

徐广智 编著

# 电子自旋共振波谱 基本原理

科学出版社

53.686/496

53.686  
496  
C.2

# 电子自旋共振波谱基本原理

徐广智 编著

≡K562/23



## 内 容 简 介

全书共分十章,第一章概述电子自旋共振波谱大要;第二章叙述某些必需的基本知识;其余各章介绍不同情况下自由基、过渡金属离子、以及气相原子、分子和自由基波谱的一些原理。

为了帮助读者学习、掌握和运用,书中附有不少习题,并且对较难者都给了提示或解答。

本书可供生产、科研和教学部门从事电子自旋共振波谱工作者、化学工作者和其他科学工作者参考之用。

## 电子自旋共振波谱基本原理

徐广智 编著

\*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1978年8月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1978年8月第一次印刷 印张:7 1/2

印数:0001—15,110 字数:167,000

统一书号:13031·770

本社书号:1100·13—4

定价: 0.95 元

## 前 言

电子自旋共振现象从发现至今,已有二十余年,它对鉴定诸如催化、光化、聚合、解聚、生化、辐照等物理化学过程中产生的自由基是仅有的直接方法,不但可检出低浓度、短寿命的自由基,而且能清楚地区别不同的自由基,同时还能追踪过程始终,对了解诸如上述物理化学过程的机理提供了难能可贵的图象。此外,它对研究过渡金属离子的能级结构亦有其独到之处,甚至对预示癌症发病先兆也展现了可喜的前景。因此电子自旋共振波谱已成为物理、化学、化工、生物、医学等领域中一种不可缺少的技术。

为适应工农业生产和科学事业发展的需要,以及使电子自旋共振方法在我国得到更加广泛的应用,编写了《电子自旋共振波谱基本原理》一书,主要是介绍电子自旋共振波谱的解析,对象包括自由基、有机三重态、过渡金属离子和气体的电子自旋共振波谱。

由于电子自旋共振涉及一定的数理知识,为使化学、生物、医学等领域的工作者阅读方便,在第二章安排了适量的预备知识,欲系统、详尽地介绍它们,远远超出本书范围,所以只针对一些必需部分作扼要和不太严格的叙述,看完它们及第九章有关部分再重温 § 1-2 及 § 1-6 的内容,就不会再有特别生疏之感。对于量子力学较熟悉的同志,第二章可略去不看。

于每章之末,列举了一些习题和实际问题,并给了提示或解答,希望有助于读者掌握、运用波谱解析的基本方法。

在编写过程中,曾得到多方面的支持、帮助,有关同志对

内容的取舍和编排顺序提出了很多宝贵意见，但由于经验不足、水平不高、时间有限，缺点错误之处在所难免，尚希同志们不吝批评、指正。

# 目 录

第一章 绪论 .....	1
§ 1-1 电子自旋共振 .....	1
§ 1-2 电子自旋共振波谱的精细结构 .....	5
§ 1-3 电子自旋共振波谱的超精细结构 .....	6
§ 1-4 电子自旋共振波谱的线宽 .....	8
§ 1-5 电子自旋共振波谱的 $g$ 值和线形 .....	9
§ 1-6 自旋哈密顿 .....	10
第二章 某些预备知识 .....	19
§ 2-1 矩阵 .....	19
§ 2-2 二级张量 .....	22
§ 2-3 力学量的算符表示 .....	23
§ 2-4 角动量 .....	25
§ 2-5 微扰方法 .....	27
§ 2-6 群论方法 .....	29
§ 2-7 分子轨道理论 .....	42
第三章 具有各向同性 $g$ 因子和各向同性超精细分裂的 自旋体系的波谱 .....	54
§ 3-1 $S=1/2$ 及 $I=1/2$ 的二自旋体系 .....	54
§ 3-2 $S=1/2$ 及 $I_1=I_2=1/2$ 的三自旋体系 .....	63
§ 3-3 $S=1/2$ 及 $I=1$ 的二自旋体系 .....	65
第四章 溶液中自由基的电子自旋共振波谱 .....	72
§ 4-1 概述 .....	72
§ 4-2 组态作用 .....	76
§ 4-3 超共轭效应 .....	85
§ 4-4 未偶电子密度的计算 .....	86

