

调制磁场与锁相放大器在电子顺磁共振实验的探索

王 力

(东华大学物理学院, 上海 201620)

摘 要 电子顺磁共振技术是研究物质中未成对电子自旋状态, 以及对物质结构和能量传递方式的重要手段。利用调制磁场和锁相放大器在教学用大华电子顺磁共振系统上的改造, 获得一阶微分吸收信号, 并利用 NI LabVIEW 软件平台实现信号的控制和采集, 获得标准样品 DPPH 的弛豫时间和朗德尔因子大小。通过实验教学, 使同学们对调制磁场和锁相放大器在磁学实验中微弱信号的处理技术应用上有了更直观的理解, 提高了综合实验技能。

关键词 电子顺磁共振实验; 锁相放大器; 调制磁场; 朗德尔因子; 弛豫时间

STUDY OF AN ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE SYSTEM BASED ON MODULATED MAGNETIC FIELD AND LOCK-IN AMPLIFIER

WANG Li

(Physics College, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Electron paramagnetic resonance (EPR) is a powerful technique for probing the spin states of unpaired electrons and for elucidating the structure and energy-transfer pathways of matter. By retrofitting the teaching-grade Dahua EPR spectrometer with a modulation field and a lock-in amplifier, we obtain the first-derivative absorption signal and employ the NI LabVIEW platform to automate signal control and data acquisition. Using the standard DPPH sample, the relaxation time and Lander factor are determined. Through this experiment, students gain an intuitive appreciation of how modulation fields and lock-in amplifiers are used to handle weak signals in magnetic-resonance investigations, thereby enhancing their overall experimental proficiency.

Key words electron paramagnetic resonance; lock-in amplifier; modulated magnetic field; Lander factor; relaxation time

在磁学实验教学中, 知识体系构建对学生的科研思维训练有重要的作用, 帮助同学们从连续性的实验中认识磁学的发展过程, 培养科研性思

维。本文利用已有的大华 DH809A 型教学用电子顺磁共振系统, 加入调制磁场和锁相放大器, 开发获取一阶微分吸收信号的技术方法, 提高信噪

收稿日期: 2025-06-09

基金项目: 东华大学物理学院教改项目。

通信作者: 王力, wang_li@dhu.edu.cn。

引文格式: 王力. 调制磁场与锁相放大器在电子顺磁共振实验的探索[J]. 物理与工程, 2025, 35(6): 176-182.

Cite this article: WANG L. Study of an electron paramagnetic resonance system based on modulated magnetic field and lock-in amplifier [J]. Physics and Engineering, 2025, 35(6): 176-182. (in Chinese)

比,完善了磁学实验的教学内容。学生通过掌握此技术,可运用到其他磁学实验的研究中去。

电子顺磁共振实验是近代物理实验中磁共振实验系列的重要的实验之一。它最早由苏联物理学家 Zavoisky 在 1945 年在静磁场下成功观测到了 Cu^{2+} 的电子顺磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance) 信号。电子顺磁共振技术在获取物质的电子或原子核尺度组成和结构上的信息上,由于可直接快速无接触式的观察自由基等顺磁性物质的状态,已经被广泛的应用到物理学^[1,2],化学^[3,4],生物学^[5,6],医学^[7,8]等各个科学领域中^[9,10]。

1 原理

一般情况下,稳定分子中的电子是成对存在的,根据泡利不相容原理,每个电子对中的两个电子必定一个自旋向上,一个自旋向下,磁性互相抵消。只有存在不成对电子的粒子(如自由基或重金属原子)才能具有磁共振现象^[11-13]。

