

電子自旋共振 (ESR)

【目的】

1. 了解電子自旋共振的基本原理和實驗方法
2. 驗證外加磁場 B 與共振頻率 f 間之線性關係 ($hf = g_s \mu_B B$)
3. 觀察並研究電子自旋共振現象，測量 DPPH 中電子的 g -factor (或稱迴轉磁率 gyromagnetic ratio)

【原理】

電子在軌道上運行時係相當於封閉環路中之電流，因而產生一淨磁矩 μ_l 。同理電子之自旋亦能產生一固有磁矩 μ_s 。

由理論推導可得電子自旋 S (或稱電子自旋角動量) 與固有磁矩 μ_s 間的關係如下：

$$\mu_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} S \quad (1)$$

其中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ 稱為波爾磁子 (Bohr's magneton)，其值為 $9.273 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$

g_s ：為電子自旋之迴轉磁率 (gyromagnetic ratio)，其定義為磁矩 μ_s (以波爾磁子 μ_B 為單位) 與電子自旋 S (以 \hbar 為單位) 之比值，

$$\text{故 } g_s = \frac{\mu_s / \mu_B}{S / \hbar} \quad (2)$$

由量子力學可求得電子自旋角動量 S 及其 Z 軸分量 S_z 之值分別如下

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

$$S_z = m_s \hbar$$

$$\text{其中 } s = \frac{1}{2}, m_s = \pm s = \pm \frac{1}{2}$$

當外加一磁場 B 時，電子固有磁矩 μ_s 與磁場 B 之交互作用位能為

$$\Delta E = -\mu_s \cdot B$$

將 (1) 式帶入上式可得

$$\Delta E = - \left(-g_s \frac{\mu_B}{\hbar} S \right) \cdot B = g_s \frac{\mu_B}{\hbar} B S \cos \theta$$

$$\text{又 } S_z = S \cos \theta = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

$$\text{所以 } \Delta E = \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B B \quad (3)$$

$$\text{故電子總能量：} E_m = E_0 + \Delta E = E_0 \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B B \quad (4)$$

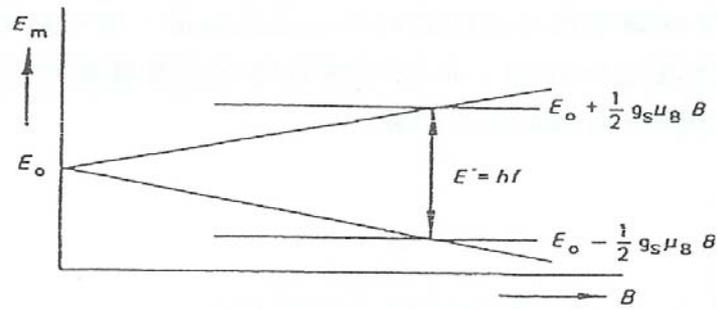


圖 1 Splitting up of an energy level in a magnetic field (total impulse $j = s + l = s$) with resonance conditions

由 (4) 式可知電子在磁場為 B 時，其兩個能階之差值，而若有頻率為 f 之光子，其能量 hf 若恰等於兩能階之差值 $g_s \mu_B B$ 時，則可被電子所吸收而改變其自旋狀態。即電子自旋共振之條件為 $hf = g_s \mu_B B$ (5)

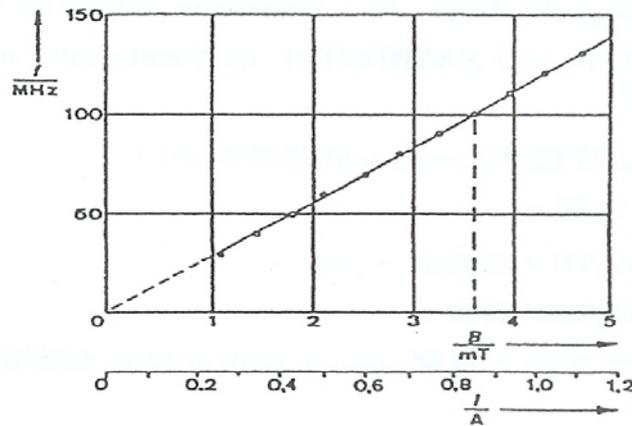


圖 2 Resonance frequency f as a function of the magnetic resonance field strength B , proportional to the current measured on the Helmholtz coils.