§ 4-5	负自旋密度 .....	89
§ 4-6	偶合常数的符号 .....	92
§ 4-7	二级效应 .....	94
第五章	具有各向异性 $g$ 因子的自旋体系 .....	107
§ 5-1	具有各向异性 $g$ 因子的自旋体系的能级和跃迁强度 .....	107
§ 5-2	$g$ 因子与角度的关系 .....	110
§ 5-3	自由基的 $g$ 因子 .....	115
§ 5-4	多晶样品的线形 .....	120
第六章	具有各向异性超精细相互作用的自旋体系 .....	125
§ 6-1	$S=1/2, I=1/2$ 的二自旋体系 .....	125
§ 6-2	超精细分裂张量元的测定 .....	128
§ 6-3	波谱谱线的强度 .....	130
§ 6-4	各向异性超精细分裂 .....	130
§ 6-5	多晶样品的线形 .....	138
第七章	具有各向异性 $g$ 因子和各向异性超精细分裂的 自旋体系 .....	143
§ 7-1	$S=1/2, I=1/2$ 的二自旋体系 .....	143
§ 7-2	测定 $g$ 及 $A$ 张量的步骤 .....	145
第八章	零场分裂 .....	150
§ 8-1	有机三重态分子 .....	150
§ 8-2	零场分裂的形式 .....	151
§ 8-3	有机三重态分子在外磁场作用下的能级分裂 .....	157
§ 8-4	零场分裂参数的计算 .....	163
§ 8-5	超精细结构 .....	166
§ 8-6	双基自由基 .....	167
第九章	过渡族元素离子的波谱 .....	173
§ 9-1	晶体场势 .....	173
§ 9-2	自由离子能级在晶体场中的分裂 .....	182
§ 9-3	克拉默 (Kramers) 定理和尧翰-泰勒 (Jahn-Teller) 效 应 .....	190

§ 9-4	自旋哈密顿法	190
§ 9-5	$g$ 因子的计算	195
§ 9-6	共价键的影响	200
§ 9-7	零场分裂	203
§ 9-8	过渡族元素离子的波谱特征	205
第十章	气相原子、分子和自由基的波谱	214
§ 10-1	气相顺磁原子的波谱	214
§ 10-2	双原子分子(或自由基)的波谱	216
§ 10-3	多原子分子(或自由基)的波谱	220
附录		223
I.	符号表	223
II.	特征标表	229
参考文献		230



# 第一章 绪 论

电子自旋共振现象在 1944 年发现,并成功地用在顺磁性物质的研究上。它是测量物质或分子中未偶电子的唯一直接的方法。目前它在化学、物理、生物、医学等各个方面获得了极其广泛的应用,解决了不少问题,促进了这些领域的工作。

电子自旋共振研究的对象是具有未偶电子的物质,如(1)具有奇数个电子的原子,如氢原子,(2)内电子壳层未被充满的离子,如过渡族元素的离子,(3)具有奇数个电子的分子,如 NO,(4)某些少数分子虽然不含奇数个电子,但其总角动量不为零者,如 O<sub>2</sub>,(5)在反应过程中或物质因受辐射作用产生的自由基,(6)固体缺陷中的 F 中心或 V 中心,以及半导体和金属等等。

电子自旋共振谱是以  $g$  因子、超精细结构分裂常数等等参数来表征的,因此如何从实测波谱推求这些参数并合理地解释它们,是波谱工作者的重要任务。另一方面,它们又与原子、分子中的电荷分布、化学键的性质紧密相关,所以探讨其间的相互关系,不仅可加深对波谱分析的理解,而且对验证现代化学键理论,和促进其发展亦有现实意义。

## § 1-1 电子自旋共振

熟知电子除具有质量、电荷等基本属性外,在解释一价类氢原子光谱的精细结构时,曾引入电子还具有自旋  $S$  和自旋磁矩  $\mu_s$  的概念。斯特恩 (Stern) 和格洛克 (Gerlach) 用原子