1.1 孤立电子的 EPR 原理

对于具有电荷量 e ,自旋 $s=1/2$ 的孤立电子,磁矩 μ_e 大小表示为

$$\mu_e = \frac{g_e}{2} \frac{eh}{2\pi m_e} = \frac{g_e}{2} \mu_B \quad (1)$$

其中, g_e 是电子朗德因子,大小为 2.00319, μ_B 是玻尔磁子,大小为 $\mu_B = 9.2741 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ 。当周围加入磁场 B 时,电子的能量具有空间量化的性质,具有对于磁场方向具有平行和反平行的两种能量状态。

$$E = \mu_e B (2m_s) \quad (2)$$

其中, m_s 是磁量子数, $m_s = -1/2$ (磁矩与磁场平行) 以及 $m_s = +1/2$ (磁矩与磁场反平行)。利用具自旋矢量 $\mathbf{S}$ 重新定义具有自由度的磁矩 $\vec{\mu}_e$,可体现出在不同方向上的磁矩大小

$$\vec{\mu}_e = -g_e \mu_B \mathbf{S} \quad (3)$$

图 1(a) 表示磁量子数 m_s 两个状态在外磁场 H 下对应的能量变化趋势。随着磁场越来越强,反平行于磁场的状态能量 ($+\mu_e B$) 越来越高,而平行于磁场能量状态 ($-\mu_e B$) 越来越低,两个状态的能量差 $\Delta E = g_e \mu_B B = 2\mu_e B$ 也越来越大,此现象称为塞曼效应。电子通常存在于稳定的状态 $m_s = -1/2$,当电子吸收到外界的频率 ν 的电磁波,且电磁波的能量和塞曼能级间隔恰好相等,电子吸收能量

跃迁到与磁场反平行的高能量状态 $m_s = +1/2$,此现象称为电子顺磁共振(简称 EPR)。因此,共振条件是

$$h\nu = 2\mu_e B_0 \quad (4)$$

其中,电磁波频率与磁场强度成正比,当电磁波频率满足式(4)时,可观测到共振现象,如图 1(b)所示。吸收谱线的展宽是基于测不准关系的塞曼能级展宽决定的,实际上展宽还包括样品物质中的各种电和磁相互作用以及弛豫时间等引起的吸收谱线展宽,如图 1(c)所示。

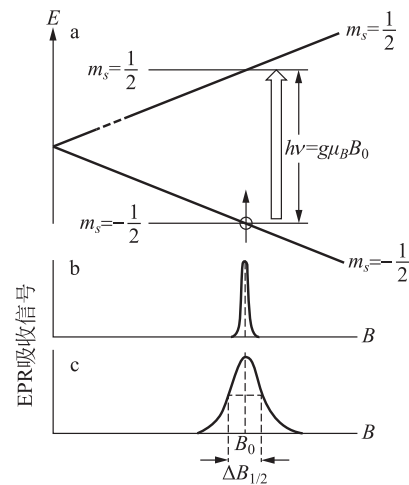


图 1 单电子 EPR 原理示意图

1.2 n 个电子的 EPR 原理

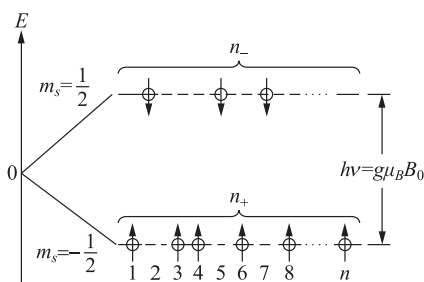
通常的观测物质由许多原子或分子构成,因此存在大量电子。电子在原子核周围做轨道运动,此时的因子 g 除了由孤立电子 g_e 部分,还包括轨道运动引起的修正部分 Δg ,因此朗德因子 g 表示成为

$$g = g_e + \Delta g$$

其中, g_e 的大小 2.002316,其中已经包括了相对论作用对孤立电子的影响产生的最终大小。 Δg 包括未成对电子的轨道运动,和其他电子的影响。因此,一般用 g 表示共振条件

$$h\nu = g\mu_B B_0 \quad (5)$$

实际上,物质中具有未成对电子的原子或分子要达到 10^{10} 个以上,才能满足观测到共振条件的吸收信号。我们考查某无相互作用的 n 个 ($n > 10^{10}$) 顺磁性原子或分子,在磁场下引起塞曼分裂,分成 2 个能级,如图 2 所示。每个能级的数量为 n_+ 和 n_- 表示,能级上粒子的分布数量遵从玻耳兹曼分布

