

电子自旋共振波谱

梁祖文 编著

科学出版社

电子自旋共振波谱

· 袁祖文 编著

科学出版社

1980

内 容 简 介

电子自旋共振波谱是研究自由基化学和过渡金属络合物化学的重要工具,近三十年来已在物理、化学、生物的研究工作中得到广泛的应用。

本书主要介绍电子自旋共振波谱的基本理论,全书共分八章和一个附录,内容包括溶液自由基、固体自由基、三重态、过渡金属离子的 ESR 弛豫理论、电子-核双共振技术及气相电子共振波谱等。

本书主要供从事 ESR 研究的物理学、化学和生物学工作者阅读,也可作为物质结构专业的研究生或高年级大学生的辅助教材。

电 子 自 旋 共 振 波 谱

裘祖文 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

1980 年 10 月 第 一 版 开本: 850×1168 1/32
1980 年 10 月 第 一 次 印 刷 印张: 19 1/8
印数: 0001—3,400 字数: 507,000

统一书号: 13031·1256

本社书号: 1749·13—4

定 价: 3.50 元

前 言

本书主要是参考下列两本书编写而成的:

- (1) J. E. Wertz and J. R. Bolton, "Electron Spin Resonance, Elementary Theory and Practical Applications", McGraw-Hill (1972).
- (2) N. M. Atherton, "Electron Spin Resonance, Theory and Applications", Ellis Horwood (1973).

内容共分八章和一个附录,第一章是引论性质,介绍 ESR 的基本原理和特征,从第二章到第五章介绍溶液自由基、固体自由基、三重态和过渡金属离子的 ESR 谱,第六章介绍弛豫理论,这六章是全书的主要内容。第七、八两章简单地介绍了电子-核双共振技术和气相电子共振波谱作为补充,最后在附录里介绍了一些数学和量子力学的基础知识和实验技术。对于从事 ESR 研究的化学和生物学工作者来说,具备上述知识是必要的。

本书限于篇幅,没有包括下列三方面内容(请读者参阅其它专著): (1) 关于叙述 ESR 仪器和实验技术的详细介绍。(2) 关于 ESR 在物理学、化学、生物学诸方面的具体应用,如在催化剂、半导体、新晶体材料、高分子化学、肿瘤和放射生物学,光合作用等。(3) 关于近年来的一些进展,如 ESR 在络合物化学研究中的应用,自旋标记技术,电子-核双共振(ENDOR)和电子-电子双共振(ELDOR),光-磁双共振(OMDR)等。

编者感谢吉林大学物质结构、催化动力学研究室党支部和唐敖庆教授在写此书时所给予的支持和鼓励,感谢波谱组同志们在参与部分书稿核对和工作安排上所给予的多方面支持和帮助。由于编者水平所限,难免有缺点和错误,恳请读者批评指正。

袁祖文

1977年12月

目 录

第一章 电子自旋共振的基本原理	1
1-1 电子自旋共振的研究对象	1
1-2 电子自旋共振的基本原理	5
1-3 线宽、线型和弛豫	10
1-4 g 因子	21
1-5 超精细结构	25
1-6 精细结构和零场分裂	34
例题和习题	37
第二章 溶液自由基的 ESR 谱	45
2-1 含有多个磁性核的一级近似谱	45
2-2 溶液自由基实例	54
2-3 Hückel 分子轨道理论	69
2-4 π 自由基超精细耦合常数的计算	80
2-5 共轭体系产生超精细分裂的机理	91
2-6 高级超精细效应	111
例题和习题	123
第三章 固体中自由基的 ESR 谱	136
3-1 自旋哈密顿和单晶中 g 张量的测定	137
3-2 产生各向异性超精细相互作用的原因	142
3-3 实验谱的分析	144
3-4 一个实例	150
3-5 中央原子的超精细耦合张量	158
3-6 α 氢原子的超精细耦合张量	162
3-7 β 质子的超精细耦合张量	168
3-8 σ 型有机自由基	170
3-9 无规取向体系的 ESR 谱	171

3-10 无机自由基	178
3-11 固体中的点缺陷	182
例题和习题	190
第四章 有机三重态分子和双基的 ESR 谱	207
4-1 电子自旋间的交换相互作用	208
4-2 电子自旋间的偶极-偶极相互作用和零场分裂	213
4-3 三重态分子的 ESR 谱	218
4-4 无规取向三重态分子的 ESR 谱	227
4-5 基态是三重态的有机分子	232
4-6 双基	237
4-7 其它体系	241
例题和习题	247
第五章 过渡金属离子的 ESR 谱	254
5-1 自由过渡金属离子的状态	255
5-2 晶体电场中轨道简并度的解除	257
5-3 晶体场电势	263
5-4 晶体场算符	265
5-5 P 态、 D 态、 F 态离子中能态的晶体场分裂	268
5-6 自旋-轨道偶合和自旋哈密顿	276
5-7 具有轨道非简并基态的 D 态和 F 态离子	282
5-8 S 态离子	301
5-9 具有轨道简并基态的离子	311
5-10 $4d$ 和 $5d$ 族元素(钪族和铂族)	336
5-11 稀土离子	337
5-12 铜系离子	341
5-13 点电荷晶体场模型的缺点: 配位场理论	342
5-14 在研究固态中过渡金属离子的 ESR 谱时需要考虑的一些问题	347
例题和习题	348
第六章 弛豫和线型理论	360
6-1 静态磁化率	361
6-2 Bloch 方程和 Lorentz 线型	362

6-3	无规函数、相关函数和谱密度	367
6-4	量子力学的含时微扰理论和由无规微扰诱发的跃迁几率	372
6-5	密度矩阵	380
6-6	ESR 实验的唯象密度矩阵描述	386
6-7	弛豫矩阵	392
6-8	弛豫矩阵和 ESR 谱	399
6-9	线型函数的一般表达式	406
6-10	化学交换现象	411
6-11	修正 Bloch 方程组	429
6-12	用唯象密度矩阵法处理化学交换问题	435
6-13	用弛豫矩阵法处理化学交换问题	446
6-14	基本线宽: 塞曼和超精细相互作用的贡献	449
6-15	基本线宽: 自旋-旋转相互作用的贡献	462
6-16	基本线宽: 核四极矩相互作用的贡献	465
6-17	自旋大于 $1/2$ 的体系	466
6-18	动态频率位移	469
第七章	双共振技术	473
7-1	ENDOR 的基本原理	474
7-2	液体中的 ENDOR'	478
7-3	用 ENDOR 方法定超精细耦合常数的符号	483
7-4	用 ENDOR 方法定核四极矩耦合常数	486
7-5	固体中的 ENDOR	493
7-6	无规取向固体和粉末样品的 ENDOR	500
7-7	ENDOR 机理的唯象解释	504
第八章	气相电子共振波谱	509
8-1	原子的电子共振谱	509
8-2	线型分子的角动量偶合	516
8-3	双原子分子的电子共振谱	517
8-4	三原子分子的电子共振谱	528
附录	530
A.	数学准备知识	530
B.	量子力学中的定态微扰理论	543

C.	量子力学中的角动量理论.....	547
D.	超精细分裂的取向依赖性.....	561
E.	实验方法.....	566
F.	符号表.....	585
G.	基本常数.....	590
H.	有用的变换因子.....	591
I.	某些常见磁性核的核自旋、自然丰度、核旋磁比和超精细耦合 常数.....	592
J.	参考文献.....	594

第一章 电子自旋共振的基本原理

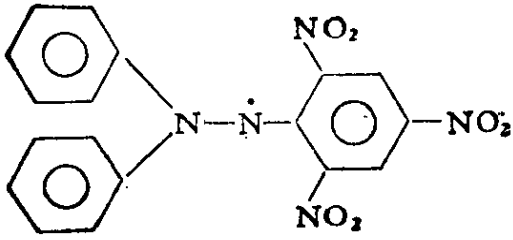
本章主要介绍电子自旋共振的基本原理及谱的基本特征。

1-1 电子自旋共振的研究对象

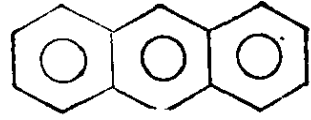
电子自旋共振(简称 ESR)或称电子顺磁共振(简称 EPR)是从 1945 年发展起来的一种新技术。它可用来检查和研究具有未成对电子的化合物。

我们知道,分子是由原子组成的,原子又是由原子核和电子组成的。在构成分子时,电子的运动用分子轨道描述。光谱实验又告诉我们,电子除了有绕核的轨道运动外,还有一种自旋运动。其情形就好象地球除了有绕太阳的公转运动外还有一种自转运动。由于电子有质量和电荷,它的轨道运动产生轨道角动量和轨道磁矩,自旋运动产生自旋角动量和自旋磁矩。在许多情形中,轨道磁矩的贡献很小,分子中的磁矩主要是自旋磁矩贡献的。但是 Pauli 原理告诉我们,一个分子轨道至多能容纳两个自旋相反的电子。所以,如果分子中所有的分子轨道都已成对地填满了电子,它们的自旋磁矩就完全对消,这种分子就是逆磁性的。我们通常所见的大多数化合物就属于这种情形。ESR 不能研究这种逆磁性化合物,也就是说它们不能成为 ESR 的研究对象。ESR 只能研究具有未成对电子的特殊化合物。所以和光谱、X 射线谱、核磁共振等方法不同,ESR 的应用范围是很狭的。它的研究对象主要有自由基和过渡金属离子及其化合物两大类。具体地说大致有如下几类:

(1) 自由基: 所谓自由基就是在分子中具有一个未成对电子的化合物。例如,二苯基苦基肼基(缩写 dpph)的一个氮原子上就有一个未成对电子。



dpph 的分子式



蒽的分子式

又如蒽分子,它本身是逆磁分子,因为它的所有电子均已成对。但如将蒽溶于四氢呋喃中,在真空无水的条件下用金属钾还原,蒽就能从钾上获得一个电子成为蒽负离子(记作 An^-)。或者将蒽溶于 98% 的浓硫酸中,蒽就会丢掉一个电子给硫酸成为蒽正离子 (An^+)。这样, An^- 和 An^+ 都有一个未成对电子,所以都可以用 ESR 进行研究。

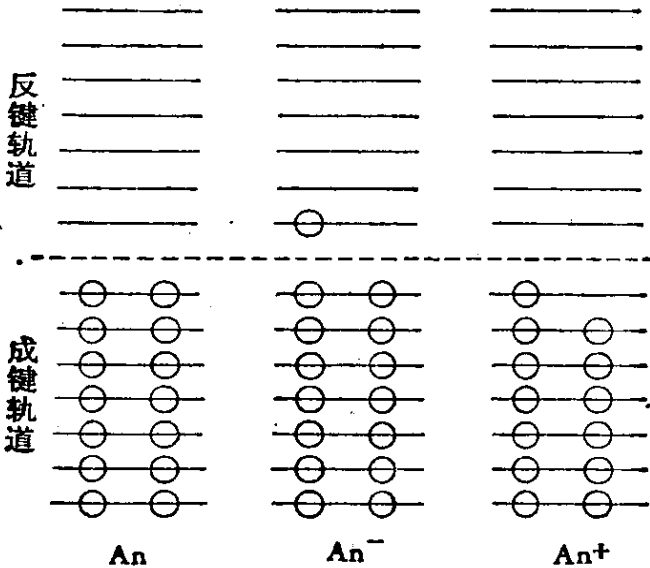
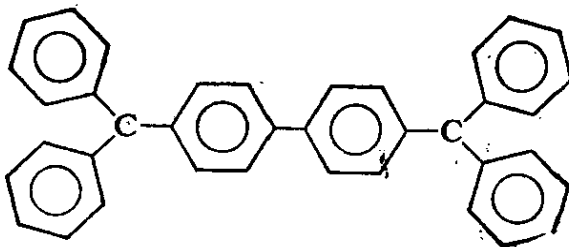


图 1-1 蒽和蒽正负离子的分子轨道(HMO 近似)

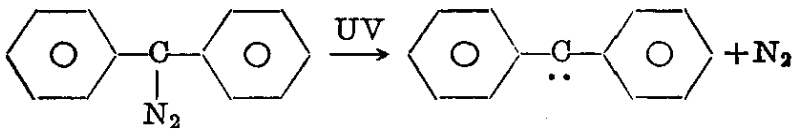
(2) 双基(biradical)或多基(polyradical): 这类化合物含有两个(或两个以上)未成对电子,并且这两个未成对电子相距甚远,它们之间相互作用很弱,所以它的性格就象两个稍有相互作用的自由基。例如



这里,两个碳原子上都有一个未成对电子,由于它们之间相隔有两个苯环,因此这两个电子间的相互作用很弱,所以这就是一种“双基”。同理也可以有“三基”或“多基”。

(3) 三重态分子(triplet molecule): 这种化合物在分子轨道中也具有两个未成对电子。但和双基不同,这两个电子彼此相距很近,彼此间有很强的相互作用。

有机三重态分子有两类: 一类是在热或光的激发下,由原来的逆磁性分子变成顺磁性的三重态分子。这种称为激发三重态分子。另一类化合物基态本身就是三重态分子。如将二苯基偶氮甲烷(diazo diphenyl methane)溶于二苯酮中做成固溶单晶,在紫外光照射下,它光解成二苯基次甲基(diphenyl methylene),这就是一种基态三态分子。



这里,碳上两个未成对电子,一个在 p_x 轨道,另一个在 p_y 轨道。彼此自旋平行。由于它们都在同一碳原子上,所以彼此间有很强的相互作用。

(4) 过渡金属离子和稀土离子: 上述三类化合物都是在分子轨道中出现未成对电子,而这类是在原子轨道中就出现未成对电子。过渡金属离子包括铁族、钪族、铂族离子,它们依次具有未充满的 $3d$, $4d$, $5d$ 壳层。稀土离子则具有未充满的 $4f$ 壳层。例如 V^{4+} 离子,它在 $3d$ 轨道上有一个未成对电子(记作 $3d^1$)。它有 ESR 信号,但 V^{5+} 离子是 $3d^0$ 。它就没有 ESR 信号。

(5) 固体中的某些局部晶格缺陷,如 F 心, V 心等。

(6) 其它体系: 例如有一些分子如 O_2 , NO_2 等本身就是顺磁性分子。 NO 分子的电子数是奇数,它似乎应当是顺磁性的,但 O_2 分子的电子数是偶数,它却也是顺磁性的,这个原因可以用分子轨道理论解释它。早期分子轨道理论就说明,由两个氧原子构成 O_2 分子的过程是

$20[(1s)^2(2s)^2(2p)^4] \longrightarrow$

$O_2[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi_y 2p)^2(\pi_z 2p)^2(\pi_y^* 2p)'(\pi_z^* 2p)']$

这里, $(\pi_y^* 2p)$ 轨道和 $(\pi_z^* 2p)$ 轨道具有相同的能量, 所以根据 Hund 规则, 电子的填入必须按自旋平行电子数最多的方式填入. 这样 O_2 分子就应有两个自旋平行的电子, 所以它也是一种三重态分子, 基态为 $^3\Sigma$ 态.

当然, ESR 的研究对象还有许多, 如半导体等, 但在化学研究中主要是上列一些体系. 所以, 在本书中我们的讨论也就局限在自由基和过渡金属离子两大类.

ESR 在自由基化学中占有极重要的地位: 因为无论是自由基或三重态分子, 一般地说它们都具有寿命短、化学活性高、不稳定等特点. 用通常的物理或化学方法去研究它们的性质往往是很困难的, 而 ESR 方法不仅可以检查它们的存在、定它的浓度或含量、决定未成对电子云密度在自由基分子中的分布情形等: 并且在研究过程中不会改变或破坏自由基本身.

自由基的 ESR 谱有两个显著的特征: (1) g 值总非常接近 g_e 值 ($g_e = 2.0023$). (2) 对溶液自由基来说, 线宽很狭, 往往呈现出分辨很好的超精细结构. 解释这种 ESR 谱比较容易, 这是因为对自由基来说, 轨道磁矩的贡献仅是很少的一部分, 绝大多数 ($>99\%$) 的贡献来自自旋部分. 所以作为一个较好的近似处理可以认为全部贡献都是自旋磁矩引起的.

和自由基不同, 过渡金属离子的 ESR 谱比较复杂, 线宽一般都很宽, 理论处理也困难得多. 其原因是: (1) 在液体或固体中, 它并不是以自由离子形式存在的. 它的周围有许多带负电荷的配位体. 离子处在由配位体组成的晶场中. 这样, 不但是离子本身的性质决定着 ESR 谱. 晶场的大小和对称性也强烈地影响着 ESR 谱的特征. (2) 过渡金属离子可以有多个未成对电子. 如 Mn^{2+} 离子的电子组态是 $3d^5$, 在高自旋情况下它有五个未成对电子. 并且由于它们都处在离子的 d 壳层中. 它们的自旋运动和轨道运动间有很强的“自旋-轨道偶合作用”. 通过“自旋-轨道偶合

作用”，就能在基态再生出一定的轨道磁矩，使理论处理复杂化。(3) 往往需要很低温度(如 77K 或 4K)才能看到 ESR 谱。(4) 对于具有偶数个未成对电子的离子就可能看不到 ESR 谱。

研究过渡金属离子的 ESR 谱也是十分重要的，因为从 ESR 谱中我们可以确定它的价态，所处晶场的大小及其对称性等重要信息。

最后谈一下 ESR 的优点和缺点：ESR 的优点上面已讲了很多，其最大的缺点是它的局限性很大，应用范围太狭，原因是多数稳定化合物都是逆磁性的。对于它们，只有先把它变成相应的自由基或顺磁性化合物才可以进行 ESR 研究。但经这样处理后，它已经不是原来的逆磁性化合物了。关于产生自由基的方法目前已有许多种，如金属钾还原法、电解还原法、高能射线或高速电子辐照法、流动法等等。另一个缺点是对于含有顺磁性原子或离子的化合物，ESR 一般也只能给出极少的结构信息。例如象血红朊这么大的分子，ESR 也只能给出其中一个铁原子及其最邻近环境的局部信息。这和红外光谱、X 射线谱、核磁共振等方法比较，显然是太差了，所以近年来为了弥补 ESR 这一根本缺点，技术上作不断的改进和研究。例如应用连续流动法、快速冷冻法及电子计算机技术可以研究寿命为 10 毫秒的短命自由基，再如用自旋标记技术 (spin labelling technique) 将一种稳定自由基接枝或混合到普通的化合物中也可得到一些间接的信息，从而扩大了 ESR 的应用领域。随着生产和科学技术的进步，ESR 的作用也会与日俱增，这是肯定无疑的。

1-2 电子自旋共振的基本原理

ESR 理论的严格论述必须用量子力学，但也可以从比较容易接受的经典物理出发进行描述，最后引用量子力学的结论。

由经典电磁学，设在磁场 H 中放入一磁矩为 μ 的小磁体，则它们的磁相互作用能为

$$E = -\mu \cdot H = -\mu H \cos \theta \quad (1-1)$$

式中 θ 为 μ 与 H 间的夹角 (图 1-2)。显然, 当 $\theta=0$ 时, $E=-\mu H$ 。负号表示它为吸引能, 这时能量最低即体系最稳定。反之, 当 $\theta=\pi$ 时, $E=+\mu H$, 体系具有最大的排斥能, 体系最不稳定。如果把体系从前一种状态改变到后一种状态需要外界提供能量。相反, 如果把体系从后一种状态改变到前一种状态, 要向外界释出能量。

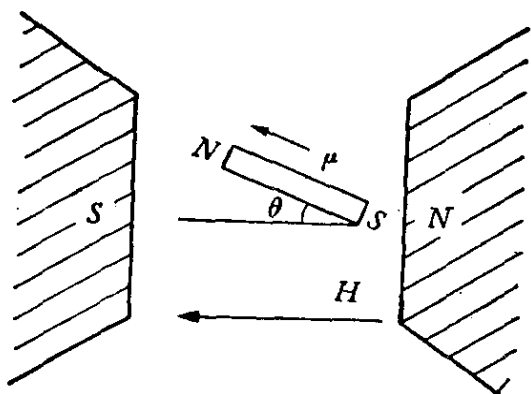


图 1-2 磁矩 μ 和磁场 H 的相互作用

现在设想在磁场中放入 N 个自由基分子, 每个自由基上有一个未成对电子。上文已述, 对自由基来说, 绝大部分贡献 ($>99\%$) 来自自旋磁矩。作为较好的近似描述可以完全不考虑轨道磁矩的贡献。根据量子力学, 电子的自旋角动量和自旋磁矩间存在下一关系式:

$$\mu_s = -g\beta S \quad (1-2)$$

式中 μ 是未成对电子的自旋磁矩, g 是一个没有量纲的因子, 称为“ g 因子”。对于自由电子 $g=g_e=2.0023$ 。 β 称为“玻尔磁子” (Bohr magneton), 是磁矩的自然单位, 其值为

$$\beta = \frac{|e|\hbar}{2mc} = 0.9273 \times 10^{-20} \text{ 尔格/高斯}$$

m 是电子的质量, c 是光速。 $\hat{S}\hbar$ 是电子的自旋角动量向量, 其中 \hat{S} 是自旋算符。它在 z 方向的分量为 $M_s\hbar$, 其中 M_s 只取 $\pm\frac{1}{2}$ 两个值。

(1-2) 式中的负号表明, 电子自旋磁矩的方向和自旋角动量的方向是相反的, 原因是电子带负电。

将 (1-2) 式代入 (1-1) 式即得

$$E = -\mu \cdot H = -(-g\beta S) \cdot H = g\beta H M_s \quad (1-3)$$

这里 H 的方向选为 z 方向。根据量子力学, (1-3) 式也可改写成

下一算符形式

$$\hat{\mathcal{H}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -(-g\beta\mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} = g\beta H \hat{S}_z \quad (1-4)$$

其中, $\hat{\mathcal{H}}$ 是能量算符(或哈密顿算符), \hat{S}_z 是自旋算符 \hat{S} 在 z 方向的分量。

\hat{S}_z 的本征值只有两个: $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$, 其相应的本征函数为 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$ ¹⁾, 即

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_z |\alpha\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha\rangle \\ \hat{S}_z |\beta\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta\rangle \end{aligned} \right\} \quad (1-5)$$

因此这两个自旋态的能量为

$$\left. \begin{aligned} E_\alpha &= \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}} | \alpha \rangle = \frac{1}{2} g\beta H \\ E_\beta &= \langle \beta | \hat{\mathcal{H}} | \beta \rangle = -\frac{1}{2} g\beta H \end{aligned} \right\} \quad (1-6)$$

这也就是(1-3)式的结果。

(1-6)式表明, 当 $H=0$ 时, $E_\alpha = E_\beta = 0$, 两种自旋的电子具有相同的能量。当 $H \neq 0$ 时, 能级分裂为二, 分裂的大小和 H 成正比, 即

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = \frac{1}{2} g\beta H - \left(-\frac{1}{2} g\beta H\right) = g\beta H \quad (1-7)$$

