配器的探针逆时针旋出,检波晶体的输出接到电流表上,用电流表测量微波功率的大小,调节可调矩形谐振腔的可移动活塞,使谐振腔耦合共振。然后调节单螺调配器的探针深度和前后位置,使反射谐振腔匹配。将检波晶体的输出接到磁共振实验仪上,并使磁共振实验仪处于“扫场”状态,加上扫描磁场。改变稳恒磁场的大小,在示波器上搜索电子自旋共振信号。观察共振磁场的范围、样品位置对共振信号的影响,并分析其原因。测量电子自旋共振时共振磁场的大小,根据测量数据计算 DPPH 中电子的  $g$  因子。

### 【注意事项】

1. 选择微波频率时尽量选在微波源可调范围内的中间频率,不要选上下极限值。
2. 可调反射式谐振腔前必须加上带耦合孔的铜片,接入耦合片时注意其边缘四个孔应和波导管上四个孔相匹配,否则会影响微波耦合强度。
3. 放置电磁铁时应注意调节其电极位置的高低,使谐振腔与电磁铁两极之间有一定空隙,确保谐振腔内样品可灵活移动。如果样品移动装置被电磁铁磁矩卡住,则会损坏样品传动装置,无法调节样品位置。
4. 磁共振实验仪与电磁铁接线时注意按接线柱颜色对应连接。开启磁共振实验仪时,先检查磁场旋钮是否逆时针旋到底。因为磁场线圈电流较大,长时间通电会引起线圈发热,实验过程中不用磁场时尽量关闭磁铁电源。关闭磁共振实验仪时,注意将电流调零。

### 【参考文献】

- [1] 何元金,马兴坤,近代物理实验[M]. 北京:清华大学出版社,2003.
- [2] Purcell E M, Torrey H C, Pound R V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid [J]. Phys. Rev. 1946, 69: 37-38.
- [3] Bloch F, Hansen W W, Packard M. Nuclear induction[J]. Phys. Rev. 1946, 69(3-4): 127.
- [4] 陈贤镨. 电子自旋共振实验技术[M]. 北京:科学出版社,1996.
- [5] 徐元植. 实用电子磁共振波谱学[M]. 北京:科学出版社,2008.
- [6] 戴道宣,戴乐山. 近代物理实验[M]. 北京:高等教育出版社,2006.

## 实验 3.2 铁磁共振

### 【思考题】

1. 铁磁共振的本质是什么?
2. 如何调节可以使透射谐振腔耦合谐振? 如何判断透射式谐振腔是否谐振?
3. 在本实验中,传输式谐振腔  $n$  为什么取偶数?

4. 测量  $P$ - $B$  曲线时,为什么要断开扫场?
5. 你还知道哪些磁共振? 磁共振的一般特性是什么?

## 【引言】

铁磁共振(FMR)观察的对象是铁磁物质中的未偶电子,因此可以说它是铁磁物质中的电子自旋共振。本实验目的是通过观测铁磁共振测定有关物理量,认识磁共振的一般特性。

## 【实验原理】

### 1. 铁磁共振现象

在铁磁物质中由于电子自旋之间存在着强耦合作用,使铁磁物质内存在着许多自发磁化的小区域,叫磁畴。在恒磁场中,磁导率可用简单的实数来表示,但当铁磁物质在稳恒磁场  $B$  和交变磁场  $B'$  的同时作用下时,其磁导率  $\mu$  就要用复数来表示

$$\mu = \mu' + i\mu'' \quad (3.18)$$

实部  $\mu'$  为铁磁性物质在恒定磁场  $B$  中的磁导率,它决定磁性材料中储存的磁能,虚部  $\mu''$  则反映交变磁能在磁性材料中的损耗。当交变磁场  $B'$  频率固定不变时,  $\mu', \mu''$  随  $B$  变化的实验曲线如图 3.2.1 所示。