【方法】

藉由控制振盪電路頻率 f ，與產生共振吸收時所對應的外加磁場強度 B ，依此來計算出 g_s 值。本實驗係由 plug-in coil 與 ESR probe holder 連接而成之振盪電路來提供所需之電磁輻射（光子），並可由 ESR probe holder 上之 ⑦ 旋鈕，調整所需要之頻率 f 大小，而磁場 B 之值也可由 51457 ESR control unit 上之 ⑬ 旋鈕加以調整。

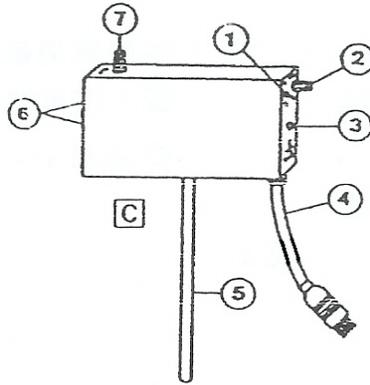
當振盪電路 (plug-in coil + ESR probe holder) 之頻率 f 與 Helmholtz coils 所產生之磁場 B 滿足 $hf = g_s \mu_B B$ 時，電子將吸收振盪電路中之磁能以改變電子自旋狀態。

因電子吸收振盪電路中的能量值無法直接測得，但可經由 ESR probe holder 轉換為一可直接度量的阻抗值，而當振盪電路的能量被吸收時阻抗馬上改變，藉此可由示波器上觀察出共振時的訊號。

【儀器】

- Ⓐ 示波器（二頻道）
- Ⓑ 三用電表（當電流計使用）

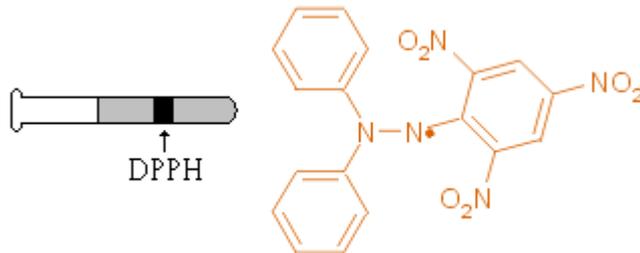
☐ ESR probe holder with frequency divider 1000:1 and signal amplifier



- Control elements :
- ① On/off switch
 - ② Potentiometer for r-f amplitude adjustment
 - ③ Socket for measuring cable
 - ④ Multi-core lead for supply and signal voltages
 - ⑤ Stand rod
 - ⑥ Sockets for connecting the r-f plug-in coils
 - ⑦ Variable capacitor for frequency adjustment

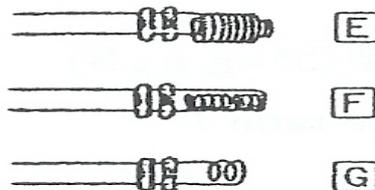
☐ DPPH probe

DPPH (2,2-diphenyl-picryl-hydrazyl) 是一種有機複合物，結構如下：



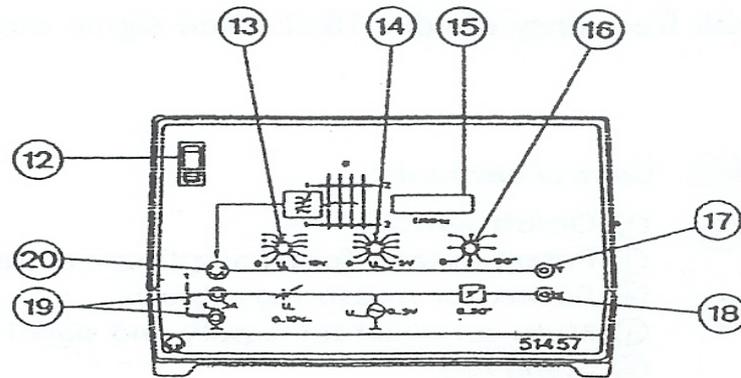
為一黑紫色晶体，熔點為 137°C，屬於穩定的自由基。若有其他自由基存在時，其易與之結合。這是一種含氮的有機複合物，其中一個氮原子上有一個未配對的電子，且這一個電子並沒有任何的軌道角動量 ($l=0$)。所以 $J=L+S=S$ 。故 DPPH 是一種非常適合用來作電子自旋共振實驗的材料。