现在我们看一下在热平衡时这两个能级中电子的分布情况: 令 N_α 和 N_β 依次为能级 E_α 和 E_β 上的未成对电子数, 则在热平衡时, 它们的分布应满足 Boltzmann 分布, 即

$$\frac{N_\alpha^0}{N_\beta^0} = \frac{e^{-E_\alpha/KT}}{e^{-E_\beta/KT}} = \frac{e^{-\frac{g\beta H}{2KT}}}{e^{-\frac{g\beta H}{2KT}}} \quad (1-8)$$

$$N_\alpha^0 + N_\beta^0 = N$$

在通常的温度下, 由于 $\frac{g\beta H}{2KT} \ll 1$, 因此可将指数函数作级数展开, 并只保留两项, 得

¹⁾ $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ 是用 Dirac 符号表示的电子自旋波函数。

$$\frac{N_{\alpha}^0}{N_{\beta}^0} \sim \frac{1 - \frac{g\beta H}{2KT}}{1 + \frac{g\beta H}{2KT}} \quad (1-9)$$

$$N_{\alpha}^0 + N_{\beta}^0 = N$$

这是一个联立代数方程，解之即得

$$\begin{aligned} N_{\alpha}^0 &= \frac{N}{2} \left(1 - \frac{g\beta H}{2KT} \right) \\ N_{\beta}^0 &= \frac{N}{2} \left(1 + \frac{g\beta H}{2KT} \right) \end{aligned} \quad (1-10)$$

$$n^0 \equiv N_{\beta}^0 - N_{\alpha}^0 = \frac{Ng\beta H}{2KT}$$

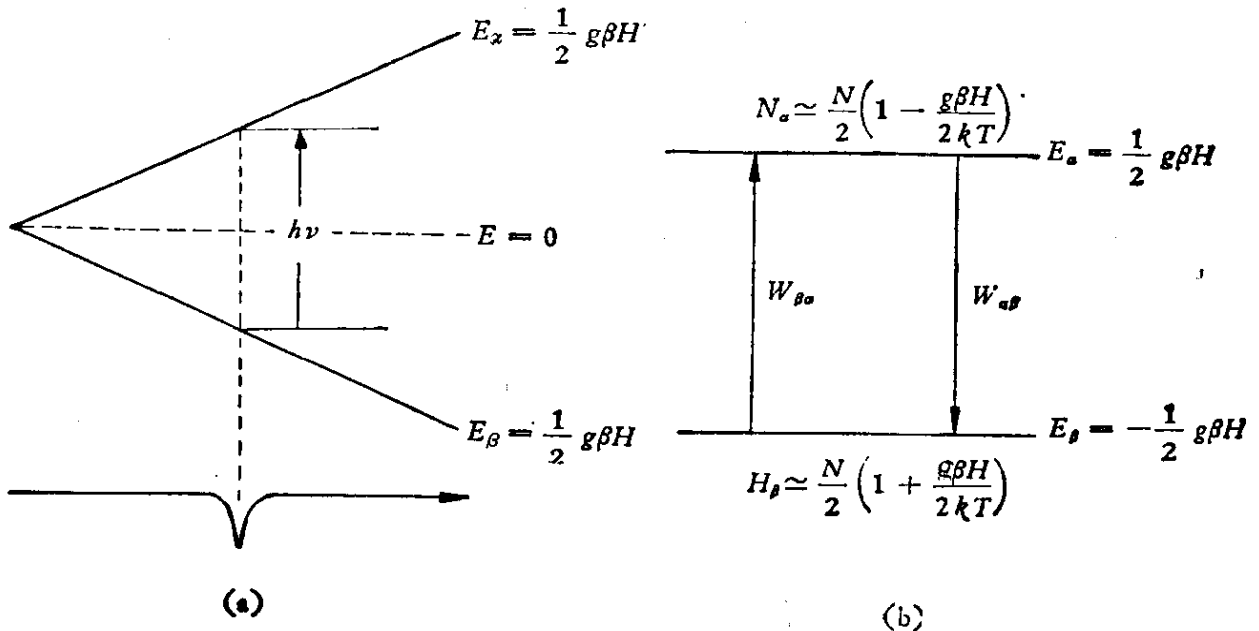


图 1-3 (a) 能级的分裂和磁场 H 的关系
(b) 两能级 E_{α} 及 E_{β} 上的电子分布

我们可以用 (1-7) 和 (1-10) 具体计算一下 ΔE 值和 N_{α}^0 , N_{β}^0 值, 并将计算结果和紫外光谱作一比较就会看到 ESR, 有一个显著的特点: 这就是能级差 ΔE 非常小, 上下能级的电子数差值 n 也非常小. 由于 ESR 的信号强度应正比于电子数差值 n , 因此, n 很小就意味着 ESR 信号很微弱, 检察 ESR 信号就需要高度的电子技术. 具体的计算如下:

ESR (设 $H = 3400$ 高斯)

$$\begin{aligned} N\Delta E &= Ng\beta H = (6.023 \times 10^{23})(2.0023)(0.9273 \times 10^{-20})(3400) \\ &= 3.78 \times 10^7 \text{ 尔格/克分子} \\ &\approx (3.78 \times 10^7)(0.2389 \times 10^{-7}) \cong 1 \text{ 卡/克分子} \end{aligned}$$

紫外光谱(设 $\lambda = 2537$ 埃)

$$\begin{aligned} N\Delta E &= N \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.023 \times 10^{23})(6.625 \times 10^{-27})(2.998 \times 10^{10})}{2537 \times 10^{-8}} \\ &= 4.68 \times 10^{12} \text{ 尔格/克分子} \\ &\approx (4.68 \times 10^{12})(0.2389 \times 10^{-7}) \text{ 卡/克分子} \\ &\cong 1 \times 10^5 \text{ 卡/克分子} \end{aligned}$$

这就说明, ESR 上下能级差只有 1 卡/克分子, 而 2537 埃的紫外光谱上下能级差为 10^5 卡/克分子. 两者相差 10 万倍! 再看电子数差值 n , 设 $T = 300$ K, $H = 3400$ 高斯, $N = 20000$, 则从(1-10)式可得 $N_\alpha^0 = 9992$, $N_\beta^0 = 10008$, 两者相差仅是 16! 而在光谱中, N 几乎全部处在低能级中, $n \simeq N$.

现在, 如果在垂直于恒磁场 H 的方向上(注意: 必须是垂直方向)加上频率为 ν 的电磁波, 并且满足下一条件

$$h\nu = g\beta H \quad (1-11)$$

则处在 E_α 和 E_β 能级的电子将发生受激跃迁. 由于 $N_\beta^0 > N_\alpha^0$, 并且 ESR 的自发跃迁几率很小, 可以忽略不计¹⁾. 因此, 净的结果是, 有一部分低能级 E_β 中的电子吸收了电磁波能量跃入到高能级 E_α 中. 这就是电子自旋共振现象, 而(1-11)式就称为实现 ESR 所应满足的共振条件. 对于 $g = 2$, $H = 3400$ 高斯, 计算得 $\nu = 9500$ 兆赫, 属于微波频率, 实验上通常是用速调管来发射的.

虽然(1-11)式告诉我们, 只要 ν 和 H 满足此式就可实现 ESR, 但由于技术上的原因, 目前只有四种波段的 ESR 仪, 其中最常用的是 X 波段 ESR 仪(表1-1).

¹⁾ 自发跃迁几率和频率 ν 的三次方成正比.

表 1-1 目前 ESR 采用的典型频率、波长和磁场

波段名称	典型频率 $\times 10^9$ (赫)	典型波长 (厘米)	$g=2$ 时的共振磁场 (高斯)
S	3.2	9.4	1140
X	9.5	3.2	3390
K	25	1.2	8930
Q	35	0.86	12500

(1-11)式还告诉我们¹⁾，理论上要满足共振条件可以有两种办法：(1) 固定 ν ，改变 H 使之满足(1-11)式，这种方法称为扫场法。(2) 固定 H ，改变 ν 使之满足(1-11)式，这种方法称为扫频法，但由于技术上的原因，现代波谱仪总是采用扫场法。这是因为磁场的改变容易做到均匀地、连续地、细微地改变。现在很多溶液自由基的线宽只有 0.1 高斯，要测量它的谱，磁场和频率的稳定度都必须优于 1×10^{-5} ，所以现代的 ESR 仪具有比较复杂的结构。

1-3 线宽、线型和弛豫

1. 谱线增宽的原因

上文已述，在固定微波频率 ν 后，改变磁场 H ，则当 $H = H_r$ 时 ($H_r = \frac{h\nu}{g\beta}$)，就发生 ESR，出现一条吸收线。在这里，这个线的线宽似乎可以是无限狭的，这当然不符合实际情况！事实上，任一谱线都只能是有限宽度。并且对于不同的样品，线宽可以有很大差别，有的宽到几百高斯，有的窄到 0.1 高斯。那么，为什么谱线

¹⁾ 关于(1-11)式在许多文献中写成另一形式

$$\omega = \gamma H \quad \gamma = \frac{g\beta}{\hbar} = \frac{g|e|\hbar}{2mc}$$

这里 γ 称为电子的旋磁比 (gyromagnetic ratio)。显然(1-11)式和此式是完全等同的，因为

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{g\beta}{\hbar} H = \frac{g|e|\hbar}{2mc \cdot \hbar} H = \gamma H$$

必须具有一定的宽度,并且线宽可以有这么大的差别呢?这个问题比较复杂,基本原因有以下两个方面:

(1) 寿命增宽 (lifetime broadening): 这个因素就回答了第一个问题,即任何谱线都必须具有一定宽度. 这是因为电子并不是静止地固定在某一能级上,而是不停地跃迁在两个能级间,这是一个动态平衡过程. 因此电子停留在某一自旋能级上的寿命 δt 只能是个有限值. 这样,根据量子力学中测不准关系式,能级也就不能是无限狭的,而必须有一定的能级宽度 δE , 其中

$$\delta E \cdot \delta t \sim \hbar$$

或者

$$\delta H \cdot \delta t \sim \frac{\hbar}{g\beta} = \frac{1}{\gamma} \quad (1-12)$$

这就说明, ESR 谱线至少应有 δH 的宽度. 电子跃迁愈激烈, δt 愈短, 线宽 δH 就愈宽. 例如设 $\delta t = 10^{-9}$ 秒, 则 δH 就应有 57 高斯.

导致电子不停地跃迁的原因是由于顺磁离子和“晶格”(即它所处的周围环境)之间存在着能量的偶合. 我们称它为“自旋-晶格相互作用”, 这种作用愈强, δt 就愈短, 谱线愈宽. 要减弱自旋-晶格相互作用, 必须尽量减弱顺磁离子和晶格热振动之间的偶合, 这就是有些 ESR 实验必须在低温下(4.2K)进行的原因.

(2) 久期增宽(secular broadening): 这个因素回答了第二个问题,即线宽为什么可以有很大的差别,这是因为样品中不能只有一个小磁体(未成对电子,磁性核等),而是有许许多多的小磁体. 小磁体之间存在着相互作用,称为“自旋-自旋相互作用”. 每个小磁体除了处在外加磁场 H 中之外,还处在由其它小磁体所形成的“局部磁场” H' 中,所以真正的共振磁场 H_r 实际上是

$$H_r = |H + H'|$$

由于 ν 是固定的,即 H_r 是固定的,但局部磁场 H' 有个分布,因此 H 是一个变程. 也就是说,可引起磁共振的外磁场值不再是一个定值,而是在以 H_r 为中心的某一小范围内有一个分布,得到的谱线实际上是这许多无限窄谱线的包络.

影响局部磁场 H' 的因素有二：某一是动态因素。由于热起伏的影响，每个顺磁离子受到一个均匀分布的、随时间起伏的局部场作用，导致一定程度的谱线增宽。其二是空间因素，由于每个顺磁离子与邻近的其它顺磁离子之间的相对位置不同，使得每个离子所在处的局部磁场有所不同，两个顺磁离子之间的相互作用正比于 $\frac{1}{r^3}(1-3\cos^2\theta)$ ，其中 r 是离子间的距离， θ 是磁场 H 和离子间连线 r 间的夹角。由于它随 θ 而变，所以它在空间中分布是不均匀的。并且由于它随 r 的增加而迅速减少，所以只要增加离子间的距离 r ，这种增宽效应就会迅速减弱。对于晶体样品，具体的办法是用同晶形的逆磁性材料去稀释顺磁性分子。例如在逆磁性晶体 $ZnSO_4$ 中掺入少量顺磁性分子 $CuSO_4$ 做成共晶 (Cu^{2+} 是 $3d^9$) 就可减弱 Cu^{2+} 离子间的自旋-自旋相互作用，使谱线变狭。对于液体样品，可以用逆磁性溶剂进行稀释。

2. 弛豫时间

以上分别介绍了谱线增宽的两个基本原因，实际上这两种原因所引起的谱线增宽是一个总的效应。即自旋-自旋相互作用和自旋-晶格相互作用的结果使谱线有一定的宽度。

关系式(1-12)启发我们去定义一种物理量-弛豫时间 T ，即令

$$\Delta H = \frac{\hbar}{g\beta} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1-13)$$

式中 ΔH 是实际观察到的谱线宽度， T 称为弛豫时间。理论证明， $\frac{1}{T}$ 可以写成是两项之和，即

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2} \quad (1-14)$$

或者说， ΔH 可以写成是 $\Delta H'$ 与 $\Delta H''$ 两部分之和，即

$$\Delta H = \frac{\hbar}{g\beta} \left(\frac{1}{2T_1} \right) + \frac{\hbar}{g\beta} \left(\frac{1}{T_2} \right) \equiv \Delta H' + \Delta H'' \quad (1-15)$$

这里， T_1 称为“自旋-晶格弛豫时间”， T_2 称为“自旋-自旋弛豫时

间”。 $\Delta H'$ 称为谱线的“固有线宽”，表征寿命增宽因素， ΔH_2 则表征久期增宽的各种因素。

对于过渡金属离子，由于自旋-轨道运动间的相互作用(称为自旋-轨道偶合)很强， T_1 很短，因此线宽很宽，有的可达几百高斯，要减少它的线宽唯一的办法是降低温度。但如果离子基态是轨道非简并的， T_1 就较长，线宽较狭。在自由基情形中，轨道角动量基本上没有贡献，因此 T_1 就很长，固有线宽 $\Delta H'$ 很小。如果溶液自由基的浓度又足够稀，自旋-自旋相互作用也可充分减弱， $\Delta H''$ 也很小。所以，稀浓度的溶液自由基线宽可以非常狭(有的达 0.1 高斯)。往往显示出复杂的超精细结构，给我们提供了许多有用的信息。谱线宽时，谱线会重叠在一起，超精细结构就会被掩盖掉。

3. 自旋-晶格弛豫

为了加深理解，需要进一步说清楚自旋晶格弛豫的物理意义。上文已述，当未加磁场时，能级 E_α 和 E_β 是相同的，因此 N_α 和 N_β 也相等。如果在时间 t 时加上磁场 H ，能级就分裂为二，相应地 N_β 就逐渐增加， N_α 就逐渐减少。当到达热平衡时，其值为 N_β^0 和 N_α^0 [(1-8)式]。显然，电子数的分布并不是一下子就达到热平衡值的，而是需要一个过程。这个过程就是弛豫过程。电子数的差值 n 宏观上就反映在磁化强度 M_z 上。所以弛豫过程也就是样品磁化强度到达热平衡值 M_z^0 所需要的过程。

由于到达热平衡值 n^0 所需要的时间理论上应当是无限长的。所以为了表征弛豫过程的快慢需要引入一个特征时间 T_1 。 T_1 的定义是 n 到达 63% n^0 所需要的时间，这就是“自旋-晶格弛豫时间”。 T_1 愈短，到达热平衡值 n^0 愈快，反之则愈慢。下文我们就详细地说明。

已经说过，当能级分裂为 E_α 和 E_β 后，电子并不是固定不变地处在某一能级上。即使不存在外部辐射场的情况下，由于自旋体系和晶格有能量的偶合，晶格可以提供能量给电子，使它从 E_β

能级跃迁到 E_α 能级 (跃迁几率记作 $W_{\beta\alpha}$)。在 E_α 能级上的电子也可以释放能量给晶格而返回到 E_β 能级 (跃迁几率记作 $W_{\alpha\beta}$)。这种无辐射场的受激跃迁, 我们称为“晶格诱激跃迁”。 $N_\beta W_{\beta\alpha}$ 是向上跃的电子数, $N_\alpha W_{\alpha\beta}$ 是向下跃的电子数, 当到达热平衡时

$$N_\beta^0 W_{\beta\alpha} = N_\alpha^0 W_{\alpha\beta} \quad (1-16)$$

因此

$$\frac{W_{\beta\alpha}}{W_{\alpha\beta}} = \frac{N_\alpha^0}{N_\beta^0} = \frac{e^{-\frac{g\beta H}{2KT}}}{e^{\frac{g\beta H}{2KT}}} \approx \frac{1 - \frac{g\beta H}{2KT}}{1 + \frac{g\beta H}{2KT}} \quad (1-17)$$

我们可以定义一个平均跃迁几率 W , 使得

$$W_{\beta\alpha} = W \left(1 - \frac{g\beta H}{2KT} \right), \quad W_{\alpha\beta} = W \left(1 + \frac{g\beta H}{2KT} \right) \quad (1-18)$$

或者

$$W = \frac{W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}}{2} \quad (1-19)$$

现在我们来考察电子数差值 n 随时间 t 的变化规律: 设想从 E_β 能级跃上去一个电子到 E_α 能级, 那么 N_β 就少了一个电子, 而 N_α 就多了一个电子; n 就少了 2。反之, 如果从 E_α 能级跳下来一个电子, n 就增加 2, 因此

$$\frac{dn}{dt} = -2 N_\beta W_{\beta\alpha} + 2 N_\alpha W_{\alpha\beta} \quad (1-20)$$

由于

$$N_\beta \equiv \frac{1}{2} (N + n) \quad N_\alpha \equiv \frac{1}{2} (N - n) \quad (1-21)$$

将(1-21)式代入(1-20)式, 即得

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= N(W_{\alpha\beta} - W_{\beta\alpha}) - n(W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}) \\ &= 2W \left[N \frac{W_{\alpha\beta} - W_{\beta\alpha}}{W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}} - n \right] \end{aligned}$$

注意到

$$N \frac{W_{\alpha\beta} - W_{\beta\alpha}}{W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}} = \frac{N}{2W} \left[W \left(1 + \frac{g\beta H}{2KT} \right) - W \left(1 - \frac{g\beta H}{2KT} \right) \right]$$

$$= \frac{N}{2} \frac{g\beta H}{KT} = n_0$$

因此

$$\frac{dn}{dt} = -2W(n - n_0) \quad (1-22)$$

显然, $\frac{1}{2W}$ 应具有时间的量纲, 所以令

$$\frac{1}{2W} = T_1 \quad \text{或} \quad W = \frac{1}{2T_1} \quad (1-23)$$

这里 T_1 就是自旋-晶格弛豫时间, 它表征着自旋状态的平均寿命. 所以, (1-22) 式可改写成

$$\frac{dn}{dt} = -\left(\frac{n - n_0}{T_1} \right) \quad (1-24)$$

解这微分方程需要起始条件, 我们设当 $t=0$ 时, $n - n_0$ 的值为 $(n - n_0)_{t=0}$, 那么

$$(n - n_0) = (n - n_0)_{t=0} e^{-t/T_1} \quad (1-25)$$

(1-25) 式就是我们要证明的结果.

为简便起见, 设在 $t=0$ 时才开始加上磁场 H , 那么 $n_{t=0} = 0$, 因此

$$n = n_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (1-26)$$

(1-26) 式只是 (1-25) 式的一个特例. 从 (1-26) 式可知, 当 $t = \infty$ 时, $n = n_0$, 即 n 达到 n 的热平衡值 n_0 , 而当 $t = T_1$ 时,

$$n = n_0 \left(\frac{e - 1}{e} \right) = 63\% n_0$$

即 T_1 是 n 达到 63% n_0 所需要的时间, 这就证明了上述的一段话.

n 的值宏观上反映在磁化强度 M_z 上, 也就是说在加上磁场 H 后样品开始被磁化. T_1 就是 M_z 从零上升到 63% M_z^0 所需的时间. (图 1-4) 表明了这种情况

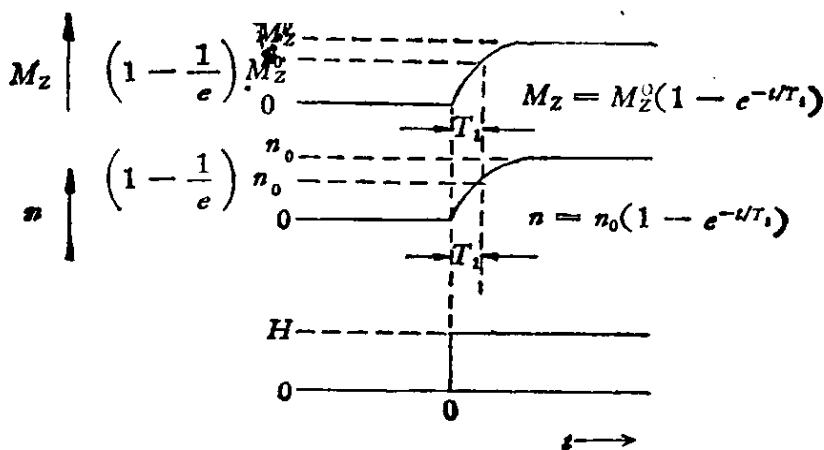


图 1-4 当磁场在 $t=0$ 时突然从 0 增加到 H , n 和 M_z 随时间 t 的变化规律

4. 线型和相对强度

首先讲线型。从理论看, ESR 的线型可分为 Lorentz 线型和 Gauss 线型两种。稀溶液顺磁体系的线型是 Lorentz 线型, 而许多 Lorentz 线型谱线的叠加结果就趋近于 Gauss 线型。实际情况往往还反映出中间情形。这两种线型的解析形式是

Lorentz 线型

$$y = \frac{a}{1 + bx^2} \quad (1-27)$$

高斯线型

$$y = a \exp(-bx^2) \quad (1-28)$$

由 (1-27) 和 (1-28) 式可知, 不管谱线是 Lorentz 线型还是 Gauss 线型, 都包含两个参数。因此由两个实验数据就可以确定它们。不但如此, 如果令它们所包含的面积为 1 (即归一化), 则参数 a 和 b 之间还应满足一定的关系。独立参数只有一个。

为了便于能直接从实验数据中确定线型, 我们应当把参数直接表示成实验可测参数, 常用的两个实验参数是吸收线的最大幅度 $Y_{\text{最大}}$ 和半高处的半宽度 T 。由于现代 ESR 仪记录的通常是一次微分曲线, 所以线宽还可以用 ΔH_{pp} 表示, ΔH_{pp} 是一次微分线两个极值间的宽度, 通常称为“峰-对-峰宽度”。表 1-2 列出了这两种线型的一些重要关系式, 具体证明见例题。

表 1-2

	洛伦兹线型	高斯线型
归一化吸收线方程	$Y = Y_{\text{最大}} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (H - H_r)^2}$	$Y = Y_{\text{最大}} \exp \left[-\frac{(-\ln 2)(H - H_r)^2}{\Gamma^2} \right]$
吸收线峰幅	$Y_{\text{最大}} = \frac{1}{\pi \Gamma}$	$Y_{\text{最大}} = \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\Gamma}$
半高处的半宽度	Γ	Γ
一次微分线方程	$Y' = -Y_{\text{最大}} \frac{2\Gamma^2(H - H_r)}{[\Gamma^2 + (H - H_r)^2]^2}$	$Y' = -Y_{\text{最大}} \frac{2(\ln 2)(H - H_r)}{\Gamma^2} \exp \left[-\frac{(-\ln 2)(H - H_r)^2}{\Gamma^2} \right]$
峰峰幅度	$2Y'_{\text{最大}} = \frac{3\sqrt{3}}{4\pi} \frac{1}{\Gamma^2}$	$2Y'_{\text{最大}} = 2 \left(\frac{2}{\pi e} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\ln 2}{\Gamma^2}$
峰峰宽度	$\Delta H_{pp} = \frac{2}{\sqrt{3}} \Gamma$	$\Delta H_{pp} = \left(\frac{2}{\ln 2} \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma$
二次微分线方程	$Y'' = -Y_{\text{最大}} 2\Gamma^2 \left(\frac{\Gamma^2 - 3(H - H_r)^2}{[\Gamma^2 + (H - H_r)^2]^3} \right)$	$Y'' = -Y_{\text{最大}} \frac{2\ln 2}{\Gamma^4} \{ \Gamma^2 - 2\ln 2(H - H_r)^2 \} \exp \left[-\frac{(-\ln 2)(H - H_r)^2}{\Gamma^2} \right]$
正部分的峰高	$A = Y_{\text{最大}} \left(\frac{1}{2\Gamma^2} \right)$	$A = Y_{\text{最大}} \frac{4e^{-\frac{3}{2}} \ln 2}{\Gamma^2}$
负部分的峰高	$B = -Y_{\text{最大}} \left(\frac{2}{\Gamma^2} \right)$	$B = -Y_{\text{最大}} \frac{2\ln 2}{\Gamma^2}$

由于线型的公式比较复杂。实验上往往需要一些判明线型的简便方法。这里介绍两种办法：(1) 微分线斜率法(图 1-5)^[5]，即从实验得到的微分线按图画直线，则从交点处可得 B'/A' 的比值。对 Gauss 线型 $B'/A'=2.2$ ，而对 Lorentz 线型 $B'/A'=4$ 。(2) 归一化线宽法(图 1-6)^[5]，即以最大斜率处的微分线峰高 $Y'_{\text{最大}}$ 为 1.0，然后按高度 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 作横坐标的平行线交于微分曲线处求得对应的横坐标值。可以看出，对于 Lorentz 线型和 Gauss 线型，二者有很大的区别。因此可以用它作为判别线型的方法(表 1-3)。