图2 n 个电子在磁场下布居数分布

$$n_+ + n_- = n$$

$$\frac{n_+}{n_-} = \exp\left(-\frac{g\mu_B B}{kT}\right)$$

其中, k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度

n_+ 和 n_- 的大小, 由计算可得

$$\begin{aligned} n_+ &= \frac{n}{1 + \exp(-g\mu_B B/kT)} \approx \frac{1}{2} \left(1 + \frac{g\mu_B B}{kT}\right) n \\ n_- &= \frac{n \exp(-g\mu_B B/kT)}{1 + \exp(-g\mu_B B/kT)} \approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{g\mu_B B}{kT}\right) n \end{aligned} \quad (6)$$

当电磁波 ν 进行照射, 满足共振条件, 低能级的粒子吸收能量 $h\nu$, 跃迁到高能级。高能级的粒子发射电磁波回到低能级, 如果两个方向的跃迁几率相等, 电磁波的吸收能量由 n_+ 和 n_- 的差值式(6)决定。

$$n_+ - n_- = ng\mu_B B/kT \quad (7)$$

常温 $T = 300\text{K}$, 磁场强度 $B = 0.3\text{T}$ 时的 $(n_+ - n_-)/n = 0.0013$, 就是 1 千个未成对电子的共振跃迁中, 参与总吸收能量的未成对电子只有大约 1.3 个粒子, 提供吸收信号强度的产生。

Bloch 利用磁化强度 M 描述自旋系统被磁化的程度, 提出了 Bloch 方程。其中 M 为单位体积内 N 个磁矩的矢量和

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i \quad (8)$$

又通过唯象理论描述核磁共振现象, 引入了纵向弛豫时间 t_1 和横向弛豫时间常数, 在射频场强度基本随时间无变化或扫场时间远大于弛豫时间的条件下, 可得到 Bloch 方程的稳态解, 得到吸收谱和色散谱。

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= \gamma (B \times M)_z - \frac{M_z - M_z^0}{t_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma (B \times M)_x - \frac{M_x - 0}{t_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (B \times M)_y - \frac{M_y - 0}{t_2} \end{aligned} \quad (9)$$

1.3 EPR 的一阶微分信号

如图 3 所示, 在静磁场 B 中心位置有微波谐振腔, 内有样品 DPPH。当静磁场与微波的频率满足共振条件式(5)时, 谐振腔的 Q 值发生变化。由于样品具有复磁化率 $\chi = \chi' + i\chi''$, 当共振发生时, 在谐振腔内产生的驻波系数也是复数 $\rho = \rho' + i\rho''$, 实部和信号的发射能量有关, 虚部和信号的吸收能量有关, 实部与虚部的位相差为 $2/\pi^{[13]}$ 。通过调整微波系统获取 DPPH 吸收信号和发散信号, 以及测量吸收信号半高宽计算横向弛豫时间是电子顺磁共振实验的必做内容。

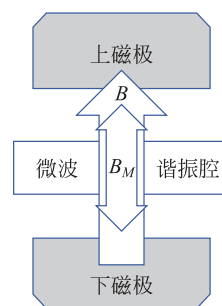


图3 调制谐振腔

但由于检波器上具有噪声, 通过增强吸收信号幅度变化的灵敏度, 利用与静磁场 B 同方向上加入比吸收信号幅度小很多的调制电磁波 B_M , 利用调制静磁场 B , 使吸收信号的幅度变化更加灵敏, 信噪比更强。

如图 4 所示, 当加入调制磁场 B_M 后, 观测到与吸收信号各点的斜率成正比的调制信号, 当通过锁相放大器后, 即可检测出吸收曲线的一阶微分信号, 可拓展电子顺磁共振实验内容。