束在不均匀磁场中的偏转实验证明了这一假设的正确性。

电子自旋  $\mathbf{S}$  与自旋磁矩  $\boldsymbol{\mu}_e$  间的关系为

$$\boldsymbol{\mu}_e = -g_e \beta \mathbf{S} \quad (1)$$

其中  $\mathbf{S}$  是以  $\hbar$  为单位时电子的自旋角动量;  $g_e$  为无因次的常数, 一般称为  $g$  因子, 自由电子的  $g$  值为  $g_e = 2.0029$ ;  $\beta$  是电子的玻尔 (Bohr) 磁子, 其值为  $\beta = e\hbar/2mc = 0.9273 \times 10^{-20}$  尔格/高斯, 此处  $e$  和  $m$  是电子的电荷和质量。

电子在外加恒磁场  $\mathbf{H}$  中, 其磁矩  $\boldsymbol{\mu}_e$  与  $\mathbf{H}$  的相互作用可以哈密顿算符  $\mathcal{H}$  表为

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{H} \quad (2)$$

如  $\mathbf{H}$  平行于  $z$  轴, 则上式简化为

$$\mathcal{H} = g_e \beta H S_z \quad (3)$$

由于电子的自旋  $S = \frac{1}{2}$ , 所以  $\mathbf{S}$  在外磁场中有两种 ( $2S + 1 = 2$ ) 不同的取向, 分别对应于两个不同的能级, 并且能量为

$$E_{m_s} = g_e \beta H m_s \quad (4)$$

式中  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . 此二能级的能量差为

$$\Delta E = g_e \beta H \quad (5)$$

如垂直于  $\mathbf{H}$  另加一频率为  $\nu$  的射频场, 当满足

$$h\nu = \Delta E = g_e \beta H \quad (6)$$

时, 电子自旋就从射频场吸收能量由低能级跃迁至高能级, 产生所谓的电子自旋共振吸收现象. 代入适当数值后, 上式可改写为

$$g_e = 21.4178/\lambda H \quad (7)$$

式中  $H$  的单位为千高斯,  $\lambda$  的单位为厘米. 从(7)式可知当外加恒磁场为 3400, 10000 及 12500 高斯时的共振吸收频率分别为 9500, 28026 及 35000 兆周/秒.

在含有  $n$  个未偶电子的分子中, 如果略去轨道磁矩不计, 当其自旋都平行时, 总自旋  $S = n/2$ ,  $\mathbf{S}$  在外磁场中有

$$m_s = S, S - 1, \dots, -S + 1, -S$$

等  $2S + 1$  个不同的取向, 分别对应于  $2S + 1$  个不同的能级, 每一能级的能量为

$$E_{m_s} = g_e \beta H m_s \quad (8)$$

电子自旋在不同能级间的跃迁服从  $\Delta m_s = \pm 1$  的选择定则, 故(6)式的共振吸收条件

$$h\nu = g_e \beta H \quad (9)$$

仍然成立. 图1-1是  $S = 1/2, S = 1$  及  $S = 3/2$  在  $\mathbf{H}$  中的能级图.