现代的 ESR 仪往往还装有二次微分线型的显示装置。它的好处是，二次微分线型对于吸收线来说非常敏感，吸收线中的微

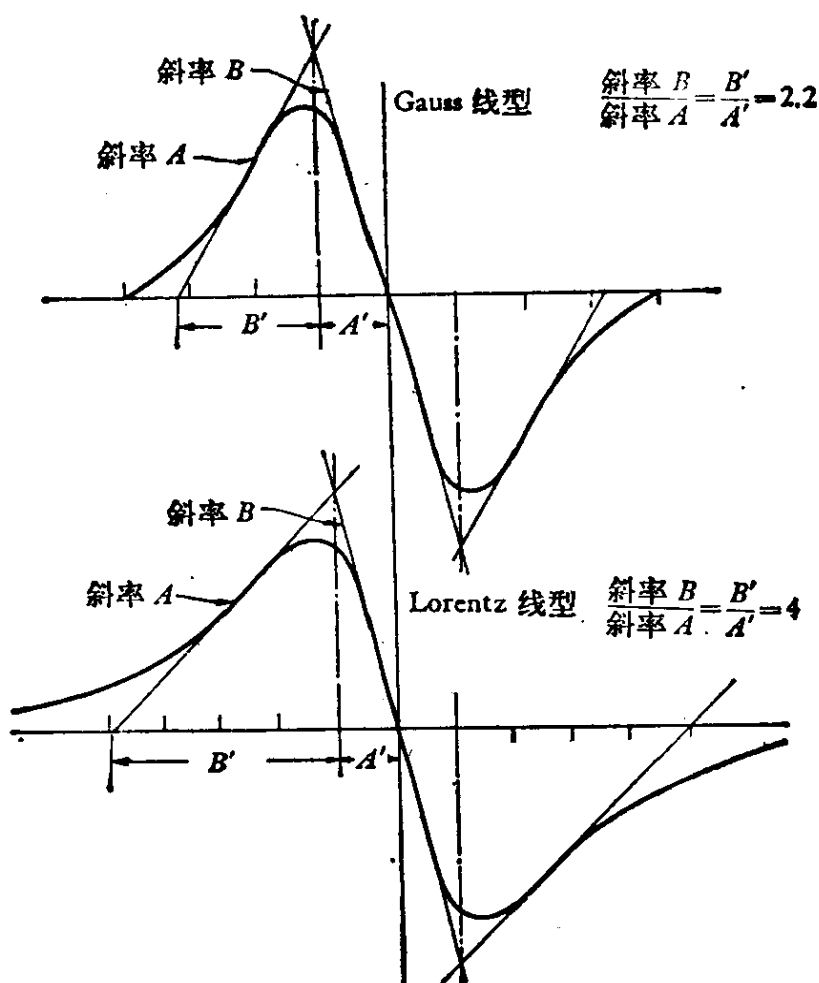


图 1-5 微分线斜率法判定线型

Gauss 线型 $\frac{B'}{A'}=2.2$ Lorentz 线型 $\frac{B'}{A'}=4$

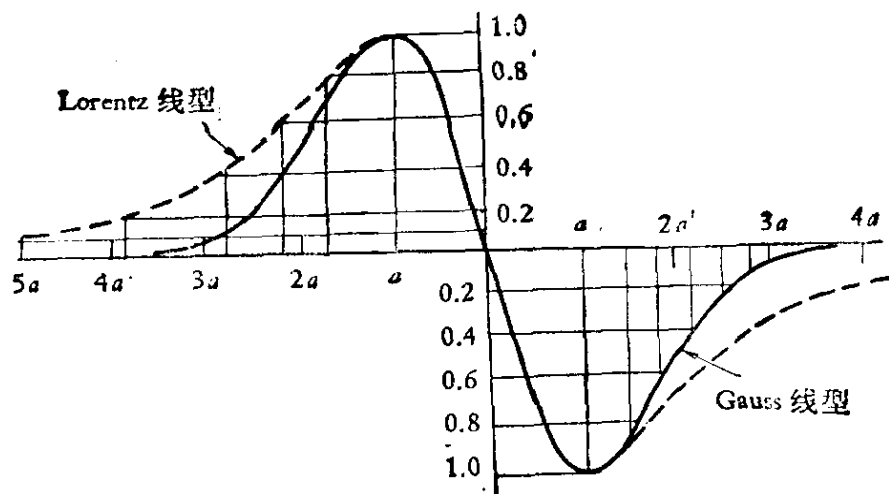


图 1-6 归一化法判定线型

表 1-3 对 Lorentz 线型和 Gauss 线型微分线的纵横坐标值

纵坐标峰高的 %	当 a 是 $\frac{1}{2} \Delta H_{pp}$ 峰峰距的一半, 即最大斜率宽度的 $\frac{1}{2}$, 横标以 a 为单位	
	Lorentz 线型	Gauss 线型
100	a	a
80	$1.65 a$	$1.5 a$
60	$2.10 a$	$1.8 a$
40	$2.75 a$	$2.1 a$
20	$3.80 a$	$2.5 a$
10	$5.0 a$	$2.8 a$

小差别, 在二次微分线中就显示得很清楚. 从图 1-7 就可看出, 对于 Lorentz 线型和 Gauss 线型, 在一次微分线中不容易看出其差别. 而在二次微分线中这个差别就十分清楚. 所以二次微分装置对于从实验上判别线型是很有用的. 在没有二次微分装置时, 可以用上述的判别法分析一次微分谱.

下文谈谱线的强度. 吸收线所包含的面积就代表强度. 所以确定 ESR 谱中各条谱线间相对强度的最精确方法是对整个吸收线进行积分, 或者对实验得到的一次微分线进行二次积分. 如果没有电子计算机或积分仪做起来是十分麻烦的. 但是, 如果两条谱线的线型相同, 并且线宽也相同, 那么一次微分线的峰对峰幅度

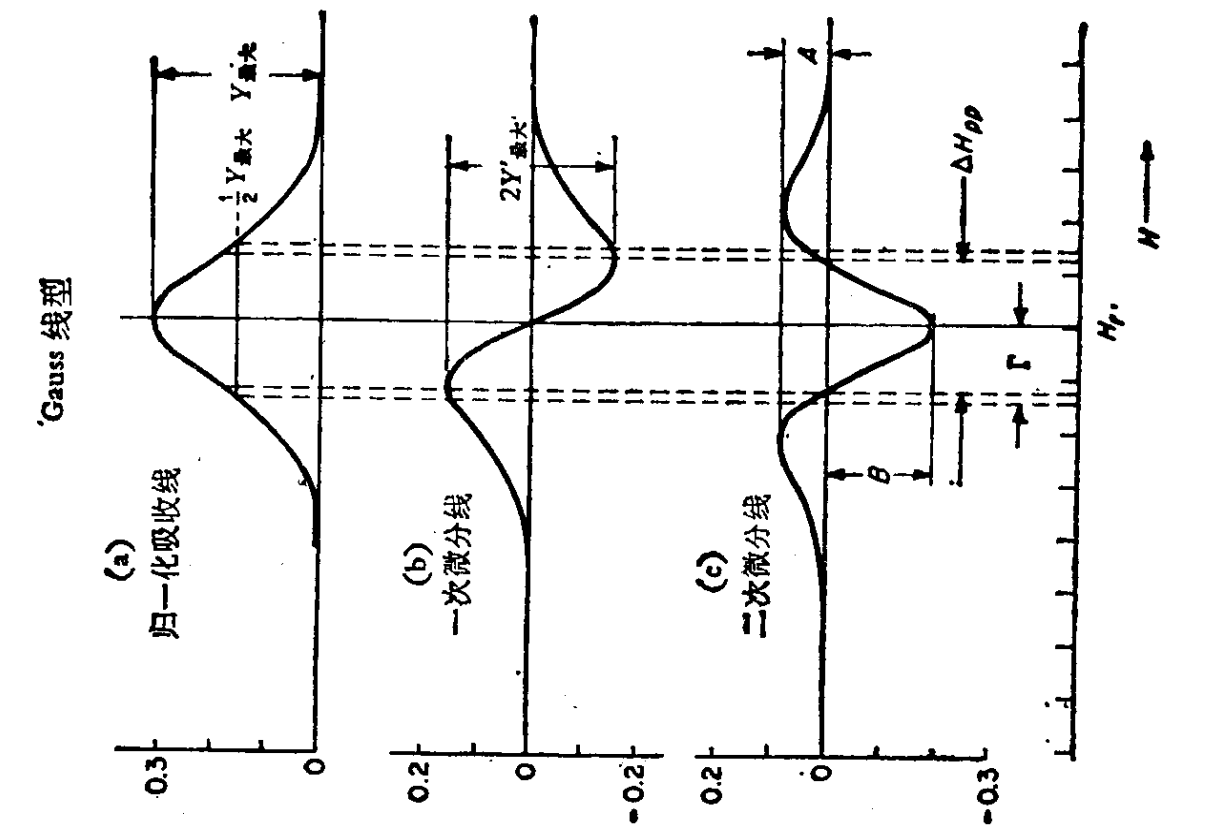


图 1-7b Gauss 线型

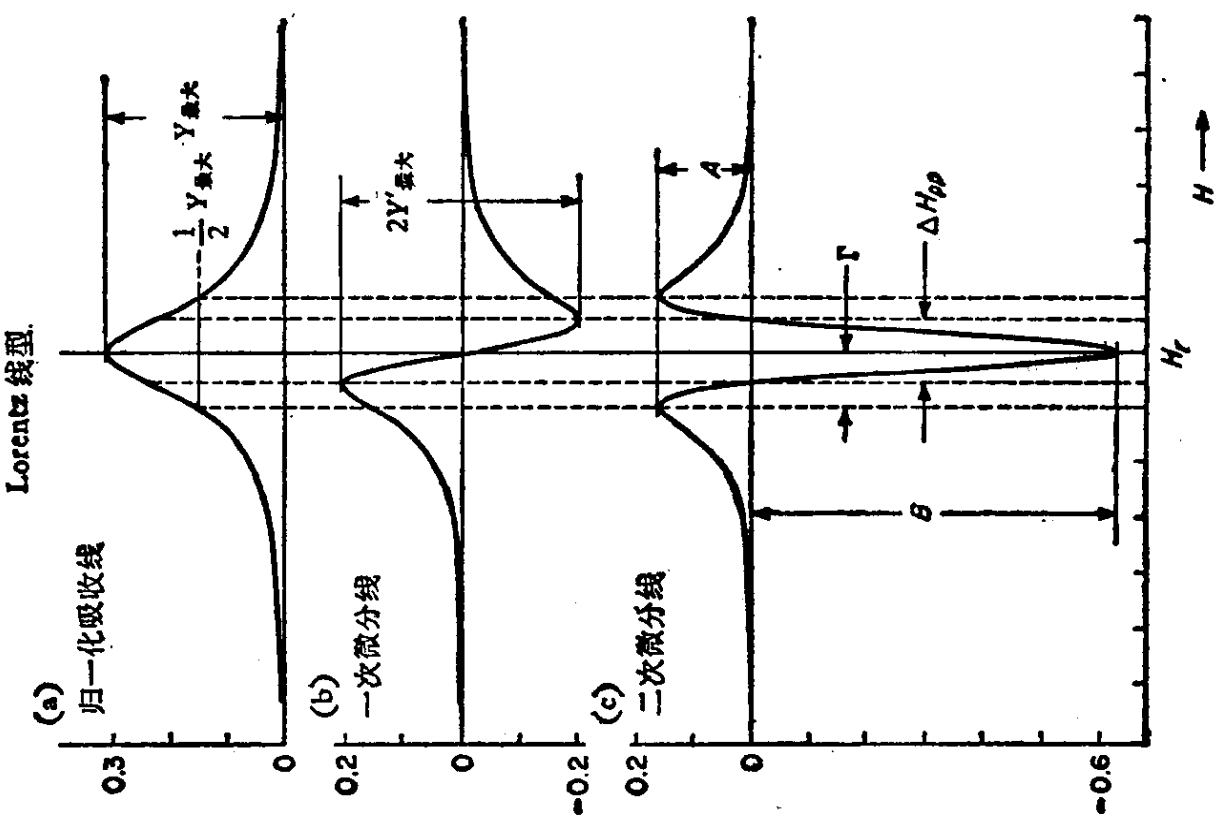


图 1-7a Lorentz 线型

$2Y'_{\text{最大}}$ 就代表相对强度. 若谱线的线型相同, 但线宽不同, 其相对强度 \mathcal{I} 正比于 $Y'_{\text{最大}}$ 和 $(\Delta H_{pp})^2$ 的乘积, 即

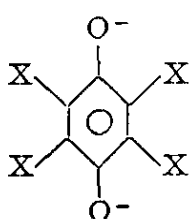
$$\mathcal{I} \propto Y'_{\text{最大}} (\Delta H_{pp})^2 \quad (1-29)$$

(1-29)式是十分有用的公式.

1-4 g 因子

在(1-2)式谈到电子自旋磁矩和自旋角动量关系时已经引入了 g 因子, 但那是对自由电子而言的, 其值等于 $g_e = 2.0023$. 所谓自由电子就是说它只具有自旋角动量而没有轨道角动量, 或者说它的轨道角动量已经完全猝灭(quench)了. 实验表明, 自由基的 g 值的确十分接近 g_e 值, 原因是它的自旋贡献占 99% 以上. (表 1-4)

表 1-4 一些芳烃和半醌离子基的 g 值

自由基	g 值	自由基	g 值	自 由 基	g 值	
苯 ⁻	2.002854	晕苯 ⁻	2.003068		X=H	2.0045
萘 ⁻	2.002757	蒽 ⁺	2.002571	X=Cl	2.0055	
蒽 ⁻	2.002713	丁省 ⁺	2.002604	X=Br	2.0085	
丁省 ⁻	2.002686	戊省 ⁺	2.002610	X=I	2.0120	

那么, 是不是所有顺磁分子中的未成对电子都是自由电子呢? 事实当然不是这样! 因为, 如果都是自由电子, ESR 信号就都应在 $H_0 = \frac{h\nu}{g_e\beta}$ 处出现. 但是血红蛋白中的 Fe^{3+} 的共振信号却在约 $\frac{H_0}{3}$ 处出现. 再如, MgO 晶格中的 Fe^{2+} 离子在 4.2K 时信号出现在 1629.06 高斯 ($\nu = 9.4175$ 千兆赫), 它也远离 3400 高斯. 这样就产生一个如何标明信号位置的问题. 一种办法是直接标明信号的共振磁场 H_r . 但这个办法不好, 因为这需要同时标明微波频率, 这样就太烦琐. 另一种好的办法就是重新定义 g 因子, 使它在形

式上仍满足(1-11)式只是 H 不是外磁场值而是共振磁场值 H_r , 即

$$h\nu = g\beta H_r \quad (1-30)$$

所以, 上例 Fe^+ 信号的 g 值就是

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_r} = \frac{(6.62620 \times 10^{-27} \text{ 尔格} \cdot \text{秒})(9.41756 \times 10^9 \text{ 赫})}{(9.27410 \times 10^{-21} \text{ 尔格/高斯})(1629.06 \text{ 高斯})} = 4.1304$$

按照(1-13)式, 我们可将 H_r 看成是外磁场 H 和分子内局部磁场 H' 重迭的结果, 而 H' 由分子结构确定, 因此 g 因子在本质上反映出局部磁场的特征, 因而它就成为能提供分子结构信息的一个重要参数。

多数过渡金属离子及其化合物的 g 值就远离 g_0 值, 原因就是它的轨道贡献也很大(表 1-5)。值得注意, 如果 d 壳层小于半充满, $g < g_0$, 如果 d 壳层大于半充满, $g > g_0$, 而当它正好等于半充满时 $g \approx g_0$ 。这个原因将在第五章述及。

表 1-5 一些无机顺磁化合物的 g 值

化 合 物	电子组态	g 值	说 明
Fe^{3+} 在 ZnO 中	$3d^5$	2.0060	半 充 满 $g \approx g_0$
Ni^{2+} 在 $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$3d^8$	2.25	大于半充满 $g > g_0$
Fe^{2+} 在 MgO 中	$3d^6$	3.43	大于半充满 $g > g_0$
Ti^{3+} 在 CH_3OH	$3d^1$	1.9532	小于半充满 $g < g_0$
Co^{2+} 在 MgO 中	$3d^7$	4.278	大于半充满 $g > g_0$

关于顺磁物质的 g 因子, 实际情形是很复杂的, 大体上可分为以下三种情形:

(1) 轨道角动量基本上无贡献, 此时体系可以用纯自旋角动量算符 S^1 描述, 且 $g \approx g_0$, 这是最简单的情况。

(2) 自由原子的情况, 即原子不受任何分子场或晶场的作用。此时对于非重原子, 电子的总自旋角动量 $S = \sum_i S_i$ 和总轨

¹⁾ 为避免混淆, 在这一节中, 对纯自旋角动量算符上不加“ \wedge ”号, 而对等效自旋角动量算符上加上“ \wedge ”号。

道角动量 $L = \sum_i l_i$ 通过所谓“ $L-S$ 偶合”方案合成为总角动量 $J = L + S$

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (1-31)$$

伴随总角动量 J 就有相应的合成磁矩 μ_J , μ_J 和 J 之间有如下关系式:

$$\mu_J = -g_J \beta J \quad (1-32)$$

(1-32) 式中 g_J 称为 Lande g 因子, 对于谱项 $^{2S+1}L_J$ 来说,

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{若 } J \neq 0)$$

$$g_J = L + 2 \quad (\text{若 } J = 0) \quad (1.33)$$

由于 μ_J 是合成磁矩, 所以自由原子在磁场中的哈密顿算符为

$$\hat{\mathcal{H}} = -\mu_J \cdot H = g_J \beta H \cdot J \quad (1-34)$$

相应的本征值为

$$E_J = g_J \beta H M_J \quad M_J = J, J-1, \dots, -J \quad (1-35)$$

(1-35) 式表明, 自由原子在外磁场中共有 $2J+1$ 个等距的能级, 相邻两能级间的间隔为 $\Delta E_J = g_J \beta H$. 现在我们的选律是 $\Delta M_J = \pm 1$, 所以 ESR 跃迁只能在相邻两能级间产生其共振磁场为

$$H_r = \frac{h\nu}{g_J \beta} \quad (1-36)$$

将氢、氮、氧等气体进行低压放电可以观察到这些原子的 ESR 谱. 氢和氮的基态依次是 $^2S_{\frac{1}{2}}$ 和 $^4S_{\frac{3}{2}}$. 对于 S 态原子 $L=0$, $J=S$, 故 $g_J = g_e = 2$. 氧原子的基态是 3P_2 , 其第一激发态是 3P_1 . 根据(1-33)式可知, 它们的 g_J 都等于 $\frac{3}{2}$, 即在 $\nu = 9.2$ 千兆赫时, $H_r = 4381$ 高斯. 实验证实了这个结果是正确的(见第八章图 8-1 和图 8-2).

(3) 中介情况: 上面讲的是两种极端情况, 一种是轨道角动量完全没有贡献, 另一种是轨道角动量和自旋角动量都有贡献. 对于处在分子场或晶场中的原子或离子, 情形就复杂得多, 这里有两

种相互竞争的因素:晶场的作用是要猝灭轨道角动量,这是因为晶场的作用要解除能级的轨道简并度,而对于轨道非简并的能级,轨道磁矩应当为零.如果晶场完全解除了轨道简并度,轨道角动量就完全被猝灭.如果晶场只是部分地解除了轨道简并度,则轨道角动量也就部分地受到猝灭.另一方面自旋磁矩和轨道磁矩间的自旋-轨道偶合作用又倾向于掺入(或再生出)轨道角动量.即使是由于晶场的作用,电子已经处在轨道非简并的基态能级中,自旋-轨道偶合作用仍可通过激发态(可以是轨道简并的)向基态掺入一些轨道角动量成分.因此,处在晶场中的离子,其 g 值就既不是 g_0 , 也不是 g_J , 而是介乎两者之间.

由于同时存在这两种相互竞争的因素,产生 ESR 时的共振磁场和频率之间的关系也就变得非常复杂,难以推导.因此只能采用一种唯象的办法把这两种因素竞争结果所形成的磁矩 μ 看做是一个“等效”的自旋 \hat{S} 所产生的.即令

$$\mu = -g\beta\hat{S} \quad (1-37)$$

因此

$$\hat{\mathcal{H}} = -\mu \cdot H = g\beta H \cdot \hat{S} \quad (1-38)$$

必须再强调指出,这里 \hat{S} 并不是真正的纯自旋算符,而是一个“假想的”或“等效的”自旋算符^[3].我们让等效自旋算符 \hat{S} 的本征方程在形式上完全类似于真正自旋算符 S 的本征方程式,不同的是 \hat{S} 的本征函数不再是 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$, 而是另一种函数记作 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$. 函数 $|+\rangle, |-\rangle$ 可以表成是 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ 的线性组合.

S 和 \hat{S} 的本征方程具体表示如下:对于真正自旋算符 S , 其本征方程是

$$\begin{aligned} S_z|\alpha\rangle &= \frac{1}{2}|\alpha\rangle & S_z|\beta\rangle &= -\frac{1}{2}|\beta\rangle \\ S_x|\alpha\rangle &= \frac{1}{2}|\beta\rangle & S_x|\beta\rangle &= \frac{1}{2}|\alpha\rangle \\ S_y|\alpha\rangle &= \frac{i}{2}|\beta\rangle & S_y|\beta\rangle &= -\frac{i}{2}|\alpha\rangle \end{aligned} \quad (1-39)$$

类此,对于等效自旋算符 \hat{S} , 本征方程是

$$\begin{aligned}
\hat{S}_x|+\rangle &= \frac{1}{2}|+\rangle & \hat{S}_x|-\rangle &= \frac{-1}{2}|-\rangle \\
\hat{S}_x|+\rangle &= \frac{1}{2}|-\rangle & \hat{S}_x|-\rangle &= \frac{1}{2}|+\rangle \\
\hat{S}_y|+\rangle &= \frac{i}{2}|-\rangle & \hat{S}_y|-\rangle &= \frac{-i}{2}|+\rangle
\end{aligned} \tag{1-40}$$

从(1-40)式, 可得自旋状态 $|+\rangle$, $|-\rangle$ 的能量为

$$\begin{aligned}
E_+ &= \langle + | \hat{\mathcal{H}} | + \rangle = \frac{1}{2} g\beta H \\
E_- &= \langle - | \hat{\mathcal{H}} | - \rangle = \frac{-1}{2} g\beta H
\end{aligned} \tag{1-41}$$

$$\Delta E \equiv E_+ - E_- = g\beta H$$

当 $h\nu = \Delta E = g\beta H$, 时产生 ESR 因此

$$H_r = \frac{h\nu}{g\beta} \tag{1-42}$$

在(1-37)式中, 仍然假定 μ 和 \hat{S} 是反平行的, 这一般说来还不能代表客观的真实情况. 事实上, 激发态对基态的掺杂一般地说并不是各向同性的, 而是各向异性的. 也就是说, 不仅 μ 和 \hat{S} 的比例关系随取向而异, 而且 μ 的方向也不一定是反平行于 \hat{S} 的. 所以, 为了能反映出 μ 和 \hat{S} 的更普遍关系, g 因子应当用张量表示, 即

$$\mu = -\beta g \cdot \hat{S} \tag{1-43}$$

这样

$$\hat{\mathcal{H}} = -\mu \cdot H = \beta H \cdot g \cdot \hat{S} \tag{1-44}$$

这就是自旋哈密顿中电子塞曼项的最一般形式. 如果 $g = g \cdot \mathbf{1}$, (1-44)式就还原成(1-38)式. 也就是说, (1-38)式只在 g 张量为各向同性时才是正确的.