在  $\omega$  与  $B_0$  满足

$$\omega = \gamma B_0 = \frac{g\mu_B}{\hbar} B_0 \quad (3.19)$$

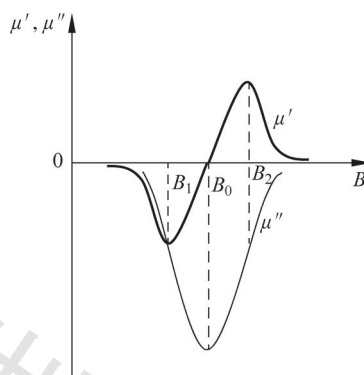


图 3.11  $\mu'$ - $B$  和  $\mu''$ - $B$  曲线

处,  $\mu''$  达到最大值,这种现象称为铁磁共振。通常将  $B_0$  称为共振磁场值,而  $\mu'' = \mu''_{\max}/2$  两点对应的磁场间隔  $B_2 - B_1$  称为共振线宽  $\Delta B$ ,  $\Delta B$  是描述铁氧体材料性能的一个重要参量,它的大小标志着磁损耗的大小,是铁氧体内部发生能量转换的微观机制。测量  $\Delta B$  对于研究铁磁共振的机理和提高微波器件性能是十分重要的。

为什么会发生铁磁共振现象呢?从宏观唯象理论来看,铁氧体的磁矩  $M$  在外加恒磁场  $B$  的作用下绕着  $B$  进动,进动频率  $\omega = \gamma B$ ,  $\gamma$  为回磁比。由于铁氧体内部存在阻尼作用,  $M$  的进动角会逐渐减小,结果  $M$  逐渐趋于平衡方向( $B$  的方向)。当外加微波磁场  $B'$  的角频率与  $M$  的进动频率相等时,  $M$  吸收外界微波能量,用以克服阻尼并维持进动,这就发生共振吸收现象。

从量子力学观点来看,在恒磁场作用下,原子能级分裂成等间隔的几条,当微波电磁场的量子  $\hbar\omega$  刚好等于两个相邻塞曼能级间的能量差时,就发生共振现象。这个条件是

$$\hbar\omega = |\Delta E| = Bg\mu_B |\Delta m|$$

吸收过程中发生选择  $\Delta m = -1$  的能级跃迁,这时上式变成  $\hbar\omega = \hbar\gamma B$ ,与经典结果一致。

当磁场改变时,  $M$  趋于平衡态的过程称为弛豫过程。  $M$  在趋于平衡态过程中与平衡态的偏差量减小到初始值的  $1/e$  时所经历的时间称为弛豫时间。  $M$  在外磁场方向上的分量趋于平衡值所需的特征时间称为纵向弛豫时间  $\tau_1$ 。  $M$  在垂直于外加磁场方向上的分量趋于平衡值的特征时间称为横向弛豫时间  $\tau_2$ 。在一般情况下,  $\tau_1 \approx \tau_2$ ,  $\tau_2 = 2/\gamma\Delta B$ 。为了方

便,把  $\tau_1, \tau_2$  统称为弛豫时间  $\tau$ , 则有

$$\tau = \frac{2}{\gamma \Delta B} \quad (3.20)$$

## 2. 传输式谐振腔

观察铁磁共振通常采用传输式谐振腔法。其原理如图 3.12 所示。传输式谐振腔是一个封闭的金属导体空腔,由一段标准矩形波导管,在其两端加上带有耦合孔的金属板,就可构成一个传输式谐振腔。

(1) 谐振条件: 谐振腔发生谐振时,腔长必须是半个波导波长的整数倍。

(2) 谐振腔的有载品质因数  $Q_L$  由下式确定:

$$Q_L = \frac{f_0}{|f_1 - f_2|}$$

式中,  $f_0$  为腔的谐振频率;  $f_1, f_2$  分别为两个不同的半功率点频率。

当把样品放在腔内微波磁场最强处时,会引起谐振腔的谐振频率和品质因数的变化。

如果样品很小,可看成是一个微扰,即放进样品后所引起谐振频率的相对变化很小,并且除了样品所在的地方以外,腔内其他地方的电磁场保持不变,这时就可以用谐振腔的微扰理论: 当固定输入谐振腔的微波频率和功率,改变磁场  $B$ , 则  $\mu''$  与腔体输出功率  $P$  之间存在着一定的对应关系。图 3.13 是  $P$  随  $B$  变化的关系曲线,图中  $P_0$  为远离铁磁共振区域时谐振腔的输出功率,  $P_r$  为共振时的输出功率,与  $\mu''_{\max}$  对应,  $P_{1/2}$  为半共振点,与  $\mu''_{1/2}$  对应。在铁磁共振区域,由于样品的铁磁共振损耗,使输出功率降低。  $P_{1/2}$  由  $P_0$  和  $P_r$  决定,且