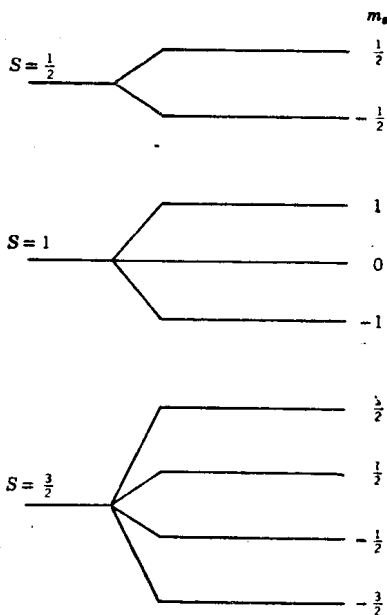


图 1-1

如果计及分子中未偶电子的轨道磁矩  $\mu_l$ , 则未偶电子的总磁矩  $\mu_j$  为

$$\mu_J = -g_J \beta \mathbf{J} \quad (10)$$

式中  $\mathbf{J}$  是以  $\hbar$  为单位时电子的总角动量。  $\mu_J$  与外磁场  $\mathbf{H}$  的相互作用为

$$\mathcal{H} = -\mu_J \cdot \mathbf{H} \quad (11)$$

如  $\mathbf{H}$  平行于  $z$  轴, 则上式可写为

$$\mathcal{H} = g_J \beta H J_z \quad (12)$$

$\mathbf{J}$  在外磁场  $\mathbf{H}$  中有

$$m_J = J, J-1, \dots, -J+1, -J$$

等  $2J+1$  个不同的取向, 其对应的能量为

$$E_{m_J} = g_J \beta H m_J \quad (13)$$

式中  $g_J$  为

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (14)$$

此时电子的总磁矩在不同能级间的跃迁服从选择规则  $\Delta m_J = \pm 1$ , 所以共振吸收条件仍与(6)式相似。

当未偶电子无轨道磁矩时,  $L=0, J=S$ , 由(14)式求出的  $g$  因子为  $g=2.00$ 。表1-1给出  $L=0, 1, 2$  及  $S=1/2$  时, 不同  $J$  值之  $g$  因子值。

表 1-1

$L \backslash J$	1/2	3/2	5/2	7/2
0	2			
1	2/3	4/3		
2		5/4	6/5	
3			6/7	8/7

## § 1-2 电子自旋共振波谱的精细结构

如一顺磁离子置于固体中，则此顺磁离子与周围环境之间存在着各种相互作用，例如磁偶极子间的相互作用、顺磁离子与反磁邻近者间的相互作用，后者对研究顺磁离子在不同对称性的晶体中的能级结构是非常重要的。反磁邻近者的静电场（常称晶体场）使顺磁离子在自由状态时的能级发生分裂，其分裂的多少和大小与晶体场的对称性和强弱有关，如晶体场的对称性高，则顺磁离子的轨道基态还保持部分简并。在某些情况下，低对称性的晶体场与自旋轨道偶合一起可将简并进一步解除。譬如  $\text{Cr}^{3+}$  的基态为  ${}^4F$ ，在八面体的晶体场中，其七重 ( $2L + 1 = 7$ ) 简并的轨道基态分裂为三个不同的能级  $\Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_5$ ，它们分别是一重、三重、三重简并的；但是最低轨道的自旋四重简并不为八面体场和自旋-轨道偶合作