1-5 超精细结构

1. 超精细相互作用

如果顺磁分子在磁场中只有未成对电子和磁场的相互作用,

那么所有的 ESR 谱都只有一条谱线, 它们的区别至多反映在 g 因子、线宽和线型上, 我们就得不到更多有用的信息! 幸运的是, 顺磁分子除了有未成对电子外, 往往还有许多磁性核. 未成对电子和磁性核之间有磁相互作用, 称之为超精细相互作用. 正是这种超精细相互作用就能产生出许多谱线, 称为超精细线或超精细结构 (简写成 hfs).

实验告诉我们, 很多原子核也具有自旋运动, 自旋角动量为 $I\hbar$. 所以, 核的自旋运动可以用核自旋量子数 I 表征它. 由于原子核带正电, 所以它也具有核磁矩 μ_N , 即

$$\mu_N = +g_N\beta_N I = \gamma_N \hbar I \quad (1-45)$$

式中 g_N 称为核的 g 因子. γ_N 为核的旋磁比. β_N 称为核磁子, 其值为 $\beta_N = \frac{|e|\hbar}{2M_p c}$, 其中 M_p 是质子的质量. 由于质子的质量比电子的质量大 1836 倍, 因此

$$\beta_N = \frac{1}{1836} \beta_e \quad (1-46)$$

(1-45) 式中的正号是因为原子核带正电, 所以和电子相反, 其磁矩平行于核自旋角动量向量.

按照核自旋量子数 I , 原子核可分为三类:

(1) 质量数为奇数, I 为半整数. 如 ^1H , ^{19}F , ^{31}P 核, $I = \frac{1}{2}$. ^{23}Na 核, $I = \frac{3}{2}$ 等.

(2) 质量数为偶数, 但原子序数为奇数, I 为整数. 如 ^{14}N , ^2H (氘)核, $I = 1$. ^{10}B 核, $I = 3$ 等.

(3) 质量数和原子序数均为偶数, I 为零. 如 ^{12}C , ^{16}O 核等. 这是一些非磁性核, 不能显示出超精细结构.

由于 $\hat{I}\hbar$ 是核自旋角动量算符, 满足角动量的对易关系, 因而存在 \hat{I}^2 和 \hat{I}_z 的共同本征函数 $|I, M_I\rangle$, 这就是表征核自旋状态的波函数. M_I 的值可取

$$I, I-1, \dots, -I+1, -I \quad (1-47)$$

这 $2I+1$ 个数.

2. 超精细相互作用的机理

未成对电子和磁性核之间的超精细相互作用有两种：一种称为“偶极-偶极相互作用”，另一种称为“费米接触超精细相互作用”(Fermi contact hyperfine interaction)，严密的推导这些相互作用需要 Dirac 方程，这里只说明它们的基本含义。

(1) 偶极-偶极超精细相互作用：这种作用可以用经典模型加以解释。即把电子自旋磁矩和核自旋磁矩都看成是经典的磁偶极子。当外磁场比局部磁场 H' 大得多的情况下，两个磁偶极子之间的相互作用能 $E_{\text{偶极}}$ 近似地等于

$$E_{\text{偶极}} = \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{\gamma^3} \mu_{e_z} \mu_{N_z} = H' \mu_{e_z} \quad (1-48)$$

(1-48) 式中 μ_{e_z} 和 μ_{N_z} 依次为电子和核的磁偶极矩在 z 方向(外磁场方向)上的分量。即

$$\hat{\mu}_{e_z} = -g\beta\hat{S}_z, \quad \hat{\mu}_{N_z} = +g_n\beta_n\hat{I}_z \quad (1-49)$$

r 为磁偶极子间的距离， θ 为偶极子间的连线与外磁场 H 间的夹角(图 1-9)。从图中磁力线方向可以看出， H' 强烈地依赖于 θ 角。随着 θ 角的不同，在空间各点可以减弱或加强外磁场。

由于电子并不是定域在空间的某个位置上， H' 的有效值必须

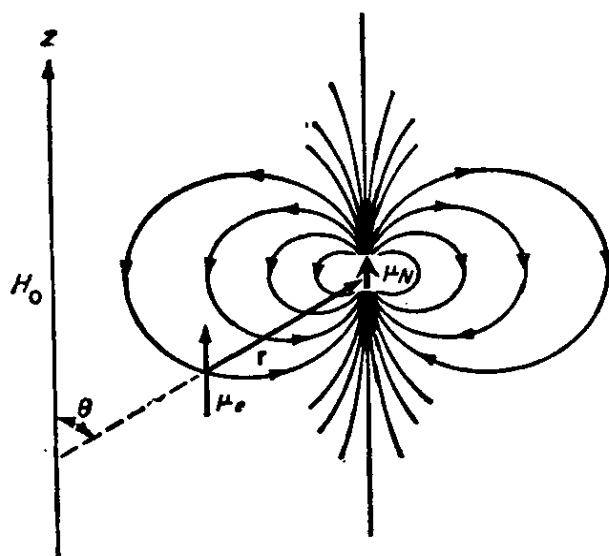


图 1-8 点偶极子 μ_e 与 μ_N 间的相互作用

图中 μ_N 方向表示 $M_I = \frac{1}{2}$

对电子在空间的所有可能位置进行平均才能得到，这就牵涉到对电子几率分布函数求平均的问题¹⁾。如果所有的 θ 值都是等几率的(如电子在呈球对称分布的 s 轨道中)，那么 $\cos^2\theta$ 对球体平均的结果是

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta d\phi} = \frac{1}{3} \quad (1-50)$$

亦即 $\langle H' \rangle = 0$ ，这就是说 s 轨道上的未成对电子没有受到局部磁场 H' 的作用因此不应当产生超精细结构。这就和实验有矛盾！实验表明：氢原子的 hfs 分裂就有 1420 兆赫。说明除了偶极-偶极相互作用外还应当有另一种超精细相互作用，即费米接触超精细相互作用。

(2) 费米接触超精细相互作用：这个作用只能从 Dirac 方程导出，没有经典的对应量，但是作为定性的理解，我们也不难从电子云的径向分布特征得到启示。实验指出：只有 s 轨道中的电子才有费米接触超精细相互作用。考察一下 s, p, d, f 轨道电子云的径向分布就会看出 s 轨道有一个显著的特征：即它在核上有非零的电子云密度，而其它的轨道(p, d, f)都在核上有节点，它们在核上的电子云密度均为零。由于 s 轨道在空间分布是各向同性的。因此费米接触超精细相互作用是一种各向同性的超精细相互作用。溶液自由基之所以能出现复杂的超精细结构就是费米接触超精细相互作用引起的。

Fermi 推导出的定量公式是

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{各向同性}} &= -\frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \hat{\mu}_{0z} \hat{\mu}_{Nz} = \frac{8\pi}{3} g\beta g_n \beta_n |\psi(0)|^2 \hat{S}_z \hat{I}_z \\ &= a \hat{S}_z \hat{I}_z \end{aligned} \quad (1-51)$$

¹⁾ 如果几率分布函数是 $P(q)$ ，则物理量 $g(q)$ 对几率分布函数求平均是

$$\langle g \rangle = \frac{\int g(q) P(q) dq}{\int P(q) dq}$$

积分对所有允许的 q 值积分。

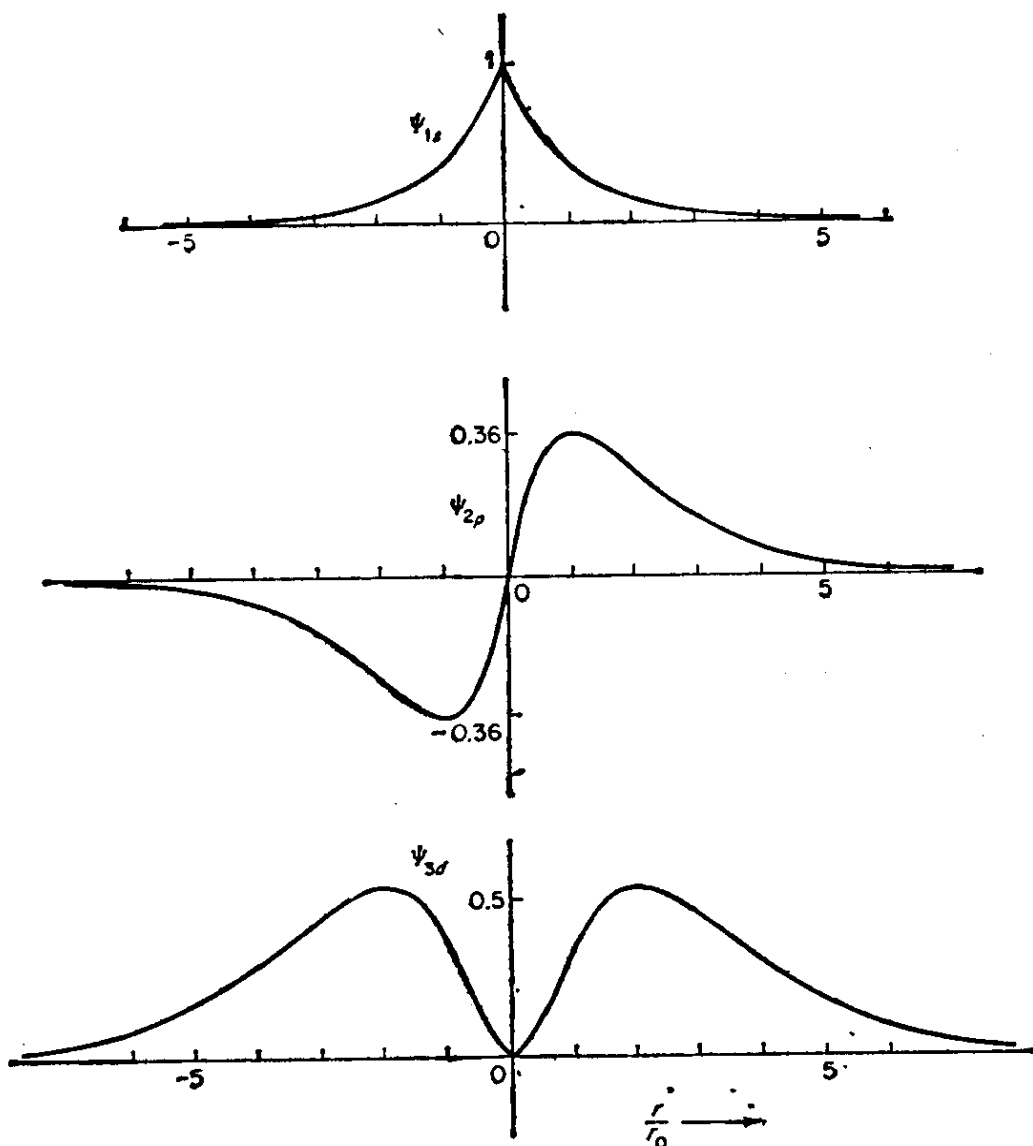


图 1-9 类氢 1s, 2p, 3d 波函数的径向依赖关系
 r_0 是玻尔半径

(1-51) 式中 a 称为各向同性超精细耦合常数(单位是尔格), 因此对于氢原子或其它各向同性体系

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \hat{S}_z + a \hat{S}_z \hat{I}_z \quad (1-52)$$

(1-52) 式只是在外磁场很强的情况下才成立. 如果核的塞曼作用也比较强. (1-52) 式应改成

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \hat{S}_z + a \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} - g_n \beta_n H \hat{I}_z \quad (1-53)$$

(1-53) 式中第一项是电子的塞曼项, 第二项就是各向同性费米接触超精细相互作用项, 第三项是核的塞曼项, 一般情况下这项可以忽略. (1-52) 式是 (1-53) 式的一级近似, 它忽略了 $\hat{S}_z \hat{I}_z$

和 $\hat{S}_z \hat{I}_z$ 的贡献。对多数溶液自由基来说 (1-52) 式也足够精确了。

对于单晶中的自由基，偶极-偶极相互作用也有贡献，而且它是各向异性的，所以总的超精细偶合常数应用张量 \mathbf{A} 表示。 \mathbf{A} 包括各向同性的费米接触超精细相互作用 $a\mathbf{1}$ 项和偶极-偶极相互作用项 \mathbf{T} 两部分，即

$$\mathbf{A} = a\mathbf{1} + \mathbf{T} \quad (1-54)$$

其中 $\mathbf{1}$ 是单位张量。因此，自旋哈密顿算符也应表示成下式：

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} - g_n\beta_n\mathbf{H} \cdot \mathbf{I} \quad (1-55)$$

(1-55) 式就是自由基的自旋哈密顿算符的最一般公式。

下面我们用一级近似的哈密顿算符 (1-52) 式讨论两种简单体系作为例子，更复杂的体系将在第二、三章中述及

3. 含有一个未成对电子和一个 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系

氢原子就属于这种体系。由于体系中只有一个未成对电子和一个 $I = \frac{1}{2}$ 的核。自旋算符 \hat{S}_z 的本征值 $M_s = \pm \frac{1}{2}$ ， \hat{I}_z 的本征值 $M_I = \pm \frac{1}{2}$ ，所以体系有四个自旋状态，它们的本征函数 $|M_s, M_I\rangle^{1)}$ 是

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (1-56)$$

对于状态 $|M_s, M_I\rangle$ 体系的能量为

$$\begin{aligned} E(M_s, M_I) &= \langle M_s, M_I | g\beta H \hat{S}_z + a \hat{S}_z \hat{I}_z | M_s, M_I \rangle \\ &= g\beta H M_s + a M_s M_I \end{aligned} \quad (1-57)$$

亦即

$$E_1 \equiv E\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{4} a$$

1) 函数 $|M_s, M_I\rangle$ 是乘积函数 $|S, M_s\rangle |I, M_I\rangle$ 的简写。例如

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \alpha_s \beta_n$$

$$E_2 \equiv E\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{4} a$$

$$E_3 \equiv E\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{4} a$$

$$E_4 \equiv E\left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{4} a$$

ESR 跃迁的选律为 $\Delta M_s = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$, 原因如下: 根据角动量守恒定律, 跃迁前后体系的总角动量应该不变. 已经知道电子自旋跃迁的选律是 $\Delta M_s = \pm 1$. 这相当于自旋角动量改变了 $\pm \hbar$, 恰好等于这一跃迁时所吸收或放出一个光子的内禀角动量. 因此跃迁前后体系的角动量已经守恒. 所以在 ESR 跃迁时核自旋角动量就不应再改变, 亦即 $\Delta M_I = 0$

根据这一选律, 它只能产生两条谱线, 即

$$h\nu = \Delta E_{1,4} = g\beta H_1 + \frac{1}{2} a$$

$$h\nu = \Delta E_{2,3} = g\beta H_2 - \frac{1}{2} a$$

令

$$\frac{h\nu}{g\beta} \equiv H_0 \quad \frac{a}{g\beta} \rightarrow a^{1)}$$

则

$$\left. \begin{aligned} H_1 &= \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{1}{2} \frac{a}{g\beta} = H_0 - \frac{a}{2} \\ H_2 &= \frac{h\nu}{g\beta} + \frac{1}{2} \frac{a}{g\beta} = H_0 + \frac{a}{2} \end{aligned} \right\} \quad (1-58)$$

从(1-58)式可以看出, 如果 $a > 0$, 则 H_1 出现在低场, H_2 在高场. 而若 $a < 0$, 则情形正好相反. 但由于我们不能从实验判断出究竟哪一条线是 H_1 , 因此也就无法确定 a 的符号, 得到的只是 a 的绝对值, 即

$$|a| = |H_1 - H_2| \quad (1-59)$$

1) 这只是单位变换, a 的单位为尔格, $\frac{a}{g\beta}$ 的单位为高斯, 所以 $\frac{a}{g\beta}$ 也是各向同性超精细偶合常数, 为简便起见, 不再写成 a' , 请读者注意!

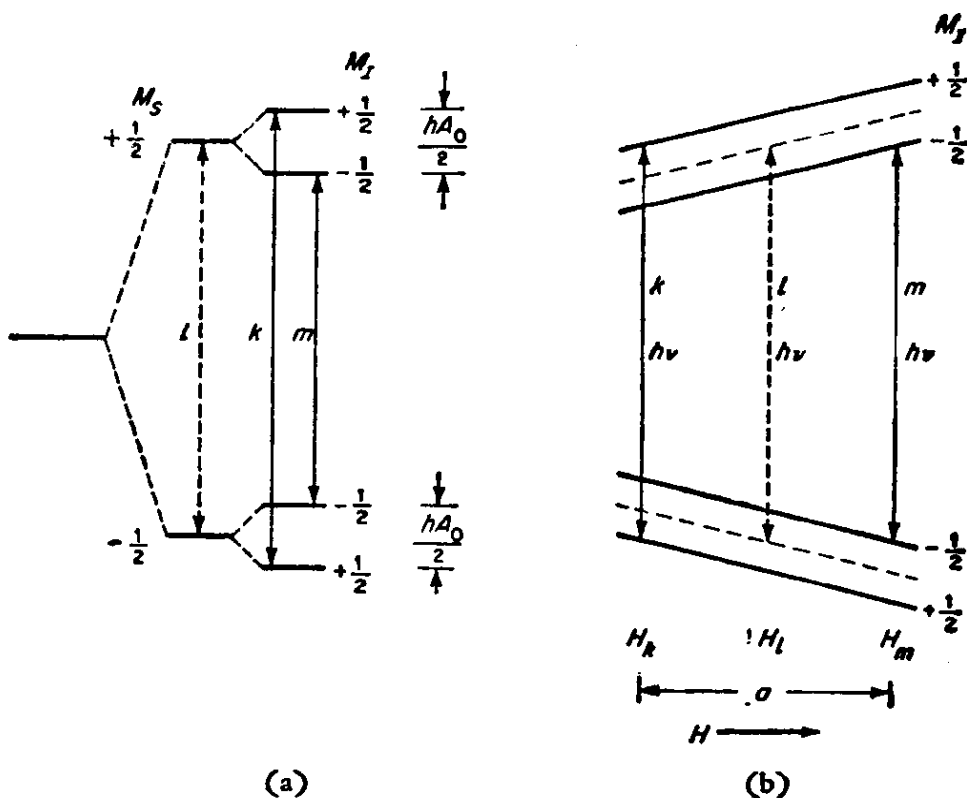


图 1-10 固定磁场时, (a) $S=\frac{1}{2}$, $I=\frac{1}{2}$ 体系的能级图和允许跃迁
(b) 能级和磁场的关系

4. 含有一个未成对电子和一个 $I=1$ 核的体系

Fremy 盐 $[(\text{SO}_3\text{K})_2\dot{\text{N}}\text{O}]$ 就属于这个体系。现在 $M_I=1, 0, -1$ 。故自旋函数 $|M_s, M_I\rangle$ 共有六个, 即

$$\begin{aligned} \psi_6 &= \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle & \psi_3 &= \left| -\frac{1}{2}, -1 \right\rangle \\ \psi_5 &= \left| \frac{1}{2}, 0 \right\rangle & \psi_2 &= \left| -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle \\ \psi_4 &= \left| \frac{1}{2}, -1 \right\rangle & \psi_1 &= \left| -\frac{1}{2}, 1 \right\rangle \end{aligned}$$

相应的能量为

$$\left. \begin{aligned} E_6 &= \frac{1}{2} g\beta H + \frac{a}{2} & E_3 &= -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{a}{2} \\ E_5 &= \frac{1}{2} g\beta H & E_2 &= -\frac{1}{2} g\beta H \\ E_4 &= \frac{1}{2} g\beta H - \frac{a}{2} & E_1 &= -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{a}{2} \end{aligned} \right\} \quad (1-60)$$

按照选律 $\Delta M_s = \pm 1, \Delta M_I = 0$, 六个能级间的允许跃迁只有三个, 产生三条谱线

$$\begin{aligned} h\nu &= \Delta E_{1,6} = g\beta H_1 + a & H_1 &= H_0 - a \\ h\nu &= \Delta E_{2,5} = g\beta H_2 & H_2 &= H_0 \\ h\nu &= \Delta E_{3,4} = g\beta H_3 - a & H_3 &= H_0 + a \end{aligned} \quad (1-61)$$

这三条谱线是等强度的, 因为所有的状态都是非简并的. 根据实验谱可以定出 a 的绝对值, 即

$$|a| = |H_1 - H_2| = |H_2 - H_3| \quad (1-62)$$

从 Fremy 盐的三条实验谱线定出未成对电子和 ^{14}N 核的各向同性超精细耦合常数 a 为 13 高斯.

从上述两个例子的讨论中不难看出: 对于只含有一个核自旋 I 的核的体系, 可以得到 $2I+1$ 条等强度的谱线, 相邻两线间的距离均为 a .

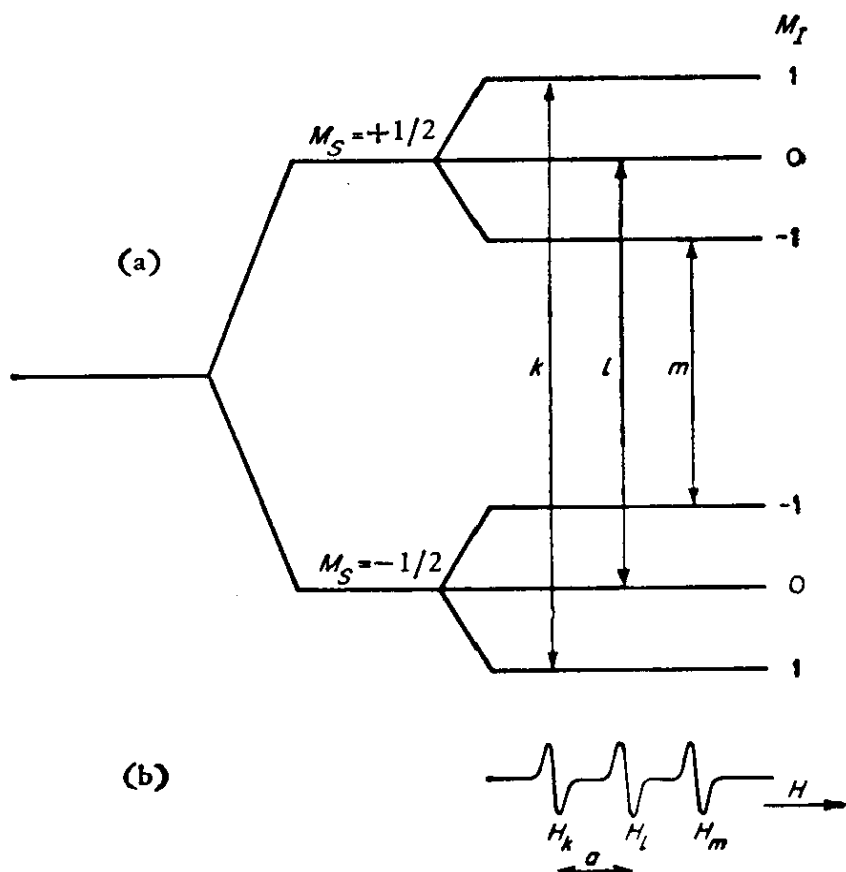


图 1-11 (a) $I=1$ 体系在固定磁场时的能级和允许跃迁 (b) 固定频率时的波谱

如果顺磁分子中含有一个以上的磁性核, 情形就比较复杂, 我们将在第二章继续讨论它.

最后说明一下, 如果实验得到二条谱线, 我们如何判定它究竟是两种不同 g 值的单线自由基引起的, 还是一种自由基的两条超精细线? 我们知道, 如果是前一种情形, 则

$$H_1 - H_2 = \frac{h\nu}{g_1\beta} - \frac{h\nu}{g_2\beta} \quad (1-63)$$

它和频率 ν 有关, 因此用两种不同频率的 ESR 仪, 此两线间距离应当改变. 而如果是后一种情形, $|H_1 - H_2| = |a|$, 它和频率无关.

1-6 精细结构和零场分裂

已经讲过, 顺磁分子中可以有多于一个未成对电子. 双基和三态分子含有两个未成对电子. 过渡金属离子中还可以有更多个未成对电子, 如高自旋的 Mn^{2+} 离子有五个未成对电子 ($S = \frac{5}{2}$).

对于含有两个及两个以上的未成对电子体系, ESR 谱会表现出“零场分裂”和精细结构. 所谓零场分裂就是在未加外磁场时, 能级就已经引起分裂, 正是这种分裂使得 ESR 谱中出现若干条谱线, 我们称它为精细结构, 以示对超精细结构的区别.