☐☐☐ plug-in coils for different frequency ranges



- Frequency ranges with plug-in coil ☐ : 13 to 30 MHz
 with plug-in coil ☐ : 30 to 75 MHz
 with plug-in coil ☐ : 75 to 130 MHz

Ⓗ(h)51457 ESR control unit(小心：電流不能超過3A)



Control elements : ⑫ On/off switch

⑬ D.C. voltage adjusting potentiometer

⑭ Modulation voltage adjusting potentiometer

⑮ Digital frequency indication

⑯ Phase shifter

⑰ Signal output

⑱ Modulation output

⑲ Output magnet supply

⑳ Socket for connection to the ESR basic unit (probe holder)

P. S. 本機無過載保護裝置，使用時請小心勿超過 3A.

Ⓘ pair of Helmholtz coils

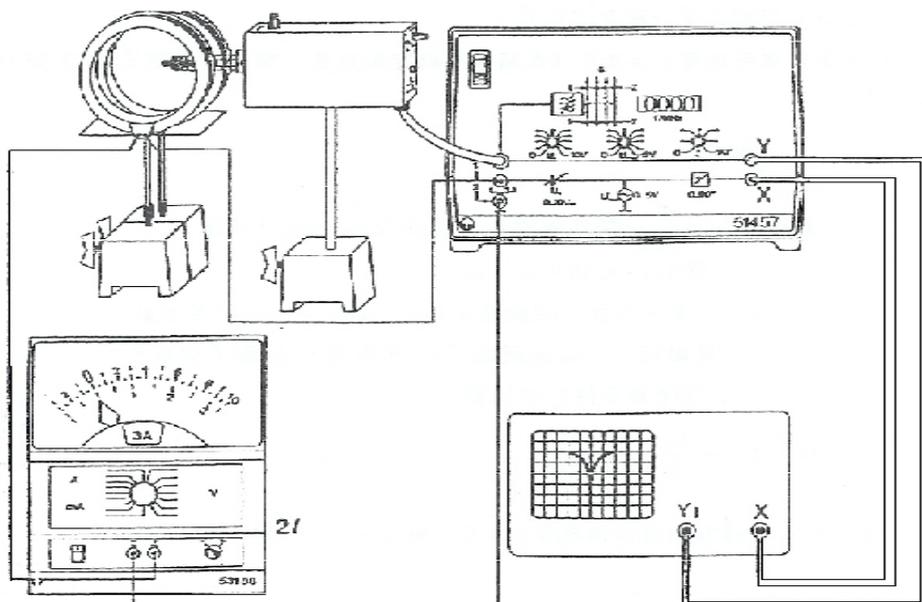


圖 3 實驗裝置圖

【注意事項】

1. Plug-in coils 的頻率有範圍需加以更換。
2. Plug-in coils 確定放置在 Helmholtz coil 的中心處。
3. DPPH probe(黑色的部份)需放置在 coil 的中心處。

【步驟】

1. 如圖 3 所示，實驗儀器的線路已經在實驗前連接好，注意檢查 Helmholtz coils 為並聯，且電流方向相同。
2. 調整 Helmholtz coils 間之距離，以使其間的距離與線圈的半徑相同約為 6.8cm。
3. 將 Plug-in coil \square (頻率範圍為 75 至 130MHz) 插置於 ESR probe holder 之插孔上，並將 DPPH probe (Sample) 安置於 Plug-in coil \square 之中空位置。(因 DPPH probe 中僅中央黑色部分為 DPPH，且 Plug-in coil \square 之線圈部分很短。所以安置 sample 時不要完全插入，調整黑色 DPPH 部分正位於線圈中央)
4. 將完成安置 sample 之 ESR probe holder 移入 Helmholtz coils 中間，盡可能地調整 sample (或 Plug-in coil 之線圈部分) 位於 Helmholtz coils 之中央。
5. 將示波器之電源打開 (此時 ESR control unit 電源為 off)，調整 Time/DIV 鈕於 X-Y 位置。X channel 之 VOLTS/DIV 調為 2，AC；Y channel 之 VOLTS/DIV 調為 1，AC。此時可看見示波器上有一光點，調整 position 使得光點移至座標為 (0, 2) 位置。
6. 將三用電表調於直流檔，打開 ESR control unit 與 ESR probe holder 之電源。
7. 調整 ESR probe holder 上方之 f/MHz 鈕 (可變電容) 可改變振盪電路之頻率並指示在 ESR control unit 上。