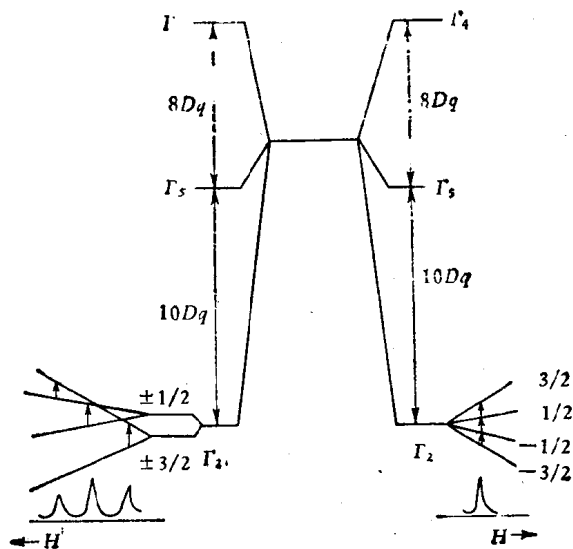


图 1-2

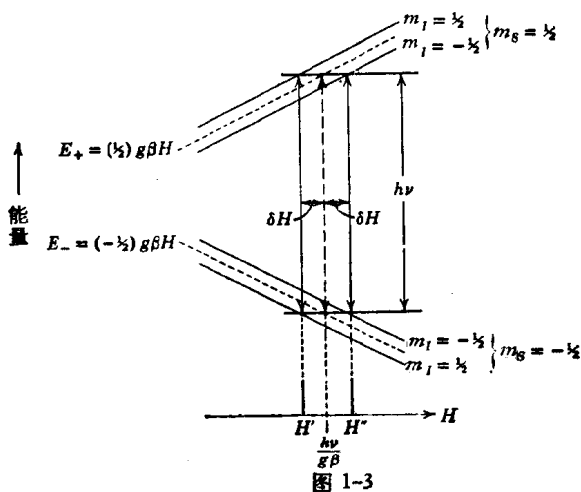
用所解除,只是在外加磁场  $\mathbf{H}$  作用下,才被解除,因此仅仅观察到一条电子自旋共振吸收峰. 如果同时还存在一轴对称的晶体场,则  $T_2$  的自旋四重简并会受其影响而分裂为两个自旋二重简并的能级,外加磁场  $\mathbf{H}$  后,自旋简并全被解除而分裂为  $m_s = \pm 3/2, \pm 1/2$  等四个能级,从而可观察到满足  $\Delta m_s = \pm 1$  选择定则的三条电子自旋共振吸收峰,由于这种方式产生的电子自旋共振波谱中的多重峰称为精细结构. 图1-2是  $\text{Cr}^{3+}$  的能级分裂示意图.

### § 1-3 电子自旋共振波谱的超精细结构

实际上未偶电子除受外磁场  $\mathbf{H}$  的作用外, 还受享有(或分享)此未偶电子的原子的核磁矩  $\mu_I$  之作用, 使其能级进一步发生分裂, 并反映在电子自旋共振波谱的超精细结构上. 如原子核的自旋为  $I$ , 它在外磁场  $\mathbf{H}$  中有

$$m_I = I, I - 1, \dots, -I + 1, -I$$

等  $2I + 1$  个不同的取向, 因此使电子自旋的每一能级分裂为



( $2I + 1$ ) 个次能级, 结果便产生服从选择定则  $\Delta m_s = \pm 1$ ,  $\Delta m_l = 0$  的 ( $2I + 1$ ) 条等距的电子自旋共振吸收峰, 通常称之为波谱的超精细结构。而这些谱峰间的间距就是所谓的超

( $1+x$ )