理论分析表明: 对于多于一个未成对电子的体系, 自旋哈密顿算符中应包含一项

$$\hat{\mathcal{H}}_D = S \cdot D \cdot S \quad (1-64)$$

算符 $\hat{\mathcal{H}}_D$ 就是引起零场分裂的原因, 下标 D 是偶极的意思. 导致产生 $\hat{\mathcal{H}}_D$ 的原因有两种: 一种是电子自旋磁矩间的偶极-偶极相互作用. 其情形就类似核磁矩和电子自旋磁矩间的超精细偶极-偶极相互作用. 不同的是电子自旋磁矩比核自旋磁矩大 1836 倍, 因此电子自旋磁矩间的偶极-偶极相互作用也要强上千倍, 由它所产生的谱线分裂间隔就比超精细分裂间隔远得多. 另一种原因是通过自旋-轨道偶合作用引起的. 对于有机双基和三重态分子纯粹

是前一种原因引起的。对于过渡金属离子,后者是主要的,但可能两种作用都有。虽然这两种机理完全不同,但都能得到(1-64)式所表示的 \mathcal{H}_D 。在以后各章将进一步说明之。

以含有两个未成对电子的体系为例,此时两个自旋角动量 S_1 和 S_2 相加成总自旋角动量 $S=S_1+S_2$ 。由于 $S_1=S_2=1/2$,故 $S=1$ 。相应的 M_s 为 1, 0, -1。如果没有零场分裂,能级与 H 的关系如图 1-12(a) 所示。加上微波后,根据选律 $\Delta M_s = \pm 1$ 和共振条件,两个跃迁 ($0 \leftrightarrow 1, -1 \leftrightarrow 0$) 都发生在 $H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}$ 处,因而只有一条谱线。

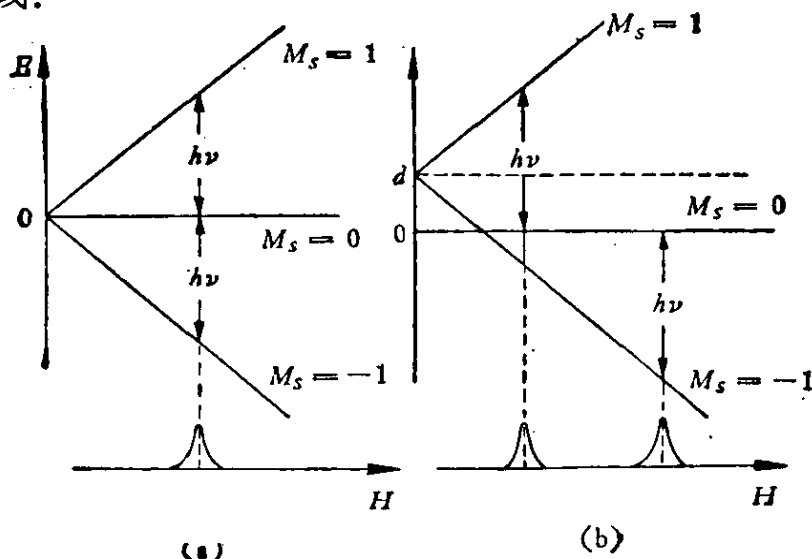


图 1-12 (a) 没有零场分裂时的 ESR 谱只有一条线 (b) 在轴对称电场中 $S=1$ 离子的零场分裂和精细结构

但如果体系存在零场分裂,情形就完全不同。在轴对称情况下,它在零场时就分裂成两个能级 $M_s=0$, 和 $M_s=\pm 1$ 。后者是二重简并的。加上磁场 H 后,它再引起塞曼分裂[图 1-12(b)]。因此加入微波后它就出现两条谱线,这就是精细结构

$$\left. \begin{aligned} H_1 &= \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{d}{g\beta} = H_0 - d \\ H_2 &= \frac{h\nu}{g\beta} + \frac{d}{g\beta} = H_0 + d \\ |H_1 - H_2| &= 2d \end{aligned} \right\} \quad (1-65)$$

由于 $2d$ 比超精细裂距大得多,故这两线很远。如果零场分裂

$d > h\nu$ 就只能看到一条线。

在非轴对称的情况下，自旋简并度可以全部解除。即在零场时出现三个能级，此时若 d_1, d_2 都大于 $h\nu$ ，那么整个体系就显示不出 ESR 谱。

上面讲的是 $S=1$ 的情况，对于 $S > 1$ 的体系情况也相似但更复杂一些。这里有一条重要定理(Kramer 定理)。它告诉我们：如果体系中含有奇数个未成对电子(S 是半整数)，则在零场时，每个能级至少要保持二重简并度(以后称 Kramer 简并度)。要进一步解除这二重简并度，只有加外磁场才能实现。图 1-13 是高自旋 Mn^{2+} 离子的能级分裂图^[6]。 Mn^{2+} 的基态谱项是 ${}^6S(L=0, S=\frac{5}{2})$ ，具有六重自旋简并度。在零场时由于 $\hat{\mathcal{H}}_D$ 的作用分裂成三个能级，每个能级保持二重简并度 ($M_S = \pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$)。

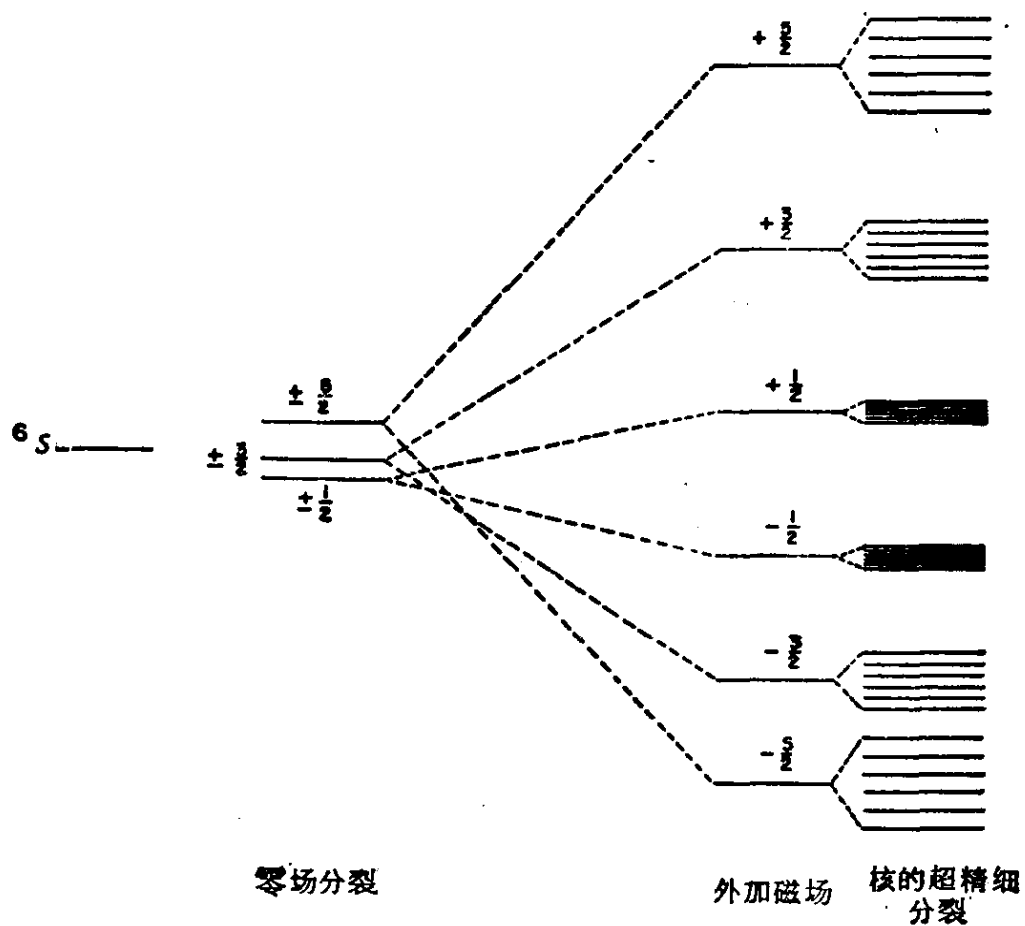


图 1-13 Mn^{2+} 八面体络合物的能级分裂

加上磁场后, 简并度全部解除成六个能级. 再由于 ^{55}Mn 核的核自旋 $I = \frac{5}{2}$, 每个能级又分裂成 $2 \cdot \frac{5}{2} + 1 = 6$, 所以, 它总共有 36 个能级. 按照选律 $\Delta M_s = 1$, 它应当产生 30 条谱线(图 1-14)^[6].

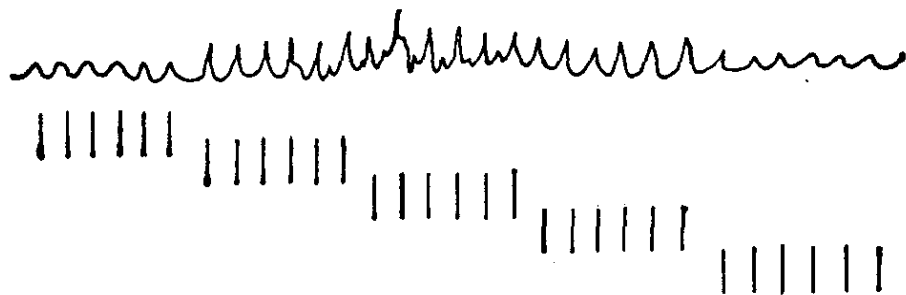


图 1-14 Mn^{2+} 离子的 ESR 谱

所以, 对含有奇数个未成对电子的体系, 由于存在着 Kramer 简并度, 我们总能够看到 ESR 谱. 而对于含有偶数个未成对电子的体系, 当简并度完全被解除且零场分裂很大时, 就可能完全看不到谱. 要观察它们的谱需要提高频率 ν . 这就是为什么近年来在大力发展 8 毫米、4 毫米、2 毫米等的毫米波波谱仪的主要原因. 根据共振条件, 增加 ν 必须相应地提高磁场 H 值. 所以在 4 毫米、2 毫米. 谱仪中需要用超导磁铁.

零场分裂是各向异性的, 它强烈地依赖于取向. 因此观察零场分裂所引起的精细结构, 最好采用单晶样品. 多晶或液体样品, 由于得到的包络线很宽, 信号强度极低就可能看不到信号. 当然, 在高灵敏度的 ESR 仪中有时我们仍然能看到多晶样品的 ESR 信号, 并且除跃迁 $\Delta M_s = 1$ 的信号外, 还能看到跃迁 $\Delta M_s = 2$ 的信号. 关于这些我们将在第四章述及.

例题和习题

例 1 试用经典模型证明: 电子的轨道磁矩和轨道角动量之间存在下一关系:

$$\mu_L = -\beta L \quad (1-66)$$

解 设电子绕核作圆周运动, 它就产生环线电流 i 和磁矩 μ_z . 并且 $\mu_z = iA$

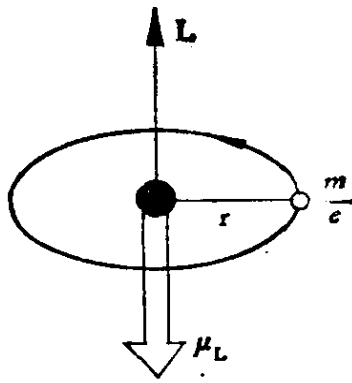


图 1-15 电子绕核作圆周运动

由于 $A = \pi r^2$

$$i = \frac{\text{电荷}}{\text{时间}} = \frac{\frac{e}{c}}{t} = \frac{\frac{e}{c}}{\frac{s}{v}} = \frac{ev}{sc} = \frac{ev}{2\pi rc}$$

这里, 除以光速 c 是因为需要把 e 的单位从静电单位转变成电磁单位。因为

$$L_s = mv \cdot r$$

所以结合旧量子论, $L_s = M_L \hbar$, 有

$$\mu_s = iA = \frac{eL_s}{2m\pi r^2 c} \pi r^2 = \frac{eL_s}{2mc} = \frac{-|e|\hbar}{2mc} M_L = -\beta M_L$$

这就是要证明的结果。

在这个例题中, 我们导出了 $\beta = \frac{|e|\hbar}{2mc}$ 这个重要关系式。对于电子自旋运动, 没有相应的经典模型。关系式(1-2)必须用量子力学推导。值得注意的是, 它有一个 g 因子。

例 2 试证明表 1-2 所列的重要公式。

解 先证明 Lorentz 线型有关公式。令

$$Y = \frac{a}{1 + b(H - H_r)^2} \quad (1)$$

因为当 $H = H_r$ 时, $Y = Y_{\text{最大}}$, 所以 $a = Y_{\text{最大}}$ 。又因当 $H - H_r = \Gamma$ 时, $Y = \frac{1}{2} Y_{\text{最大}}$,

故

$$\frac{1}{2} Y_{\text{最大}} = Y_{\text{最大}} \frac{1}{1 + b\Gamma^2}$$

即

$$b = \frac{1}{\Gamma^2}$$

因此

$$Y = Y_{\text{最大}} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (H - H_r)^2} \quad (2)$$

用归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty} Y dH = 1$, 即

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} Y dH = Y_{\text{最大}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 + \left(\frac{H - H_r}{\Gamma}\right)^2} dH$$

令

$$\frac{H - H_r}{\Gamma} \equiv x$$

则

$$Y_{\text{最大}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 + x^2} \Gamma dx = \Gamma Y_{\text{最大}} (\text{tg}^{-1} x) \Big|_{-\infty}^{\infty} = \Gamma Y_{\text{最大}} \pi$$

即

$$Y_{\text{最大}} = \frac{1}{\pi \Gamma} \quad (3)$$

将(2)式进行一次微分和二次微分得

$$Y' = Y_{\text{最大}} \Gamma^2 \frac{-2(H - H_r)}{[\Gamma^2 + (H - H_r)^2]^2} \quad (4)$$

$$Y'' = Y_{\text{最大}} \Gamma^2 \frac{2[3(H - H_r)^2 - \Gamma^2]}{[\Gamma^2 + (H - H_r)^2]^3} \quad (5)$$

Y' 具有极值的必要条件是 $Y'' = 0$. 因此令 $Y'' = 0$, 解之, 得

$$H - H_r = \pm \frac{1}{\sqrt{3}} \Gamma \quad (6)$$

将(6)式代入(4)式, 得

$$Y'_{\pm} = \mp \frac{3\sqrt{3}}{8\Gamma} Y_{\text{最大}} = \mp \frac{3\sqrt{3}}{8\pi} \frac{1}{\Gamma^2}$$

因此

$$2Y'_{\text{最大}} = Y'_- - Y'_+ = \frac{3\sqrt{3}}{4\pi} \frac{1}{\Gamma^2} \quad (7)$$

$$\Delta H_{pp} = \left(H_r + \frac{1}{\sqrt{3}} \Gamma\right) - \left(H_r - \frac{1}{\sqrt{3}} \Gamma\right) = \frac{2}{\sqrt{3}} \Gamma \quad (8)$$

二次微分线正圈部分的峰高 A 为 $H - H_r = \Gamma$ 时的 Y'' 值. 故将 $H - H_r = \Gamma$ 代入(5)式, 得

$$A = Y_{\text{最大}} \left(\frac{1}{2\Gamma^2}\right) \quad (9)$$

二次微分线负圈部分的峰高 B 为 $H - H_r = 0$ 时的 Y'' 值. 故将 $H - H_r = 0$ 代入(5)式, 得

$$B = -Y_{\text{最大}} \left(\frac{2}{\Gamma^2}\right) \quad (10)$$

下面证明 Gauss 线型的有关公式:

令

$$Y = a \exp[-b(H - H_r)^2] \quad (11)$$

因为当 $H = H_r$ 时, $Y = Y_{\text{最大}}$. 所以 $a = Y_{\text{最大}}$, 又因当 $H - H_r = \Gamma$ 时,

$$Y = \frac{1}{2} Y_{\text{最大}}, \text{ 故}$$

$$\frac{1}{2} Y_{\text{最大}} = Y_{\text{最大}} \exp(-b\Gamma^2)$$

所以
$$-\ln 2 = -b\Gamma^2 \quad b = \frac{\ln 2}{\Gamma^2}$$

因此

$$Y = Y_{\text{最大}} \exp \left\{ \frac{-(\ln 2)(H - H_r)^2}{\Gamma^2} \right\} \quad (12)$$

用归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty} Y dH = 1$, 即

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} Y dH = Y_{\text{最大}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{-(\ln 2)(H - H_r)^2}{\Gamma^2} \right\} dH$$

作变数变换, 令

$$x \equiv \frac{\sqrt{\ln 2}(H - H_r)}{\Gamma} \quad dH = \frac{\Gamma dx}{\sqrt{\ln 2}}$$

则

$$1 = \frac{Y_{\text{最大}} \Gamma}{\sqrt{\ln 2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{Y_{\text{最大}} \Gamma}{\sqrt{\ln 2}} \times 2 \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{Y_{\text{最大}} \Gamma}{\sqrt{\ln 2}} \times 2 \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

所以

$$Y_{\text{最大}} = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Gamma} \quad (13)$$

将(12)式进行一次微分和二次微分, 得

$$Y' = -Y_{\text{最大}} \frac{2(\ln 2)(H - H_r)}{\Gamma^2} \exp \left\{ \frac{-(\ln 2)(H - H_r)^2}{\Gamma^2} \right\} \quad (14)$$

$$Y'' = -Y_{\text{最大}} \frac{2\ln 2}{\Gamma^4} \{ \Gamma^2 - 2\ln 2(H - H_r)^2 \} \exp \left\{ \frac{-(\ln 2)(H - H_r)^2}{\Gamma^2} \right\} \quad (15)$$

令 $Y'' = 0$, 则

$$H - H_r = \pm \frac{\Gamma}{\sqrt{2\ln 2}} \quad (16)$$

将(16)式代入(14)式得

$$Y'_{\pm} = \mp \left(\frac{1}{\Gamma} Y_{\text{最大}} \sqrt{\frac{2\ln 2}{e}} \right)$$

故

$$2Y'_{\text{最大}} = Y'_- - Y'_+ = \frac{2Y_{\text{最大}}}{\Gamma} \sqrt{\frac{2\ln 2}{e}} = \frac{2\sqrt{2}\ln 2}{\sqrt{\pi e}} \cdot \frac{1}{\Gamma^2} \quad (17)$$

$$\Delta H_{pp} = \left(H_r + \frac{\Gamma}{\sqrt{2\ln 2}} \right) - \left(H_r - \frac{\Gamma}{\sqrt{2\ln 2}} \right) = \sqrt{\frac{2}{\ln 2}} \Gamma \quad (18)$$

二次微分线负圈部分的峰高 B 为 $H - H_r = 0$ 时的 Y'' 值, 故将 $H - H_r = 0$ 代入(15)式, 得

$$B = -Y_{\text{最大}} \frac{2 \ln 2}{\Gamma^2} \quad (19)$$

对于正圈部分峰高 A , 需将(15)式再微分一次, 即

$$Y''' = +Y_{\text{最大}} \frac{4(\ln 2)^2}{\Gamma^4} (H - H_r) \left\{ 3 - 2 \ln 2 \left(\frac{H - H_r}{\Gamma} \right)^2 \right\} \\ \cdot \left\{ \exp \left[\frac{-(\ln 2)(H - H_r)^2}{\Gamma^2} \right] \right\}$$

令 $Y''' = 0$, 则有 $H - H_r = 0$ 以及

$$3 - 2 \ln 2 \left(\frac{H - H_r}{\Gamma} \right)^2 = 0$$

以后一式子得

$$H - H_r = \pm \sqrt{\frac{3}{2 \ln 2}} \Gamma$$

将此式代入(15)式即得 A 值

$$A = Y_{\text{最大}} \frac{4 \ln 2}{\Gamma^2} e^{-3/2} \quad (20)$$

例 3 证明 Landé g 因子公式(1-33).

解 我们知道, 电子的轨道磁矩和轨道角动量之间存在关系式

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\beta \mathbf{L} \quad (1)$$

而自旋磁矩和自旋角动量之间存在关系式

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g_s \beta \mathbf{S} \quad (2)$$

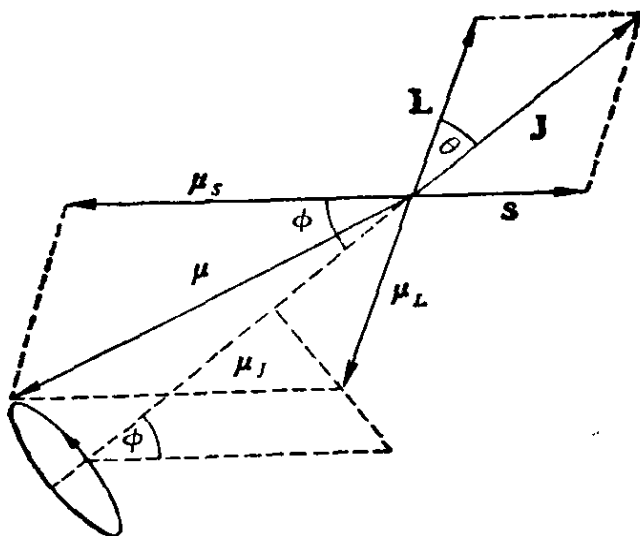


图 1-16 $\boldsymbol{\mu}_J$ 和 $\boldsymbol{\mu}_s, \boldsymbol{\mu}_L$ 的关系

负号表明磁矩方向和角动量方向是相反的。原因是电子带负电荷。由于 $g_e \approx 2$ ，所以下面的计算就令 g_e 等于 2。

对于非重原子， L 和 S 按照 $L-S$ 偶合方案合成为总角动量 J ，即

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (3)$$

相应的就有总磁矩 μ_J ， μ_J 也是反平行于 J 的，即

$$\mu_J = -g_J \beta J \quad (4)$$

应当注意， μ_L 和 μ_s 也可相加成一向量 μ ，但 μ 和 μ_J 不是同一向量(图 1-16)。

由图可知

$$\mu_J = \mu_L \cos \theta + \mu_s \cos \phi \quad (5)$$

应用三角公式并记住在量子论中角动量向量的长度应为 $\sqrt{J(J+1)}$ ， $\sqrt{L(L+1)}$ 和 $\sqrt{S(S+1)}$ ，因此

$$\cos \theta = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)} \sqrt{L(L+1)}} \quad (6)$$

$$\cos \phi = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)} \sqrt{S(S+1)}}$$

由于

$$\mu_J = -g_J \beta \sqrt{J(J+1)} \quad \mu_L = -\beta \sqrt{L(L+1)} \quad \mu_s = -2\beta \sqrt{S(S+1)} \quad (7)$$

将(6)和(7)式代入(5)式，即得

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (8)$$

这就是要证明的结果。

对于氧原子的基态 3P_2 和第一激发态 3P_1 ，由于 $L=1$ ， $S=1$ ，所以

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + 1(1+1) - 1(1+1)}{2J(J+1)} = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

它和 J 无关，因此无论是 3P_2 态还是 3P_1 态 g_J 值都等于 1.5。这就是第八章图 8-2 的结果。

习题 1 若电子以 10^{13} 赫的频率绕核作圆周运动，轨道半径为 1 玻尔半径(即 0.529×10^{-8} 厘米)。求电子的角动量值。

提示 $v = \gamma \omega$ $\omega = 2\pi\nu$

其中 v 为线速度， ω 为角速度， ν 为频率。

习题 2 某自由基的 ESR 谱有两条裂距为 75 兆赫的超精细分裂线，且

$g=2.0050$. 请将此裂距表示成以高斯和厘米⁻¹为单位的量.

提示 $\bar{\nu}_{\text{电子}}(\text{厘米}^{-1}) = 0.333564 \times 10^{-4} \nu_{\text{电子}}(\text{兆赫})$

$$H(\text{高斯}) = 0.356828 \left(\frac{g_e}{g} \right) \nu_{\text{电子}}(\text{兆赫})$$

习题3 原则上是否能够用核磁共振(NMR)仪测定 ESR? 设 $g=2.0050$, $\nu=60$ 兆赫求共振磁场 H_r 值.

习题4 (甲)用已知的 g, β 值计算自由电子的旋磁比 γ_e . (乙)若 $H=3500$ 高斯 $g=1.985$, 共振频率 ν 应等于多少?

习题5 设 $H=10^4$ 高斯, 请计算氢核(¹H)和氘核(²H)的核磁共振频率及其比值.