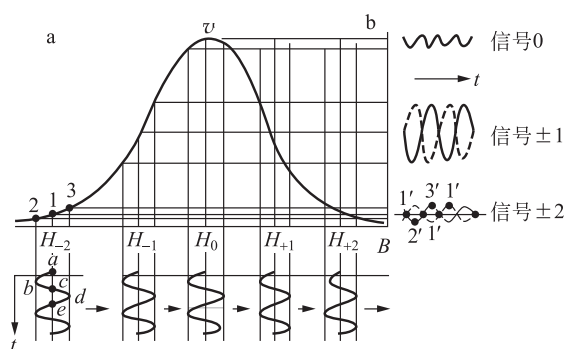


图4 调制磁场下的吸收信号变化

2 一阶微分调制电子顺磁共振系统构成

此系统由五个子系统构成, 分别为微波系统,

磁场系统,调制磁场系统,锁相放大器检测系统和 LabVIEW 采集与控制系统构成。通过在两个磁极上缠绕调制线圈,其磁场方向与静磁场方向一致,并利用锁相放大器对观测到的调制信号进行解调,得到共振吸收信号的一阶微分信号,并利用 NI LabVIEW 采集信号,得到 g 因子和弛豫时间大小。

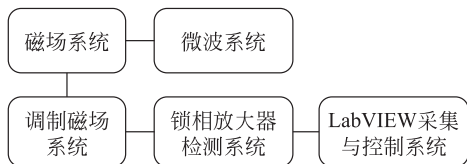


图5 电子自旋顺磁共振一阶微分调制系统示意图

2.1 磁场系统与微波系统

磁场系统和微波系统采用大华 DH809A 型教学用电子顺磁共振系统。磁场强度为 340mT, 对应的未成对电子共振频率为 9.37GHz, 利用磁极上自带的扫场线圈, 加入 50Hz 的低频正弦波, 当谐振腔与波导在完全匹配的驻波状态下, 利用共振时 Q 值的变化, 以及参考臂的位相变化, 通过魔 T 和晶体检波器, 在示波器上观测有机自由基 DPPH 样品的吸收信号和发散信号, 此为必做实验内容的步骤调节过程。磁场系统和微波系统的装置如下图 6 所示。

2.2 调制磁场系统的制作

调制磁场系统由调制线圈和线圈功率放大电路两部分构成, 以达到产生一阶微分调制信号的目的。

2.2.1 调制线圈

在上磁极和下磁极前端分别装载两个白色塑料模具架子, 紧贴磁极, 模具内径 9cm, 外径 11cm,

上下宽 1cm, 里面各分别缠绕 70 组线圈, 线圈采用直径 0.8mm 的铜丝分别缠绕。两线圈产生的调制磁场强度与方向相同, 总阻抗为 22 欧姆, 如图 7 所示。

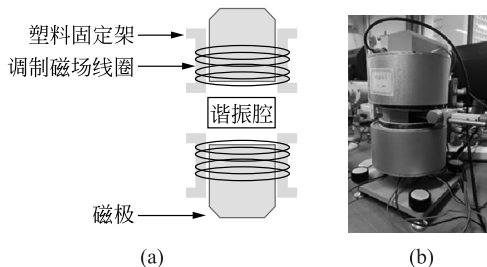


图7 调制磁场

(a) 调制线圈制作示意图; (b) 调制线圈实物图

2.2.2 调制磁场的增益谐振电路

由于调制线圈功率较小, 产生的调制磁场强度较弱, 因此很难观测微分调制信号, 通过制作谐振电路对调制磁场进行增^[14]。串联谐振电路可以将电能转化为磁能和电荷储存, 对信号进行放大处理, 其谐振电路公式为

$$f = \frac{1}{(2\pi\sqrt{LC})} \quad (10)$$

如图 8 所示, R_x 为信号源匹配电阻, R_p 为功率放大器等效电阻, C 为串联的电容, 调制磁场线圈等效为电感 L 和电阻 R 。利用 NI multisim 电路仿真软件, 在 2~30kHz 处可进行放大, 得到较强的调制磁场信号幅度。