8. 調整頻率為 130MHz，再適當調整 ESR control unit 上之 U_0 、 ϕ 可得一完全對稱於 Y 軸之圖形，如圖 3 示波器上所示。此時 Plug-in coil 上之振盪頻率 (130MHz) 恰滿足 (5) 式，讀下三用電表上之電流。

(因 Helmholtz coils 為並聯，故每一線圈之電流為三用電表上電流值的一半)。
9. 重覆步驟 8，完成下頁表 (一)。

表 (一)

f (MHz)	I (A)	f (MHz)	I (A)	f (MHz)	I (A)
130		90		50	
125		85		45	
120		80		40	
115		75		35	
110		70		30	
105		65		25	
100		60		20	
95		55		15	

P. S. 注意每一個 plug-in coil 有不同之頻率範圍

10. 將表 (一) 之數據以頻率 f 為 Y 軸，電流 I 為 X 軸，如圖 2 做圖，所得應為一線性關係。

【計算與分析】

若 Helmholtz coils 如步驟 2 之指示擺設 (即線圈距離等於線圈半徑) 則可由 Biot-Savart's law 求得中央部份之磁場 B 為

$$B = \mu_0 \left(\frac{4}{5}\right)^{1.5} \cdot \frac{n}{r} \cdot I \quad (6)$$

其中 n 為線圈匝數
r 為線圈半徑
I 為每一匝之電流

此處： $\mu_0 = 1.2566 \times 10^{-6} \text{ (V} \cdot \text{S/A} \cdot \text{m)}$

n = 320

r = 6.8cm

代入(6)式可得 $\frac{B}{mT} = 4.23 \frac{I}{A}$ (8)

(8) 式為線圈電流 I 與 Sample 所在之處的外加磁場 B 間之線性關係，所以如圖 2 所示 X 軸以 B 代替 I。亦即振頻率 f 與外加磁場 B 成線性關係。正符合 (5) 式。

由 (5) 式可得 $g_s = \frac{hf}{\mu_B B}$ (9)

其中 $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ Ws}^2$ (planck's action quantum)

$\mu_B = 9.273 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ (Bohr's magneton)

又由步驟 10 所得之圖形可求得 $\frac{f(\text{MHz})}{B(\text{mT})}$ 之值代入 (9) 式便可求得 g_s 。

【問題】

1. 如果 DPPH probe 之黑色部分未能完全正確置於 plug-in 之中央，請就理論和實際操作兩方面，討論其對實驗之準確性有無影響？
2. 當調整 U_{mod} (Helmholtz coils 端電壓之交流成份) 時發現示波器上圖形向 X 軸正負方向對稱延伸，請就理論和實際操作兩方面，討論 U_{mod} 大小對實驗之準確性有無影響？
3. 實際上三個 plug-in coils 之頻率範圍都比規格所給還大，請就理論和實際操作兩方面，討論在任一個 plug-in coils 的規則範圍外所測得之數據可信度為何？
4. 示波器上所看到的圖形，其 X 軸、Y 軸的物理意義？
5. 說明 U_0 、 U_{mod} 、 ϕ 的用途與意義？
6. 步驟 8. 中，為何需調整出一完全對稱於 Y 軸之圖形？
7. 請分別敘述下列儀器在本實驗中的主要目的為何？
 - (1) DPPH
 - (2) Plug-in-coils
 - (3) Pair of Helmholtz coils