习题6 求下图中两条谱线的相对强度, 并分析其线型.

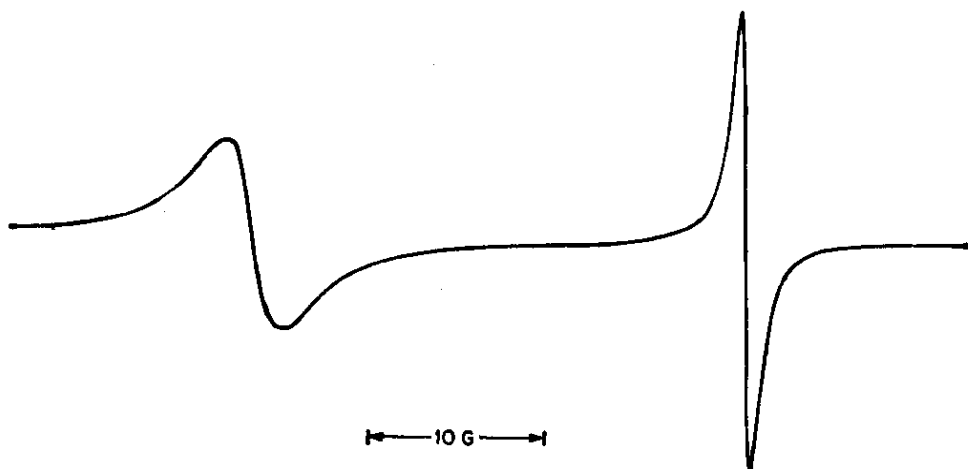


图 1-17 具有不同线幅和线宽的两条 ESR 线¹⁾

提示 用微分线斜率法判别线型, 用(1-29)式计算相对强度.

习题7 从原子束实验得出氢原子的各向同性超精细耦合常数 $a=1420.40573$ 兆赫, $g=2.002256$. 请用下列公式计算 a 值并和实验结果作一比较:

$$a = \frac{8\pi}{3} g\beta g_n \beta_n |\psi(0)|^2$$

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi r_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)$$

$$r_0 = 0.529 \times 10^{-8} \text{ 厘米}$$

1) 书中单位高斯图中均用缩写符号 G 表示.

习题 8 钠原子的基态谱项是 2S , 此外 ^{23}Na 核的 $I = \frac{3}{2}$, 故钠原子基态是 $S = \frac{1}{2}$, $I = \frac{3}{2}$ 体系. (甲) 请用一级近似的自旋哈密顿公式(1-52), 计算它的自旋能级. (乙) 按照选律, 哪些是允许跃迁? 在 $\nu = 9.25$ 千兆赫时, 它们的共振磁场等于多少?

第二章 溶液自由基的 ESR 谱

一般说来,溶液自由基有下列特点:

(1) $g \simeq g_e$.

(2) 如果溶液浓度很稀,线宽很狭.

(3) 多数自由基中含有许多磁性核,因而显示出复杂的超精细结构.同时,由于液态中的自由基处在快速的翻滚运动中,各向异性的超精细作用完全被平均掉,只有各向同性的费米接触超精细相互作用项的贡献.

(4) 多数的 ESR 谱只要用一级近似处理就可得到满意的解释,只有极少数的谱需要二级近似或更高级近似处理.

溶液自由基的制备方法有金属钾还原法,电解还原法,高能射线辐照法,和流动法等.

由于溶液自由基可得到非常清晰详细的超精细结构,因此可以根据量子化学理论得到未成对电子云密度在自由基分子中的分布情形,从而对自由基的结构和本性有较深入的了解.

溶液自由基的研究在实际问题上也得到一定的应用,如用在研究合成高分子的引发机理、辐射交链等.

2-1 含有多个磁性核的一级近似谱

在第一章中,我们已经用一级近似的哈密顿算符处理了含有一个磁性核的情况,现在我们讨论含有多个磁性核的情况.为清楚起见,先讨论较简单体系然后引出一般的公式.

1. 含有两个 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系

含有两个 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系,一级近似的哈密顿算符为

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \hat{S}_z + a_1 \hat{S}_z \hat{I}_{1z} + a_2 \hat{S}_z \hat{I}_{2z} \quad (2-1)$$

它的本征函数是 $|M_S, M_{I1}, M_{I2}\rangle$, 其中 M_S, M_{I1}, M_{I2} 可以取 $\pm \frac{1}{2}$ 两个值. 符号 $|M_S, M_{I1}, M_{I2}\rangle$ 代表电子自旋函数与两个核自旋函数的乘积. 例如

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \equiv \alpha_e \alpha_{1n} \alpha_{2n} \quad \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \beta_e \alpha_{1n} \beta_{2n}$$

等. 其线性无关的函数共有 $2^3 = 8$ 个.

从(2-1)式, 立即可得体系的能量为

$$\begin{aligned} E(M_S, M_{I1}, M_{I2}) &= \langle M_S, M_{I1}, M_{I2} | \hat{\mathcal{H}} | M_S, M_{I1}, M_{I2} \rangle \\ &= g\beta H M_S + a_1 M_S M_{I1} + a_2 M_S M_{I2} \end{aligned} \quad (2-2)$$

按照角动量守恒定律, 现在选律是

$$\Delta M_S = 1, \Delta M_{I1} = 0, \Delta M_{I2} = 0$$

因此

$$\Delta E = g\beta H + a_1 M_{I1} + a_2 M_{I2} \quad (2-3)$$

在加入频率为 ν 的微波后, 根据共振条件, $h\nu = \Delta E$, 即得

$$h\nu = g\beta H + a_1 M_{I1} + a_2 M_{I2} \quad (2-4)$$

或

$$H = \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{a_1}{g\beta} M_{I1} - \frac{a_2}{g\beta} M_{I2}$$

令

$$\frac{h\nu}{g\beta} \equiv H_0 \quad \frac{a_1}{g\beta} \rightarrow a_1 \quad \frac{a_2}{g\beta} \rightarrow a_2$$

则

$$H = H_0 - a_1 M_{I1} - a_2 M_{I2} \quad (2-5)$$

在(2-4)式中 a_i 的单位是尔格, 在除以 $g\beta$ 后(2-5)式中的 a_i 单位是高斯.

(2-5)式代表的是四条等强度的谱线, 即对应于一组 (M_{I1}, M_{I2}) 值就有一条谱线. 我们令 $(+, +)$ 代表 $(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2})$, 那么具体写出来这四条谱线的共振磁场是

$$\left. \begin{aligned} (+, +) \quad H_1 &= H_0 - \frac{1}{2}(a_1 + a_2) \\ (+, -) \quad H_2 &= H_0 - \frac{1}{2}(a_1 - a_2) \\ (-, +) \quad H_3 &= H_0 + \frac{1}{2}(a_1 - a_2) \\ (-, -) \quad H_4 &= H_0 + \frac{1}{2}(a_1 + a_2) \end{aligned} \right\} \quad (2-6)$$

从(2-6)式可知

$$\left. \begin{aligned} |H_1 - H_2| &= |H_3 - H_4| = |a_2| \\ |H_1 - H_3| &= |H_2 - H_4| = |a_1| \end{aligned} \right\} \quad (2-7)$$

因此,我们可以从实验得到的谱中定出 $|a_1|$, $|a_2|$ 值.

这里,需要指出两点:(1)我们只能定出 a_1 , a_2 的绝对值,而不能定出它们的符号.原因是我们无法从实验谱中辨认出究竟哪条线是 H_1 , 哪条线是 H_2 等等.(2)我们无法定出 a_1 , a_2 的归属.因为如果核 2 的超精细偶合常数为 a_1 , 核 1 的超精细偶合常数为 a_2 , 得到的是同样的结果.这个问题只能用其它化学知识确定它.

上面讨论的是 $a_1 \neq a_2$ 的情形.如果 $a_1 = a_2$, 则得到强度比为 1:2:1 的三条线.

$$\left. \begin{aligned} (+, +) \quad H_1 &= H_0 - a \\ (+, -)(-, +) \quad H_2 &= H_3 = H_0 \\ (-, -) \quad H_4 &= H_0 + a \end{aligned} \right\} \quad (2-8)$$

相邻两线的线距为 a .以后我们就称满足条件 $a_1 = a_2$ 的情形为“等性偶合”(equivalent coupling),因为此时两个核和未成对电子间的超精细偶合相互作用是相等的.

2. 含有三个 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系

含有三个 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系,一级近似的哈密顿算符为

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \hat{S}_z + \hat{S}_z \sum_{i=1}^3 a_i \hat{I}_{iz} \quad (2-9)$$

它的本征函数是 $|M_S, M_{I1}, M_{I2}, M_{I3}\rangle$. 其中 $M_S, M_{I1}, M_{I2}, M_{I3}$ 均可以取 $\pm\frac{1}{2}$ 两个值.

从(2-9)式, 体系的能量为

$$\begin{aligned} E(M_S, M_{I1}, M_{I2}, M_{I3}) &= \langle M_S, M_{I1}, M_{I2}, M_{I3} | \hat{\mathcal{H}} | M_S, M_{I1}, M_{I2}, M_{I3} \rangle \\ &= g\beta H M_S + M_S \left(\sum_{i=1}^3 a_i M_{Ii} \right) \end{aligned} \quad (2-10)$$

在加入频率为 ν 的微波后, 按照选律 $\Delta M_S = 1, \Delta M_{Ii} = 0$ ($i = 1, 2, 3$), 即得

$$h\nu = \Delta E = g\beta H + \sum_i a_i M_{Ii}$$

或

$$H = \frac{h\nu}{g\beta} - \sum_i \frac{a_i}{g\beta} M_{Ii} = H_0 - \sum_i a_i M_{Ii} \quad (2-11)$$

若 $a_1 \neq a_2 \neq a_3$, 我们就得到八条谱线. 因为对应一组 (M_{I1}, M_{I2}, M_{I3}) 就有一条线. 例如, 对应于 $(-, +, -)$ 就有

$$H = H_0 - \frac{1}{2}(-a_1 + a_2 - a_3)$$

若 $a_1 = a_2 = a_3$, 它就变成强度比为 1:3:3:1 的四条线, 即

$$\left. \begin{array}{l} (+, +, +) \quad H_1 = H_0 - \frac{3}{2} a \\ (+, +, -)(+, -, +)(-, +, +) \quad H_2 = H_0 - \frac{1}{2} a \\ (+, -, -)(-, +, -)(-, -, +) \quad H_3 = H_0 + \frac{1}{2} a \\ (-, -, -) \quad H_4 = H_0 + \frac{3}{2} a \end{array} \right\} \quad (2-12)$$

同样的理由, 我们不能从实验谱中定出 a_i 的符号和归属, 只能定出 a_i 的绝对值.

3. 含有 n 个 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系

上节结果立刻可推广到 n 个 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系, 即

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \hat{S}_z + \hat{S}_z \sum_{i=1}^n a_i \hat{I}_{iz} \quad (2-13)$$

$$\begin{aligned} E(M_S, M_{I1} M_{I2} \cdots M_{In}) \\ = \langle M_S, M_{I1} M_{I2} \cdots M_{In} | \hat{\mathcal{H}} | M_S, M_{I1} M_{I2} \cdots M_{In} \rangle \\ = g\beta H M_S + M_S \sum_{i=1}^n a_i M_{Ii} \end{aligned} \quad (2-14)$$

$$H = H_0 - \sum_{i=1}^n a_i M_{Ii} \quad (2-15)$$

若所有的 a_i 均不相同且谱线没有重叠，理论上就有 2^n 条等强度的谱线。

在实际情形中常会遇到 n 个等性核的情形，即所有的 a_i 均等于 a ，这时

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \hat{S}_z + a \hat{S}_z \hat{I}_z \quad (2-16)$$

$$\begin{aligned} E(M_S, M_{I1} M_{I2} \cdots M_{In}) \\ = \langle M_S, M_{I1} M_{I2} \cdots M_{In} | \hat{\mathcal{H}} | M_S, M_{I1} M_{I2} \cdots M_{In} \rangle \\ = g\beta H M_S + a M_S \sum_{i=1}^n M_{Ii} \\ = g\beta H M_S + a M_S M_I \end{aligned} \quad (2-17)$$

$$H = H_0 - a M_I \quad (2-18)$$

以上三式中

$$\hat{I}_z = \sum_{i=1}^n \hat{I}_{iz}, \quad M_I = \sum_{i=1}^n M_{Ii}$$

由于 M_I 可取

$$\frac{n}{2}, \frac{n}{2} - 1, \frac{n}{2} - 2, \dots, -\frac{n}{2} + 1, -\frac{n}{2}$$

这 $n+1$ 个值，因此它总共有 $n+1$ 条谱线。其中第 k 条谱线的共振磁场为

$$H_k = H_0 - a \left(\frac{n}{2} - k \right) \quad (k=0, 1, 2, \dots, n) \quad (2-19)$$

要计算这条谱线的相对强度，只要计算一下属于

$$M_I = \frac{n}{2} - k$$

的本征核自旋函数共有多少个就可以了，显然，凡是具有 $n-k$ 个

α 自旋, k 个 β 自旋的函数如 $|\underbrace{\alpha\alpha\alpha\cdots\alpha}_{n-k \text{ 个}} \underbrace{\beta\cdots\beta}_{k \text{ 个}}\rangle$, 其 M_I 值均为

$$M_I = (n-k)\frac{1}{2} + k\left(\frac{-1}{2}\right) = \frac{n}{2} - k$$

而这种函数共有 C_k^n 个, 其中

$$C_k^n = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad (2-20)$$

因此, 对于含有 n 个等性的 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系, 它应有 $n+1$ 条超精细线, 各线间的相对强度为

$$C_0^n, C_1^n, C_2^n, \dots, C_{n-1}^n, C_n^n \quad (2-21)$$

图 2-1 是 n 从 0 至 8 的各线相对强度表.

									n
				1					0
			1	1					1
		1	2	1					2
	1	3	3	1					3
	1	4	6	4	1				4
	1	5	10	10	5	1			5
	1	6	15	20	15	6	1		6
	1	7	21	35	35	21	7	1	7
1	8	28	56	70	56	28	8	1	8

图 2-1

在代数学中我们知道二项式公式

$$\begin{aligned} (1+x)^n &= 1 + nx + \frac{n(n-1)}{2!}x^2 + \dots + x^n \\ &= \sum_{k=0}^n C_k^n x^k \end{aligned} \quad (2-22)$$

我们令 $x \equiv 1$ 代入 (2-22) 式, 则得

$$2^n = \sum_{k=0}^n C_k^n \quad (2-23)$$

这就是说, 所有这 $n+1$ 条超精细线的总强度应当等于 2^n . 这个结果是理所当然的. 因为在完全不等性的情况下, 得到的是 2^n 条等强度线.

4. 含有几组等性 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系

为清楚起见, 先讨论具有两组等性 $I = \frac{1}{2}$ 核的情形, 然后推广到更一般的情形.

对于具有两组等性 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \hat{S}_z + \hat{S}_z \left(a_1 \sum_{i=1}^n \hat{I}_{iz} + a_2 \sum_{j=1}^m \hat{I}_{jz} \right) \quad (2-24)$$

$$\begin{aligned} E &= \langle M_S, M_{I_1}^{(1)} \dots M_{I_n}^{(1)}, M_{I_1}^{(2)} \dots M_{I_m}^{(2)} | \hat{\mathcal{H}} | \\ &\quad \cdot M_S, M_{I_1}^{(1)} \dots M_{I_n}^{(1)}, M_{I_1}^{(2)} \dots M_{I_m}^{(2)} \rangle \\ &= g\beta H M_S + M_S \left(a_1 \sum_{i=1}^n M_{I_i}^{(1)} + a_2 \sum_{j=1}^m M_{I_j}^{(2)} \right) \\ &\equiv g\beta H M_S + M_S (a_1 M_1 + a_2 M_2) \end{aligned} \quad (2-25)$$

(2-25) 式中

$$M_1 = \sum_{i=1}^n M_{I_i}^{(1)}, \quad M_2 = \sum_{j=1}^m M_{I_j}^{(2)}$$

现在, 我们的选律是

$$\begin{aligned} \Delta M_S &= 1, \quad \Delta M_{I_i}^{(1)} = 0, \quad \Delta M_{I_j}^{(2)} = 0 \\ (i &= 1, 2, \dots, n; \quad j = 1, 2, \dots, m) \end{aligned} \quad (2-26)$$

因此, 在加入频率为 ν 的微波后, 即得

$$h\nu = \Delta E = g\beta H + (a_1 M_1 + a_2 M_2)$$

或者

$$H = H_0 - (a_1 M_1 + a_2 M_2) \quad (2-27)$$

由于 M_1 可取

$$\frac{n}{2}, \frac{n}{2} - 1, \dots, -\frac{n}{2}$$

中的任一值, M_2 可取

$$\frac{m}{2}, \frac{m}{2} - 1, \dots, -\frac{m}{2}$$

中的任一值, 因此它共有 $(n+1)(m+1)$ 条谱线.

现在我们需要用两个下标来表征一条谱线, 即

$$H_{kp} = H_0 - a_1 \left(\frac{n}{2} - k \right) - a_2 \left(\frac{m}{2} - p \right) \quad (2-28)$$

其中 k 可取 $0, 1, 2, \dots, n$. p 可取 $0, 1, 2, \dots, m$. 其相应的本征核自旋函数为

$$\left| \underbrace{\alpha_1 \alpha_1 \alpha_1 \cdots \alpha_1}_{(n-k) \text{ 个}}, \underbrace{\beta_1 \beta_1 \cdots \beta_1}_k \text{ 个}; \underbrace{\alpha_2 \alpha_2 \cdots \alpha_2}_{(m-p) \text{ 个}}, \underbrace{\beta_2 \cdots \beta_2}_p \text{ 个} \right\rangle \quad (2-29)$$

这类函数共有 $C_k^n \cdot C_p^m$ 个, 故此线的相对强度即为 $C_k^n \cdot C_p^m$.

上述结果立刻可推广到一般情形. 设体系中共有 l 组等性的 $I = \frac{1}{2}$ 核, 第 k 组中有 n_k 个等性核, 则它应有

$$\prod_{k=1}^l (n_k + 1)$$

条超精细线, 谱线的共振磁场为

$$H_{p_1 p_2 \cdots p_l} = H_0 - \sum_{k=1}^l a_k \left(\frac{n_k}{2} - p_k \right) \quad (2-30)$$

$$(p_k = 0, 1, 2, \dots, n_k)$$

此线的相对强度为

$$\prod_{k=1}^l C_{p_k}^{n_k}$$

这就是 $I = \frac{1}{2}$ 核的最普遍结果.

5. 含有 n 个等性的 $I > \frac{1}{2}$ 核的体系

上面讲的都是 $I = \frac{1}{2}$ 的情况, 对于 $I > \frac{1}{2}$ 的体系也可作一般讨论, 但较繁琐且实际用处也不大. 所以这里只以四氰基乙烯负

离子基(tetracyanoethylene, 简称 TCNE ) 为例说明其分析方法

TCNE 有四个等性的氮核 (^{14}N , $I = 1$), 此体系的能量为

$$E(M_S, M_I) = g\beta H M_S + a M_S M_I \quad (2-31)$$

其中

$$M_I = \sum_{i=1}^4 M_{Ii}$$

由于 M_{Ii} 可取 1, 0, -1, 三个值. 故 M_I 可取

$$4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$$

九个值. 对应每个 M_I 值就有一条谱线.

$$H(M_I) = H_0 - aM_I \quad (2-32)$$

现在计算一下这些谱线的相对强度, 也就是算一下属于 M_I 的本征核自旋函数 $|M_{I1}, M_{I2}, M_{I3}, M_{I4}\rangle$ 共有多少个. 显然, 属于 $M_I=4$, 只有 $|1, 1, 1, 1\rangle$ 一个, 属于 $M_I=3$ 共有四个 $\{|1, 1, 1, 0\rangle\}$, 其中 0 可以在四个位置中的任一位置. 属于 $M_I=2$ 的有两类函数: 一类是 $\{|1, 1, 0, 0\rangle\}$, 它共有 $C_2^4=6$ 个. 另一类是 $\{|1, 1, 1, -1\rangle\}$, 它共有 $C_1^4=4$ 个. 总数为 10 个. 属于 $M_I=1$ 的也有两类: $\{|1, 0, 0, 0\rangle\}$ 共有 $C_1^4=4$ 个, $\{|1, 1, 0, -1\rangle\}$ 共有 $\frac{4!}{2!}=12$ 个, 总数为 16 个. 属于 $M_I=0$ 的有三类: $\{|0, 0, 0, 0\rangle\}$ 只有 1 个, $\{|1, 1, -1, -1\rangle\}$ 有 $\frac{4!}{2!2!}=6$ 个, $\{|0, 0, 1, -1\rangle\}$ 有 $\frac{4!}{2!}=12$ 个, 故总数为 19 个. 因此, TCNE 九条线的相对强度为

$$1, 4, 10, 16, 19, 16, 10, 4, 1$$

溶液自由基谱的分析还有更简便实用的方法, 这就是图解法

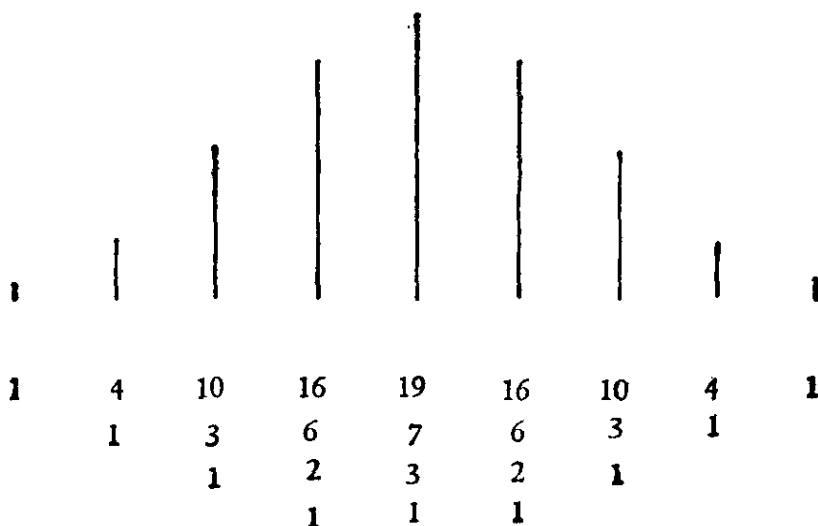


图 2-2

(图 2-2). 对于一个氮核, 它分成强度为 1:1:1 的等距三线. 对于两个等性氮核, 上述三线中的每一条线又分成裂距相等, 强度相等的三线, 因此得强度为 1:2:3:2:1 五线(实例是 dpph). 同样画法, 对于三个等性氮核可得强度为 1:3:6:7:6:3:1 七线, 四个氮核为 1:4:10:16:19:16:10:4:1.

上面我们分别五种情形讨论了一级近似谱的分析方法, 更复杂的情形也可用上述原理处理之.

2-2 溶液自由基实例

本节举一些实例来说明上述理论是正确的, 同时也对产生溶液自由基的各种实验方法作一概要的介绍.

例 1 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—OH}$ 自由基^[7]

这个自由基有两种制法: 一种是流动法得到图 2-3, 另一种是把甲醇混入一些 H_2O_2 然后用紫外线辐照得到的, 其 ESR 谱如图 2-4.

流动法是目前制备溶液自由基的一种很有效的方法, 它用来研究高活性短寿命的自由基, 凡寿命在 10 毫秒以上的均可用此法产生. 把两种溶液分别储在两个储槽内, 一种溶液含 TiCl_3 ,



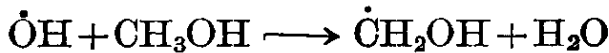
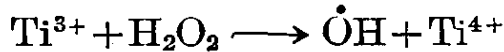
← 20 G →
 $a = 17.2\text{G}$

图 2-3 用流动法制成的 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ 自由基的 ESR (pH=1.03)



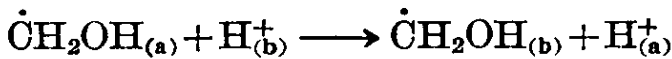
图 2-4 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ 在甲醇中它反映出 OH 上质子的 hfs 分裂

H_2SO_4 , CH_3OH 和水. 另一种溶液含 H_2O_2 , H_2SO_4 , CH_3OH 和水. 然后在快速通过谐振腔前将两液混合, 此时 TiCl_3 和 H_2O_2 发生氧化还原反应, 产生 $\dot{\text{O}}\text{H}$ 自由基. 由于 $\dot{\text{O}}\text{H}$ 基的化学反应活性很高, 它迅速和 CH_3OH 作用生成 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ 自由基, 即



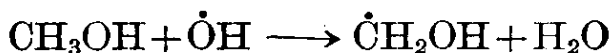
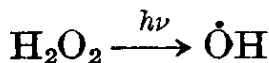
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ 也是短寿命的, 但只要从开始混合到通过谐振腔的时间短于它的寿命, 溶液中就有一定浓度的自由基, 因此可测得 ESR 谱.