调制线圈在 5kHz 处通过串联功率放大器 FPA-100 和共振增益回路, 产生的调制磁场强度和输入电流关系如图 9 所示。线圈电流和磁场很

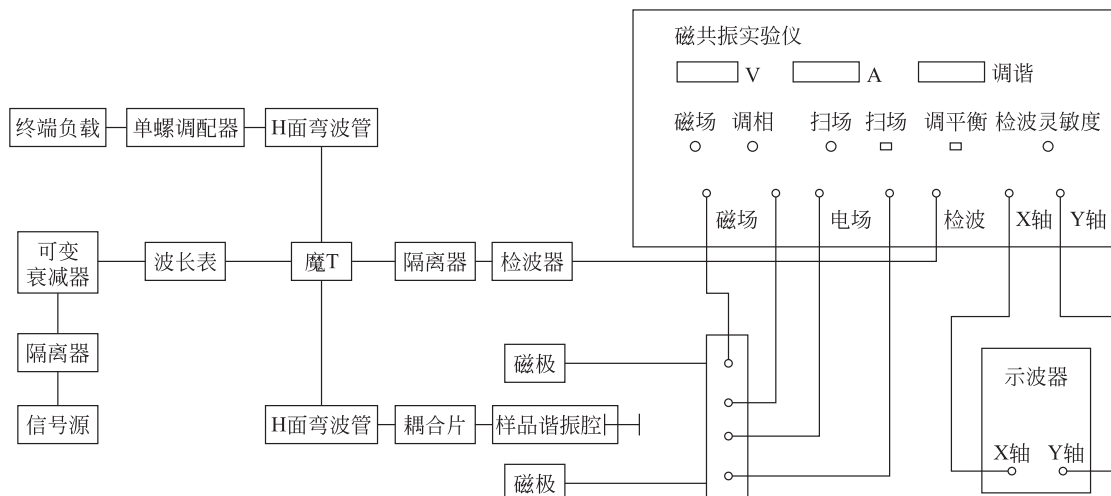


图6 大华 DH809A 型教学用电子顺磁共振系统

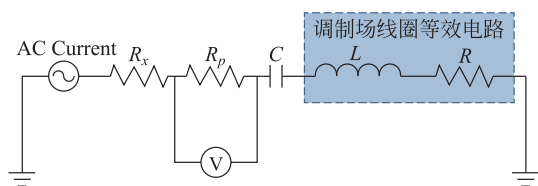


图8 调制磁场共振增益回路示意图

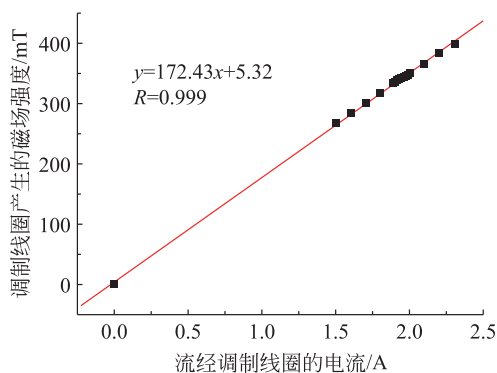


图9 调制磁场电流与磁场强度的关系

好地满足线性关系。

2.3 锁相放大检测系统与 LabVIEW 采集系统

锁相放大器是利用被测信号与参考信号的相关性,即对被测信号进行幅度调制,通过乘法器和低通滤波器,在强噪声背景下解调出被测信号,提高信噪比。利用南京大学生产 ND201 型锁相放大器,设置锁放参数灵敏度 1mV,积分时间 10ms 的状态下采集信号。

调制信号由信号发生器 AFG3051 产生 5kHz 正弦波,通过功率放大器 FPA-100 和共振增益电路,进入调制线圈,之后采用锁相放大技术进行检测。并利用 NI PCI-6251 采集卡对微分信号采集和图像处理,计算出 g 因子和弛豫时间。