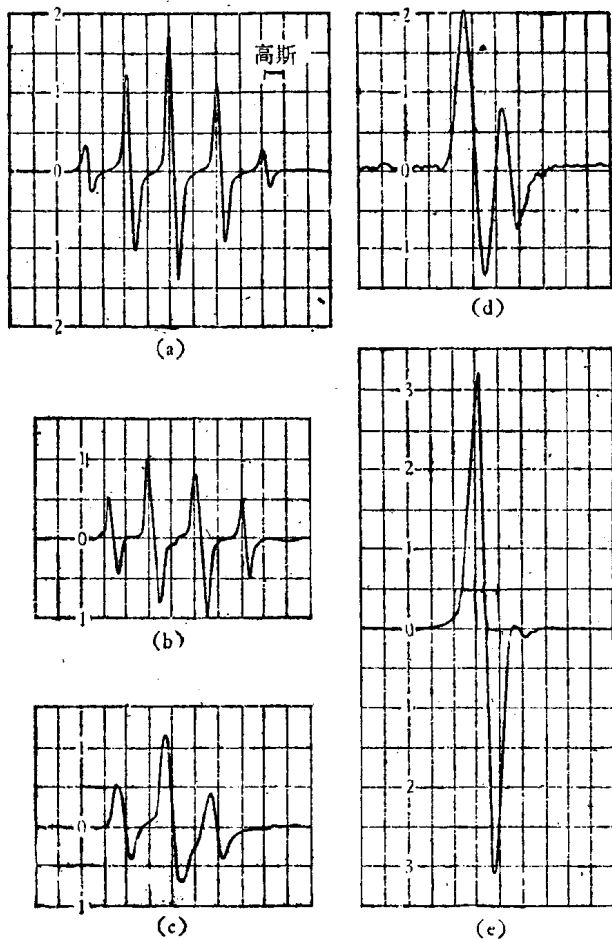


图 1-4 半醌负离子自由基的波谱

(a) 对苯半醌 (b) 一氯代对苯半醌 (c) 2,3-二氯代对苯半醌 (d) 三氯代对苯半醌 (e) 四氯代对苯半醌

精细分裂常数。图 1-3 是一个未偶电子与一个核自旋  $I = 1/2$  的核相互作用的能级分裂及其对应的波谱。

如未偶电子为分子中的几个原子共有，则由核磁矩作用引起的能级分裂较为复杂。以自由基为例，可举两种情况：

(1) 如未偶电子与一个核自旋为  $I_1$  核相互作用大于它与另一个核自旋为  $I_2$  的核相互作用，则前者使原有共振谱分裂为  $(2I_1 + 1)$  重吸收峰，而后者将此  $(2I_1 + 1)$  重吸收峰的每一个再分裂为  $(2I_2 + 1)$  重吸收峰；(2) 如未偶电子与  $n$  个核自旋为  $I$  的核相互作用，并且是等同的相互作用，则原有共振谱分裂为  $(2nI + 1)$  重吸收峰。譬如  $n$  个等同的质子 ( $I = 1/2$ ) 使未偶电子的共振谱产生  $(n + 1)$  重吸收峰，其相对强度为

$$1:n:\frac{n(n-1)}{2!}:\dots:\frac{n!}{(n-k)!k!}:\dots:n:1$$

图 1-4 所示的几种自由基的电子自旋共振波谱就是其例。

### § 1-4 电子自旋共振波谱的线宽

从共振条件  $h\nu = g\beta H$  可知共振吸收谱线应该是单色

表 1-2

影响线宽的因素	消除方法
自然宽度	
自旋-晶体弛豫	降低实验温度
自旋-自旋弛豫	以反磁物质稀释
交换作用	以不相同的分子或离子 稀释之
非均匀磁场	改善加工条件
功率饱和	减少微波功率



的,但因如表 1-2 所示的影响线宽的各种因素存在,所以实测谱线并非单色而有一定的宽度.

自然宽度由自由基、原子、分子在一定能级具有有限寿命  $\tau$  所决定,由测不准关系  $\Delta\nu = h/\tau$  知道自然宽度约为  $10^{-4}$  周/秒,这在微波范围完全可忽略不计.

自旋体系与晶格系统(或环境)间通过晶格热运动(直接过程)或散射(拉曼过程)来交换能量,从而使谱线加宽  $1/T_1$ ,

$$T_1 = 10^4 \Delta^4 / \lambda^2 H^4 T \text{ 秒 (直接过程)}$$

$$T_1 = 10^4 \Delta^6 / \lambda^2 H T^7 \text{ 秒 (拉曼过程)}$$

其中  $\Delta$  是最低轨道与第二较高轨道的能量间距,  $\lambda$  是自旋-轨道偶合常数,  $T$  是绝对温度. 一般认为这种能量交换的弛豫过程是按指数规律  $\exp(-t/\tau)$  进行的,特征时间  $\tau$  就是所谓的自旋-晶格弛豫时间  $T_1$ . 自由基的  $T_1$  较长,顺磁离子的  $T_1$  却较短,因此顺磁离子的谱线都比自由基的为宽.

自旋系统内部各个自旋间的取向并非完全是无规的,因此自旋与自旋之间也存在着能量交换,并与自旋-自旋弛豫过程密切相关,仍按指数规律进行,常用  $T_2$  标志自旋-自旋弛豫时间.

此外,溶液中自由基与时间有关的过程如分子内转动、电子在分子间的转移、质子在分子间的转移等等都会使共振谱的线宽、超精细结构、谱线位置发生显著变化. 反之,从共振谱的这些特征的变化就能获得诸如此类与时间有关过程的信息.

### § 1-5 电子自旋共振波谱的 $g$ 值和线形

对于顺磁离子,因自旋-轨道偶合作用,使其  $g$  值在 1—6 的范围内变化,只是当轨道能级分裂很大时,其  $g$  值才近于 2,在自由基中就是如此.