图 2-3 中只有三条线, 它是 CH_2 上两个氢核反映的. 由于溶液内含有 H_2SO_4 , 因此 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ 中的 $-\text{OH}$ 基会和 H^+ 离子产生快速的质子交换反应



所以, 用此法制得的 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ 看不到未成对电子和 $-\text{OH}$ 基上质子的超精细分裂.

在用紫外线辐照法中, 紫外线先使 H_2O_2 光解得 $\dot{\text{O}}\text{H}$ 自由基, 然后 $\dot{\text{O}}\text{H}$ 和 CH_3OH 作用得 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$, 即



由于此时不存在 H^+ 和 OH^- 间的质子交换, 故 OH 上的质子也出



图 2-5 甲基自由基在 25°C 水溶液中的 ESR 谱

现超精细分裂，实验测得 $a(\text{CH}_2) = 17.4$ 高斯。 $a(\text{OH}) = 1.15$ 高斯。

这里， a_i 的归属是这样判定的，因为 CH_2 有两个等性质子，它应有 1:2:1 的分裂，OH 只有一个质子，它应有 1:1 的分裂，且从结构看， CH_2 离未成对电子近。因此 a 值应较大。所以从强度和 a_i 值的大小就可判定 17.4 高斯应属于 CH_2 。

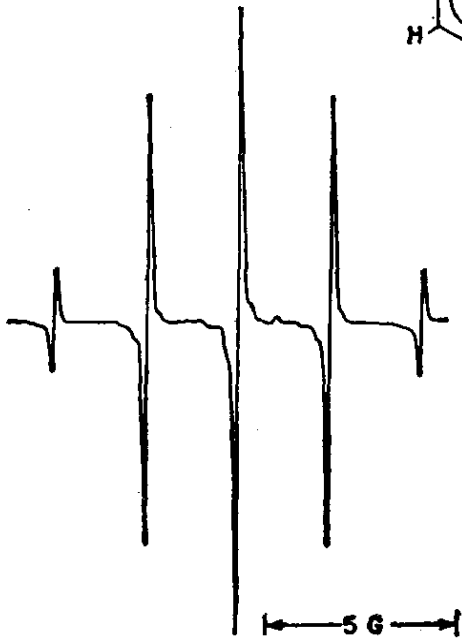
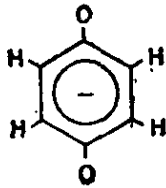


图 2-6 对苯半醌负离子基的 ESR 谱

此图表明四个质子是等性的，
溶剂是碱性乙醇溶液

例 2 $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ 自由基

$\dot{\text{C}}\text{H}_3$ 的制备可在室温下用流动法将 $\text{Ti}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{DMSO}^{1)}$ 作用后生成，也可以将液体乙烷放在谐振腔内用高速电子轰击生成。

$\dot{\text{C}}\text{H}_3$ 的未成对电子基本上处在 $2p_z$ 轨道中，它和三个 ^1H 核等性偶合，产生 1:3:3:1 四线，测得 a 值为 23.0 高斯(图 2-5)。

例 3 对苯半醌负离子基

将对苯二酚溶于碱性乙醇溶液中，然后用空气自动氧化，即得对苯半醌负离子基，由于未成对电子和苯环上四个等性质子偶合，故为 1:4:6:4:1 五线，

1) DMSO 是二甲基亚砷 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 的缩写。

$a=2.368$ 高斯(图 2-6).

例 4 一些全对称结构的自由基

环戊二烯有五个 π 电子, 因此它本身就是中性自由基. 即使在 170 K 的低温下, 它可绕分子的五重对称轴作快速旋转, 因此五个质子是等性的, 实验得 1:5:10:10:5:1 的六线, $a=6.00$ 高斯(图 2-7).

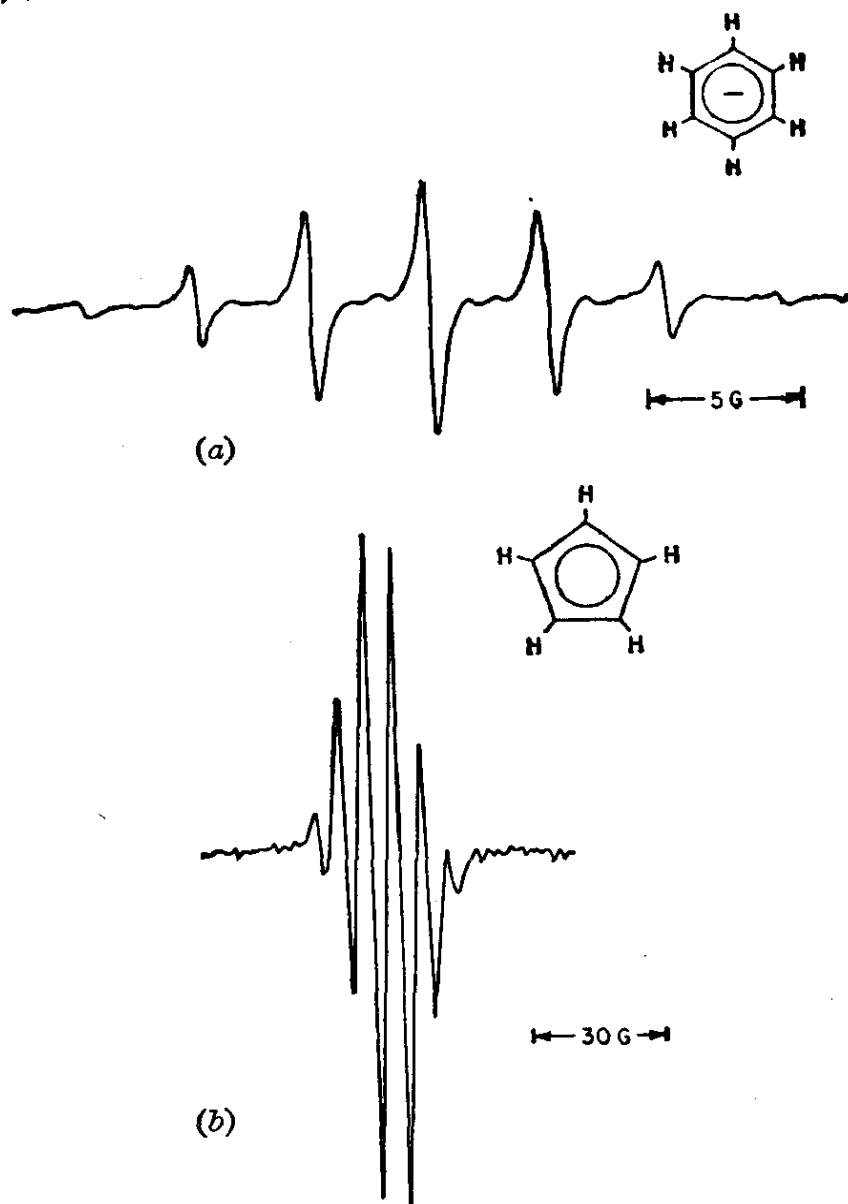


图 2-7

- (a) 苯负离子基在 170 K 二甲氧基乙烷或四氢呋喃溶液中的 ESR 谱
(b) 将环戊二烯单晶在 170 K 进行辐照可得环戊二烯中性自由基, 它绕五重对称轴进行快速旋转, 故五个质子是等性的, 如果磁场不是平行分子的五重对称轴, 则这些质子不是等性的

苯负离子基是将苯在低温 (170 K, 210 K) 条件下用碱金属还原制得的, 它在室温条件下极不稳定. 实验得 1:6:15:20:15:6:1 七线, 表明六个质子都是等性的, 210 K 时测得 $a=3.75$ 高斯 (图 2-7)^[8, 9].

环庚三烯有七个 π 电子, 故它也是中性自由基, 实验得 1:7:21:35:35:21:7:1 八线, 表明七个质子都是等性的, $a=3.95$ 高斯. 这个自由基可用紫外辐照 $C_7H_7-C_7H_7$ 液体得到, 也可用流动法将 $Ti^{3+}-H_2O_2$ 和环庚三烯水溶液反应生成它 (图 2-8).

环辛四烯负离子基的实验谱是 1:8:28:56:70:56:28:8:1 九线, 表明八个质子是等性的, 因此环辛四烯的负离子基应当是平面结构分子, $a=3.21$ 高斯 (图 2-8)^[10].

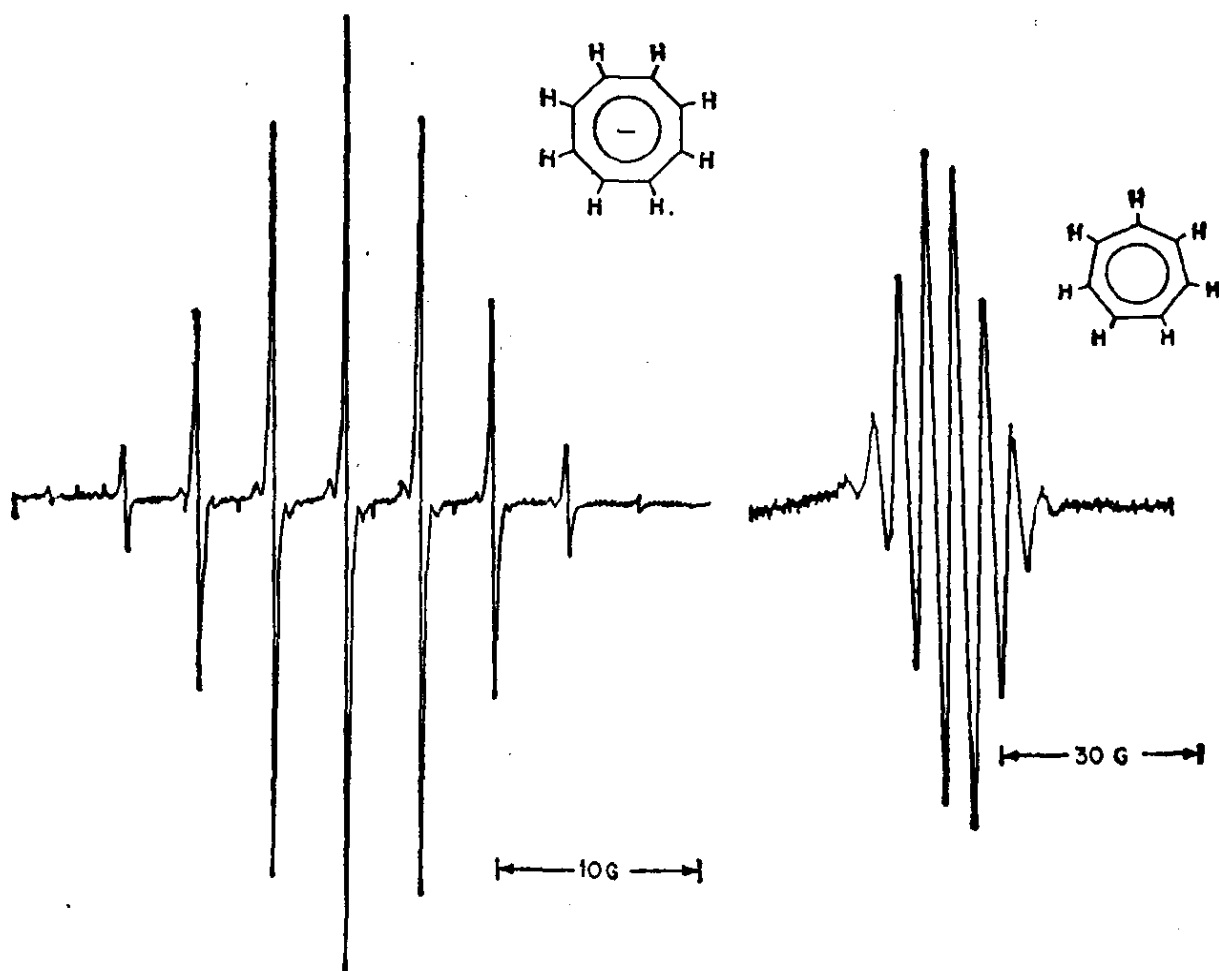


图 2-8

(左) 环辛四烯负离子基的 ESR 谱
 主线两侧的弱线来自含有一个 ^{13}C 核的分子
 (右) 环庚三烯自由基在 298K 时的 ESR

我们知道,环辛四烯本身并不是平面分子,当它变成负离子基时,构型发生改变,变成了平面分子。

例5 丁二烯负离子基(图 2-9)^[11]

把丁二烯溶于液体 NH_3 中,低温电解还原即得丁二烯负离子基,它有两组等性质子,故应有 $3 \times 5 = 15$ 条线。其中 $a_1 = a_4 = 7.62$ 高斯, $a_2 = a_3 = 2.79$ 高斯。

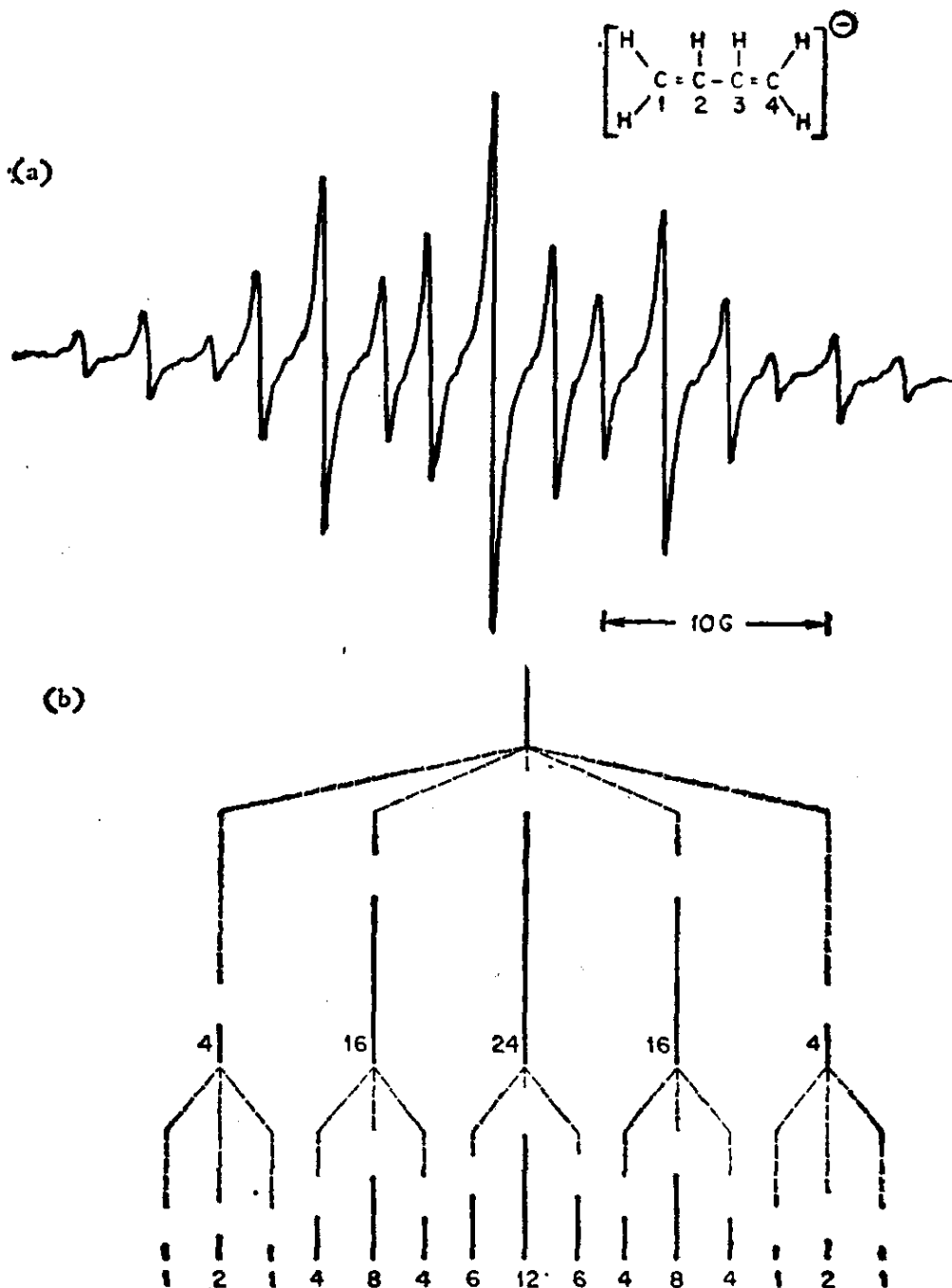


图 2-9 在液氨溶液中丁二烯负离子基的 ESR 谱及理论杆谱

例6 联苯撑和萘负离子基(图 2-10)

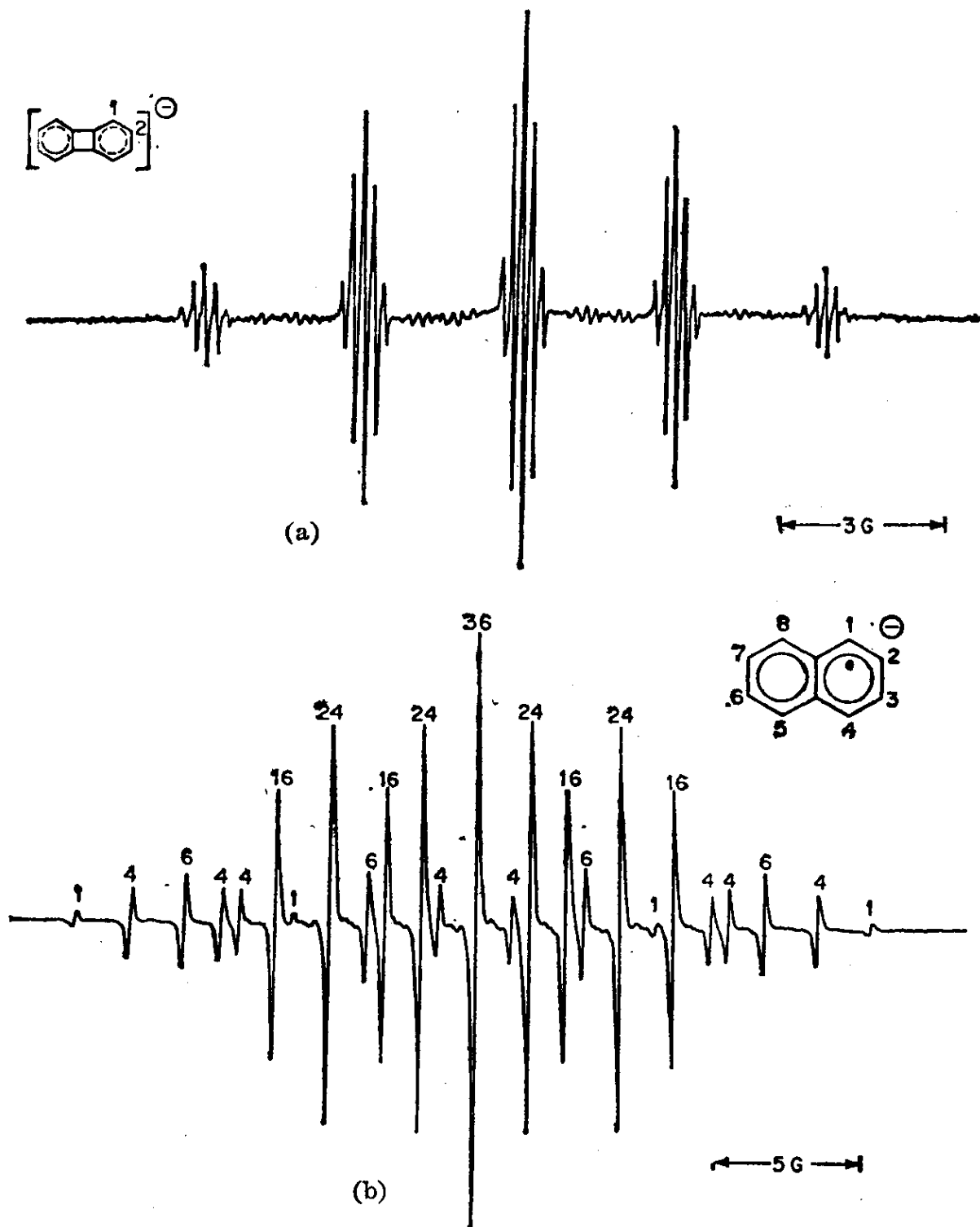


图 2-10

- (a) 联苯撑负离子基的 ESR
主线间的弱线是含有一个 ^{13}C 的分子引起的
- (b) 萘负离子基在 298 K 的 ESR (反离子是 K^+)
图上数字表示相对强度

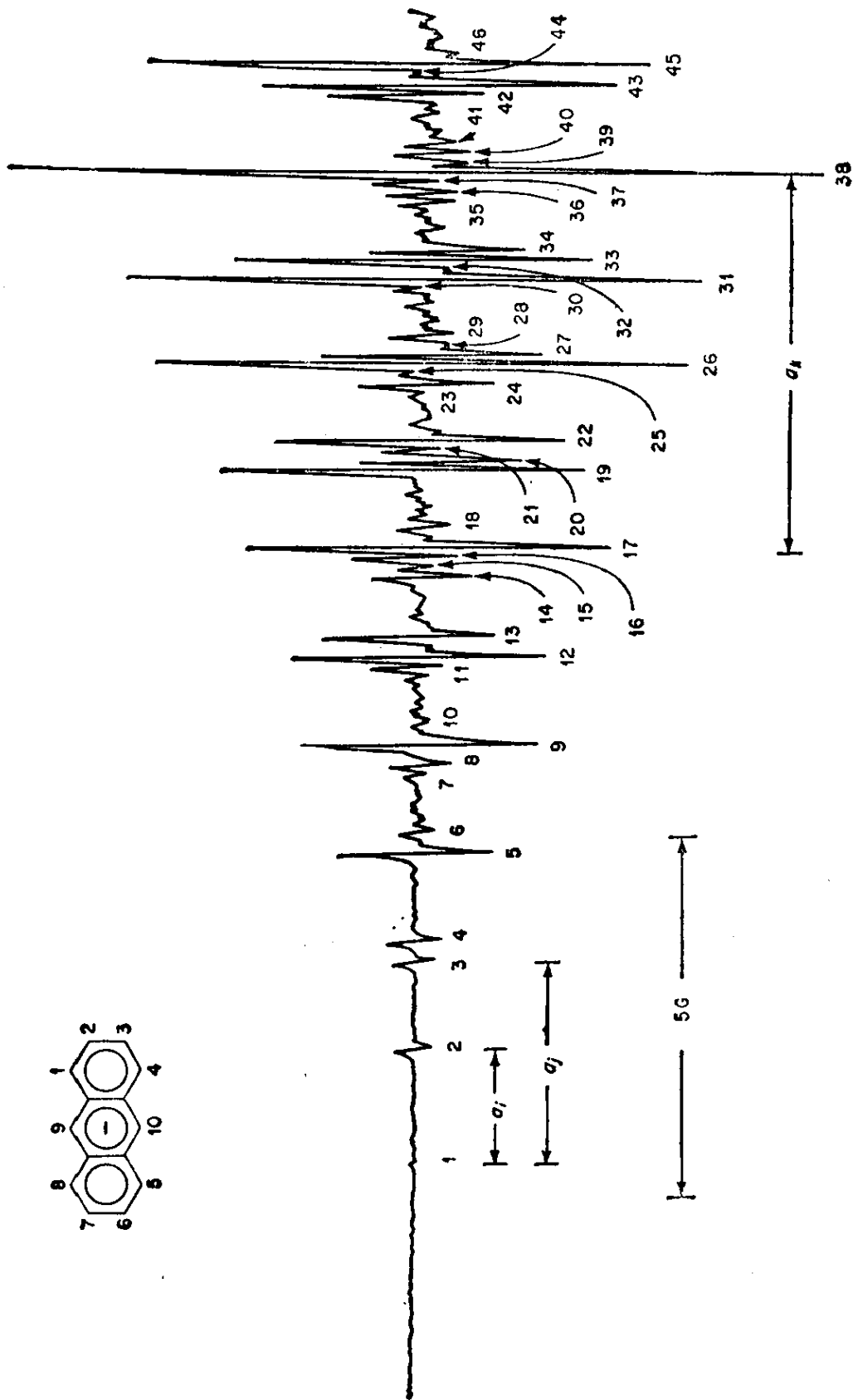


图 2-11 葱负离子基 ESR 谱的低场部分
数字标明的谱线是质子超精细线,未标明的是 ^{13}C 分裂线

这两种负离子基都有两组等性质子，四个质子的超精细偶合常数为 a_1 ，另四个为 a_2 。故应出现 $5 \times 5 = 25$ 条线。不同的是，由于联苯撑负离子基的 $a_1 \gg a_2$ 故得清晰的五堆线，强度比为

$$1:4:6:4:1:4:16:24:16:4:6:24:$$

$$36:24:6:4:16:24:16:4:1:4:6:4:1$$

而萘负离子基的 $a_1 = 4.90$ 高斯， $a_2 = 1.83$ 高斯，因此出现线堆之间的交叉情况

$$1:4:6:4:4:16:1:24:6:16:24:4:$$

$$36:4:24:16:6:24:1:16:4:4:6:4:1$$

从外观看，这两种谱有很大的不同，其实它们的差别只在于 a_1 和 a_2 相对数值的大小。

例 7 蒽和联苯负离子基

蒽有三组等性质子：9, 10 是一组，1, 4, 5, 8 是一组，2, 3, 6, 7 是一组。故有 $3 \times 5 \times 5 = 75$ 条线(图 2-11)。分析结果： $a_9 = 5.34$ 高斯， $a_1 = 2.73$ 高斯， $a_2 = 1.51$ 高斯。