图 10 所示,调制磁场系统和锁相放大检测系统,以及 LabVIEW 信号采集的关联图。

3 实验结果与讨论

在教学用电子顺磁系统工作状态下,将标准样品 DPPH 置于磁场中心区域,在磁场强度 340mT,微波频率 9.37GHz,扫场信号采用信号源 50Hz 的三角波,通过绕线电阻和功率放大器接入扫场线圈。当小范围的调节阻抗匹配器和短路活塞时,可获得较强的共振吸收信号,然后将信号发生器的另一通道的 5kHz 的调制信号通过功率放大器 FPA-100 和增益谐振回路,激励磁场调制线圈,获得调制吸收信号,如图 11 所示,当吸收信号被频率 5kHz 调制后,出现振幅大小不等的锯齿波加载在吸收信号上,在上升和下降部分的锯齿波振幅要比其他位置变化更大一些。

根据图 4 的锁相放大信号原理,将信号源的 5kHz 的信号和调制后的吸收信号接入 ND201 型锁相放大器,灵敏度选择 10mV,当积分时间为 10ms 和 30ms 时,输出一阶微分信号如图 12 所

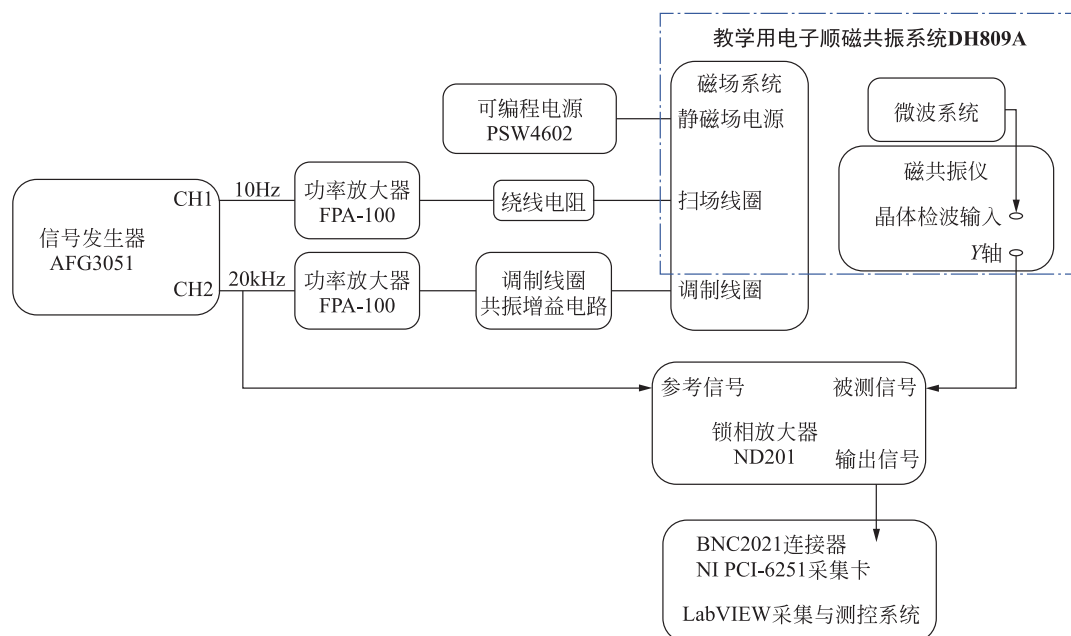


图10 调制磁场线圈电路与扫场线圈的电路的功能实现

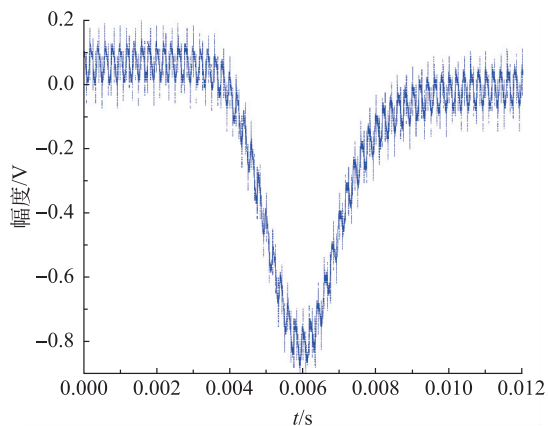


图 11 调制信号在 5kHz 条件下的 DPPH 吸收信号

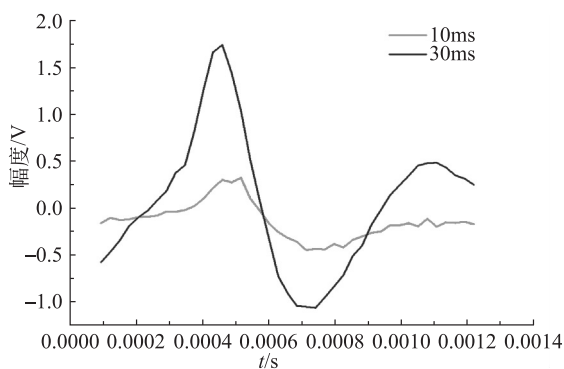


图 12 锁相放大器检测的一阶微分吸收信号