$$P_{1/2} = \frac{2P_0 P_r}{(\sqrt{P_0} + \sqrt{P_r})^2} \quad (3.21)$$

因此在铁磁共振实验中,可以将测量  $\mu''-B$  曲线求  $\Delta B$  的问题转化为测量  $P-B$  曲线来求。

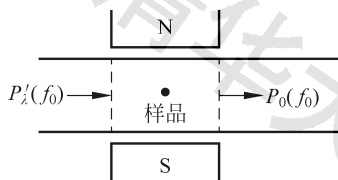


图 3.12 FMR 实验原理图

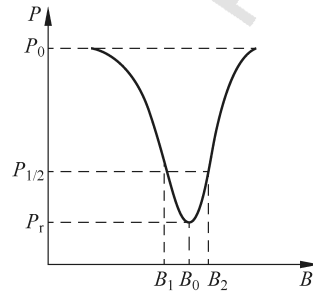


图 3.13  $P-B$  曲线

应该指出的是: 实验时由于样品  $\mu''$  的变化会使谐振腔的谐振频率发生偏移(频散效应),为了得到准确的共振曲线和线宽,在逐点测绘铁磁共振曲线时,对于每一个恒磁场  $B$ ,都要稍微改变谐振腔的谐振频率,使它与输入谐振腔的微波频率调谐。这在实验中难以做到,通常是在考虑到样品谐振腔的频散效应后,对式(3.21)进行修正,可得

$$P_{1/2} = \frac{2P_0 P_r}{P_0 + P_r} \quad (3.22)$$

## 【实验仪器】

用传输式谐振腔观测铁磁共振的实验装置的构成如图 3.14 所示。传输式谐振腔采用  $TE_{10n}$  型矩形谐振腔(一般  $n$  取偶数),样品是多晶铁氧体小球,直径约 1 mm。各微波元器件的工作原理参考电子自旋共振“实验装置”部分。

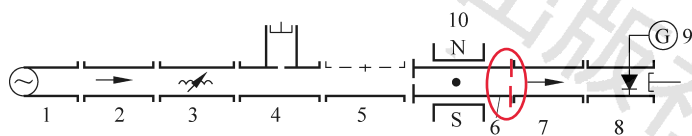


图 3.14 FMR 实验装置的构成

1—微波源; 2—隔离器; 3—衰减器; 4—频率计; 5—测量线; 6—透射谐振腔;  
7—隔离器; 8—晶体检波器; 9—检流计; 10—电磁铁

## 【实验内容】

按图 3.14 接好各部件。微波源选择“等幅”方式。根据公式计算它的谐振频率,一定要保证  $n$  为偶数。将检波晶体的电流表测量微波的大小,调节微波频率,使谐振腔耦合共振,用直读表。用示波器观察铁磁共振信号,并与电子自旋共振信号相比较。断开扫场,逐点测绘  $P-B$  曲线。计算回磁比  $\gamma$ 、 $g$  因子,共振线宽及弛豫时间,对数据进行分析。

6和7之间也加中心带孔的铜片,注意两短线上上下对齐,6和7之间的距离可以稍大一点。

## 【注意事项】

铁磁共振实验注意事项同电子自旋共振。

## 【参考文献】

- [1] 何元金,马兴坤. 近代物理实验[M]. 北京:清华大学出版社,2003.
- [2] 沈致远. 微波技术[M]. 北京:国防工业出版社,1980.
- [3] 吴思诚,王祖铨. 近代物理实验[M]. 2版. 北京:北京大学出版社,1995.
- [4] 巴德 M J,福布斯 G S,格兰特 J R,等. 卫星与雷达图像在天气预报中的应用[M]. 北京:科学出版社,1998.

(王合英 张慧云)