示。显然 10ms 的积分时间,一阶微分信号基线和形状更加对称。

为了得到 g 朗德尔因子和弛豫时间,利用高斯计记录扫场时的磁场变化幅度,再利用 LabVIEW 对一阶微分吸收信号处理,包括基线校准,滤波,积分,最后利用朗德尔因子和峰峰值计算出弛豫时间^[15]。实验结果为 DPPH 标准样品的朗德尔因子 $g=2.0010$ 和弛豫时间 $T_2=45.1\mu\text{s}$,如图 13 所示。

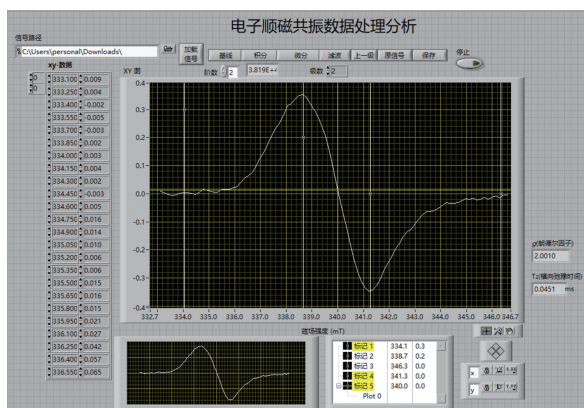


图 13 LabVIEW 一阶微分信号分析程序界面

实验误差,主要由静磁场的精度和调制磁场的误差以及锁相放大器的误差决定。由本系统采集的实验数据误差在 7% 以内。

4 结语

电子顺磁共振一阶微分系统实验可作为电子顺磁共振实验的拓展内容,与传统实验内容相比,在只获得一个单纯的洛伦兹吸收信号或发散信号的基础上,利用调制磁场与锁相放大器获得高信噪比的调制一阶微分吸收信号,帮助同学们理解微弱信号的技术手段。在教学实验环节,可在传统实验的基础上增加 1~2 课时,通过 4 个阶段指导同学们完成拓展实验内容,(1)如何设计调制磁场。(2)设计线圈的谐振放大电路。(3)锁相放大器的信号处理过程;(4)LabVIEW 程序控制流程和数值计算。在一学期的实践教学,大部分同学可完成拓展实验内容,对锁相放大器的技术有一定的认识和理解,并对磁学实验比以往产生了更浓厚的兴趣,对实验系统的构建有了新的认识。

参 考 文 献

- [1] MORTON J, TYRISHKIN A, BROWN R, et al. Solid-state quantum memory using the ^{31}P nuclear spin[J]. Nature, 2008, 455: 1085-1088.
- [2] DU J, RONG X, ZHAO N, et al. Preserving electron spin coherence in solids by optimal dynamical decoupling[J]. Nature, 2009, 461: 1265-1268.
- [3] FENG G, CHENG P, YAN W, et al. Accelerated crystallization of zeolites via hydroxyl free radicals[J]. Science, 2016, 351(6278): 1188-91.
- [4] ROESSLER M, SALVADORI E. Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(8): 2534-2553.
- [5] JESCHKE G. The contribution of modern EPR to structural biology[J]. Emerging Topics in Life Sciences, 2018, 2(1): 9-18.
- [6] DUSS O, YULIKOV M, JESCHKE G, et al. EPR-aided approach for solution structure determination of large RNAs or protein-RNA complexes[J]. Nat Commun, 2014, 5: 1-9.
- [7] SAJFUTDINOV R, SAJFUTDINOV R, LARINA L, et al. Electron Paramagnetic Resonance in Biochemistry and Medicine[M]. Springer, 2013.
- [8] SEALY R, HYDE J, FELIX C, et al. Eumelanins and pheomelanins: Characterization by electron spin resonance spectroscopy[J]. Science, 1982, 217(4559): 545-547.

- [9] 张全哲,邹升,张红. 基于电子顺磁共振谱的残磁测量应用及进展[J]. 光谱学与光谱析, 2024, 44(1): 22-28.
ZHANG Q Z, ZOU S, ZHANG H. Application and progress of residual magnetometry based on electron paramagnetic resonance spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2024, 44(1): 22-28. (in Chinese)
- [10] 袁嘉悦,付鹏翔,高松,等. 高频高场电子顺磁共振技术在自旋量子态研究中的应用[J]. 仪器仪表学报, 2024, 45(3): 144-156.
YUAN J R, FU P X, GAO S, et al. The application of high-frequency/high-field electron paramagnetic resonance in the research on spin qubits[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2024, 45(3): 144-156. (in Chinese)
- [11] WEIL J, BOLTON J. Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and practical applications[M]. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2007.
- [12] SCHWEIGER A, JESCHKE G. Principles of pulse electron paramagnetic resonance[M]. Oxford: Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [13] 徐元植. 实用电子顺磁共振波谱学-基本原理和实际应用[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
XU Y Z. Elementary principle & practical applications [M]. Beijing: Science Press, 2008. (in Chinese)
- [14] 荣星. 脉冲电子顺磁共振谱仪研制及应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011.
RONG X. The development and application of the pulsed electron paramagnetic resonance spectrometer[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2008. (in Chinese)
- [15] 王力,施芸城,李梓萱,等. 基于 LabVIEW 的电子顺磁共振信号的采集[J]. 物理实验, 2013, 33(12): 27-29.
WANG L, SHI Y C, LI Z X, et al. Measurement of electronic paramagnetic resonance spectrum based on LabVIEW[J]. Physics Experimentation, 2013, 33(12): 27-29. (in Chinese)
- (上接第 175 页)
- [10] 张纯森,吴雅苹,刘伟杰,等. 采用安培力与偏振法测量杨氏模量[J]. 物理实验, 2024, 44(6): 18-22.
ZHANG C M, WU Y P, LIU W J, et al. Measuring Young's modulus by using Ampere's force and polarization method[J]. Physics Experimentation, 2024, 44(6): 18-22. (in Chinese)
- [11] 马欣宇,赵晨旭,王欣悦,等. 莫尔条纹测量金属线膨胀系数[J]. 大学物理实验, 2020, 33(3): 27-29.
MA X Y, ZHAO C X, WANG X Y, et al. Measuring thermal expansion of metal by using moire fringe[J]. Physical Experiment of College, 2020, 33(3): 27-29. (in Chinese)
- [12] 王一有,马凤翔. 单缝衍射法测量玻璃板的杨氏模量[J]. 物理实验, 2016, 36(7): 36-38, 42.
WANG Y Y, MA F X. Electrical property of vanadium oxides films prepared by reactive RF sputtering[J]. Physics Experimentation, 2016, 36(7): 36-38, 42. (in Chinese)