蒽负离子基的制法是将蒽溶于四氢呋喃或二甲氧基乙烷在真空无水的条件下用碱金属还原或用电解还原生成。当用碱金属还原时，溶液中还共存有带正电荷的碱金属反离子(counterion)，通常是 K^+ 离子。此时芳烃负离子基会和碱金属离子形成离子对 Ar^-M^+ ，因此有时也会出现金属离子的超精细结构下文将举例说明之。

联苯负离子基也有三组等性质子：4, 4' 是一组，2, 6, 2', 6' 是一组，3, 5, 3', 5' 是一组。故也应出现 75 条线，但实际的谱线远少于此数，原因是谱线间发生重叠。分析结果： $a_4 = 5.40$ 高斯， $a_2 = 2.70$ 高斯， $a_3 = 0.39$ 高斯。这里 $a_4 = 2a_2$ 因此有许多谱线彼此重叠(图 2-12)。

如果进一步提高仪器的分辨率就得到图 2-13。这里谱线的确是 75 条，仔细分析结果： $a_4 = 5.387$ 高斯， $a_2 = 2.675$ 高斯， $a_3 = 0.394$ 高斯。由此可见，超精细偶合常数对整个图谱是十分敏感的。精确测定 a 值应当用高分辨仪器。但另一方面，对于多核体系

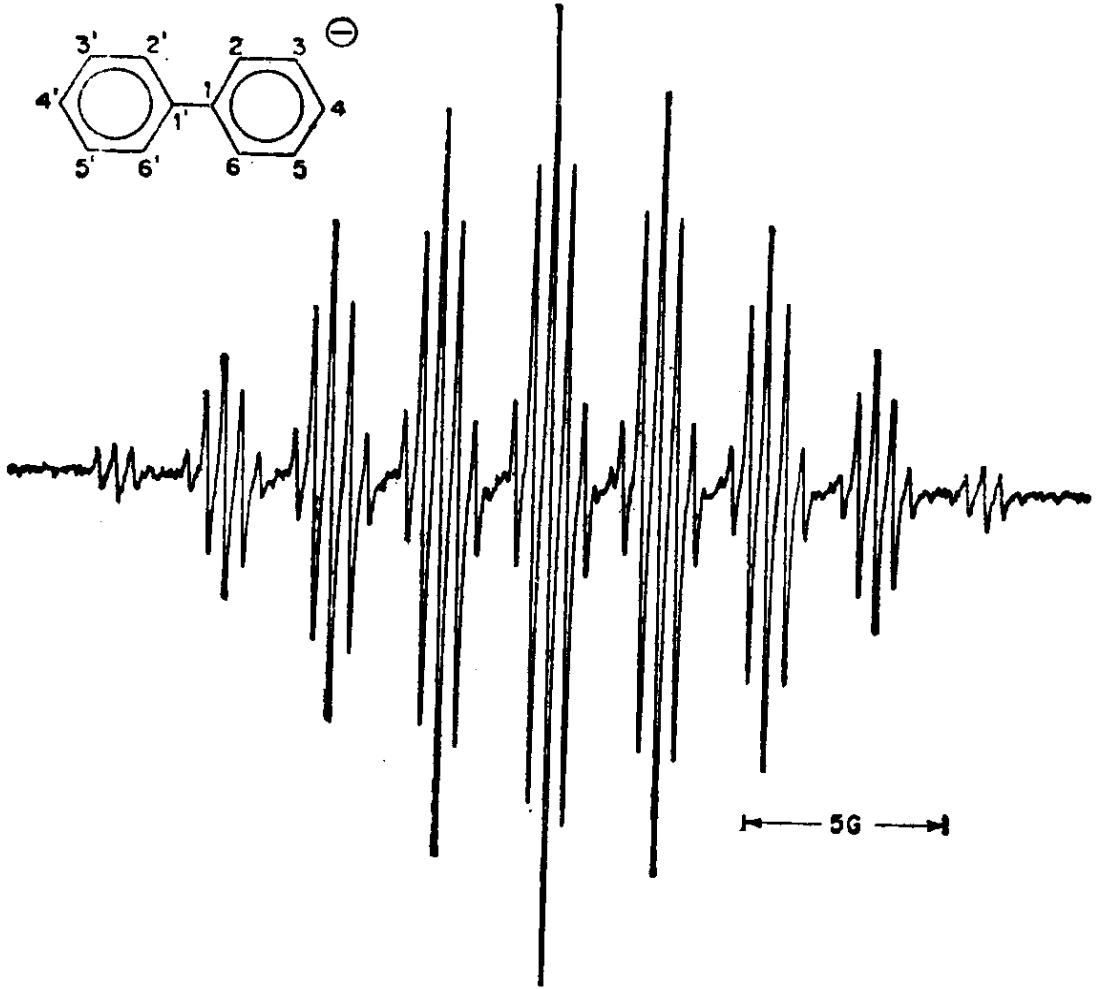


图 2-12 联苯负离子基的 ESR 谱
反离子是 K^+ 离子

来说，由于谱线多且密，谱线的重叠总是经常发生的，这对 a 值的确定带来很大的困难，所以就需要用理论的方法来帮助估算 a 值。

例 8 含 ^{19}F 和 ^{31}P 化合物的超精细分裂

^{19}F 和 ^{31}P 的 $I = \frac{1}{2}$ 。实验已观察到许多含氟有机自由基的 ^{19}F 超精细分裂，例如 $\dot{C}F_3$ ， $a_F = 144.75$ 高斯。

PO_3^{2-} 自由基具有很大的 ^{31}P 各向同性超精细分裂 (~ 600 高斯)，这表明 PO_3^{2-} 具有金字塔结构，非常接近 sp^3 杂化。因为如果 PO_3^{2-} 是平面结构，它就只能有相当小的各向同性超精细分裂值。

图 2-14 是 γ 辐照 NH_4PF_6 单晶得到的 ESR 谱^[12]。这里含有三种自由基， PO_3^{2-} 是双线， FPO_2^- 有两个不等性的 $I = \frac{1}{2}$ 核

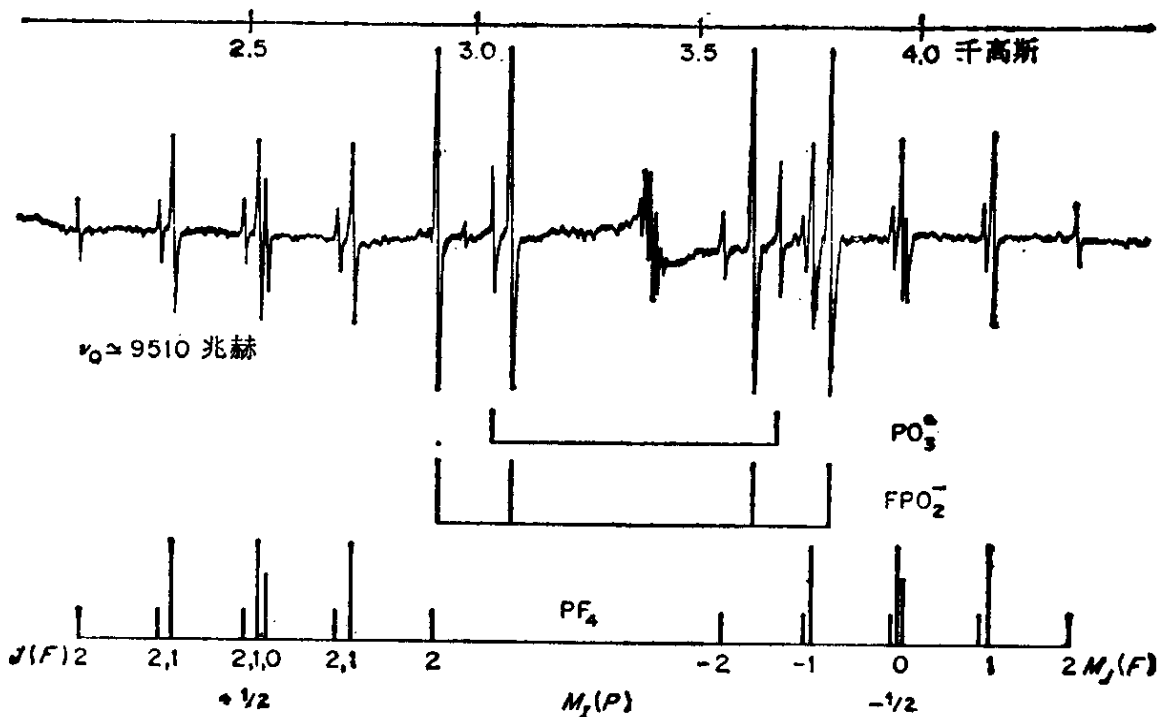


图 2-14 γ 辐照 NH_4PF_6 单晶的 ESR 谱

这里有三种自由基 PF_4 , FPO_2 和 PO_3^\bullet , 其中 PF_4 表现出二级分裂, $J(\text{F})$ 是偶合表象中总的氟核自旋量子数

(^{31}P 和 ^{19}F), 故它为四条线. PF_4 有四个等性的 ^{19}F 和一个 ^{31}P 核, 故应为两组 1:4:6:4:1 的 10 条线, 但实际看到的是 18 条线, 原因是 ^{31}P 和 ^{19}F 分裂很大, 一级近似分析是不够的, 必须采用二级近似才能解释它, 下文将述及.

例 9 ^{13}C 的超精细分裂

天然的碳内含有 1.1% 的 ^{13}C , 它的 $I = \frac{1}{2}$ 故应表现出超精细结构, 但强度较弱需用高灵敏度仪器才能观察.

$^{12}\text{CO}_2^-$ 只有一条线, $^{13}\text{CO}_2^-$ 有两条线, 其强度只是中央强线强度的 0.55%, 因为两条线强度的总和才是 1.1%.

对于含有 n 个等性碳原子的体系, 每条弱卫线相对于中央 ^{12}C 强线的相对强度是 $0.55\% \times n$, 如苯负离子基, 卫线的相对强度是 3.3% (图 2-15)^[13].

2,5-二羟基对苯半醌自由基有两种不同的 ^{13}C 超精细分裂(图 2-16)^[14]. 中央 1:2:1 强线是全部 ^{12}C 同位素的化合物所贡献的,

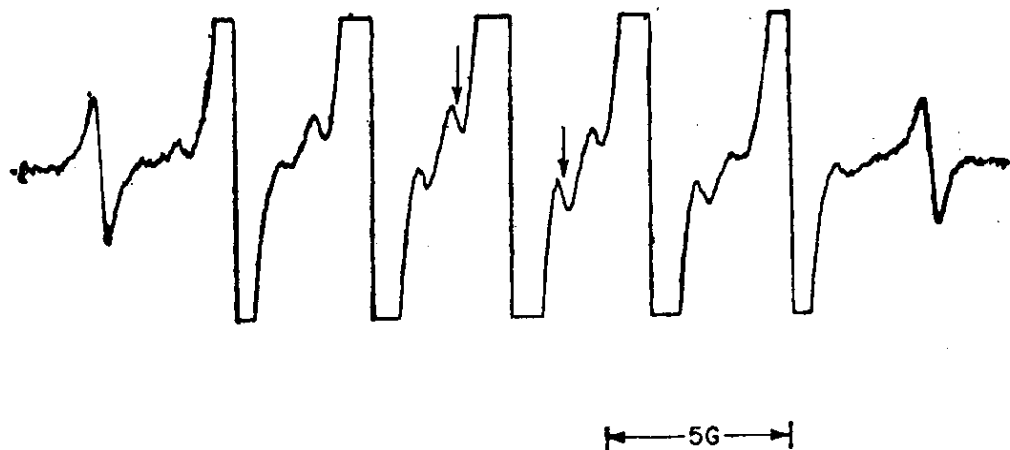


图 2-15 苯负离子基的 ESR 谱
 每条质子谱线两侧的弱双线(箭头所示)即为 ^{13}C 分裂

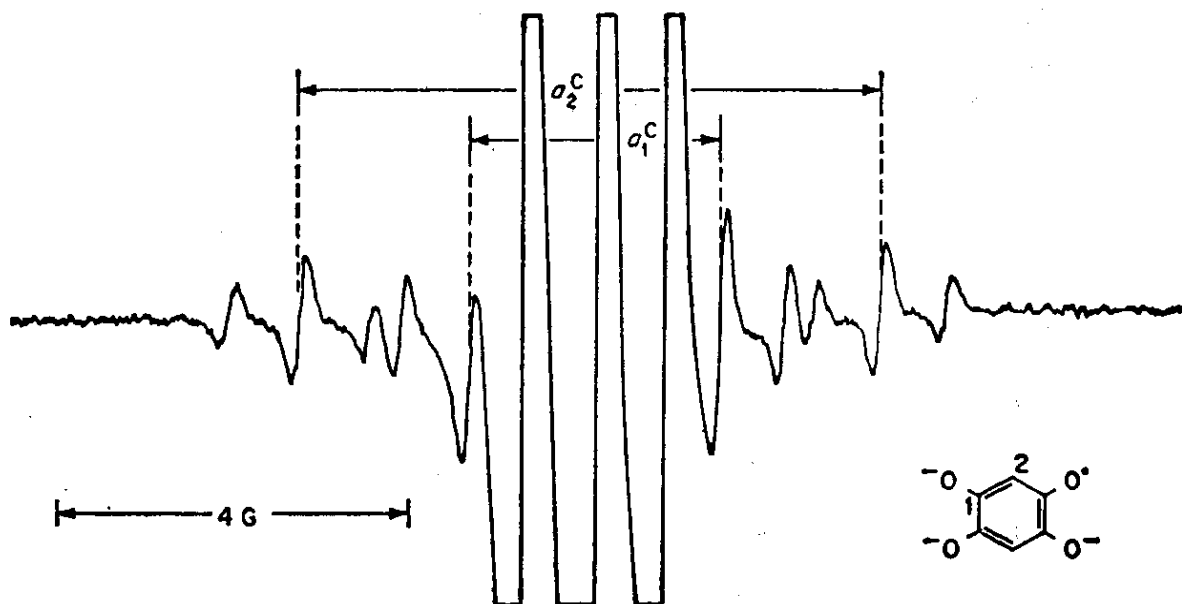


图 2-16 2,5-二羟基对苯半醌负离子基的 ESR 谱
 中央 1:2:1 三重线已打出格了(这是 ^{12}C 同位素的化合物贡献的)
 两侧卫线是含有一个 ^{13}C 核的化合物贡献的

因为它有两个等性的质子。边侧卫线是含有一个 ^{13}C 核的同位素化合物所贡献的。这里 ^{13}C 可以在位置 2, 也可以在位置 1, 得到的分裂值是不同的, a_1^{C} 较小。

例 10 ^{14}N 核的超精细分裂

^{14}N 的 $I=1$, 因此一个氮核出现 1:1:1 三线, 如



两个等性氮核出现 1:2:3:2:1 如 dpph。如果将 dpph 的四氢呋

喃溶液严格除氧并提纯，则可得到一种非常复杂的 ESR 谱，原因是苯基和苦基上的磁性核也表现出超精细分裂。

吡嗪负离子基的二甲氧基乙烷溶液如图 2-17^[15]。图 2-17(b) 是用金属钾还原的， K^+ 是反离子，这里不出现 ^{39}K 的分裂。由于吡嗪含有两个等性氮核和四个等性氢核，故呈现出 $5 \times 5 = 25$ 条谱线。图 2-18(a) 是用金属钠还原的，由于 Py^-Na^+ 离子对比较紧密，所以未成对电子云还伸展到 ^{23}Na 上 ($I = \frac{3}{2}$)，每条谱线进一步分裂成等强四线，出现了极为复杂的谱。

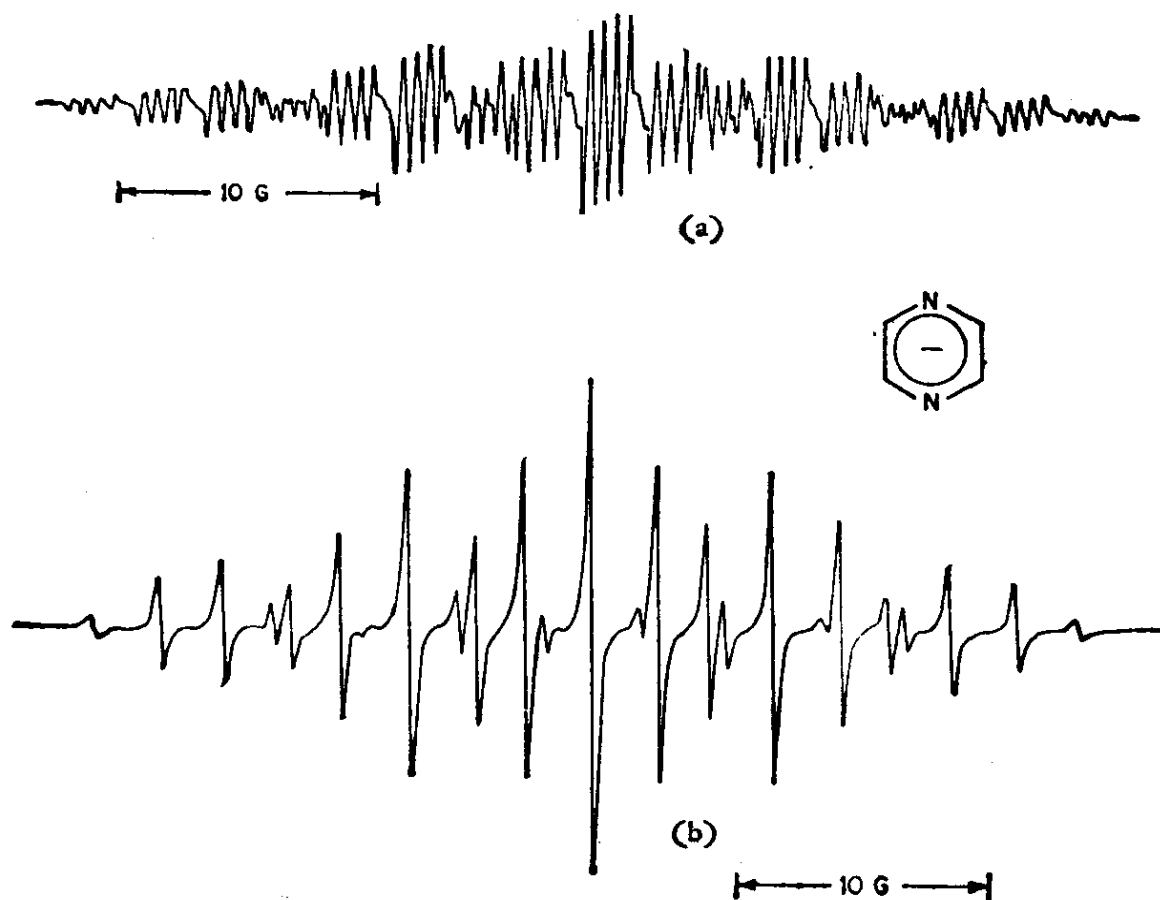


图 2-17 吡嗪负离子基的 ESR 谱

(a) Na^+ 是反离子 (b) K^+ 是反离子(在(a)图中出现 ^{23}Na 的分裂在(b)中不出现 ^{39}K 的分裂)

例 11 XeF 自由基的 ESR 谱^[16]

我们已经举了十个例子足以说明在多数的溶液自由基中，一级近似的分析方法已足够精确。在结束本节之前，我们再举一个

有趣的例子，这就是 XeF 自由基的 ESR 谱。原因是这个化合物是少见的。

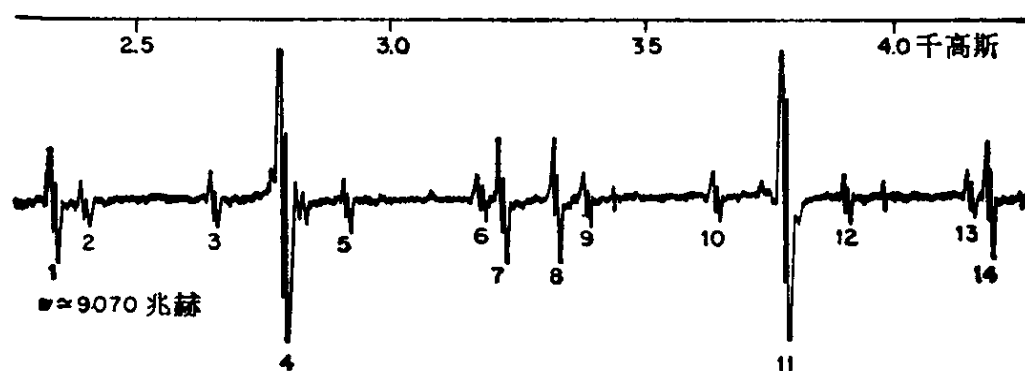


图 2-18 俘获在 XeF₄ 单晶中的 XeF 自由基的 ESR 谱

Xe 有许多种同位素：有 52.4% 属于质量数为偶数的同位素，包括质量数为 124, 126, 128, 130, 132, 134, 136。这是一些非磁性核。有 26.4% 属于 ^{129}Xe ($I = \frac{1}{2}$)，有 21.2% 属于 ^{131}Xe ($I = \frac{3}{2}$)。

将 XeF₄ 单晶进行 γ 辐照可得 XeF 自由基。由于 ^{136}XeF 只有 ^{19}F 是磁性核，故它为两条线 (图中 4 和 11)。 ^{129}XeF 有两个不等性的 $I = \frac{1}{2}$ 核； ^{129}Xe 和 ^{19}F ，故它为四条线 (1, 7, 8, 14)， ^{131}XeF 应是 $(2 \times \frac{3}{2} + 1)(2 \times \frac{1}{2} + 1) = 8$ 条线 (2, 3, 5, 6, 9, 10, 12, 13)，所以总共是 14 条线 (图 2-18)。

由图 2-18 可得表 2-1。

表 2-1 XeF 自由基的 ESR 谱

自由基种类	谱线图纹	图中编号	理论的相对强度	Xe 核磁矩 (单位核磁子)	Xe 超精细分裂值 (平均值)	F 的超精细分裂值 (平均值)
^{136}XeF	一个双线	4, 11	1.000	—	—	959 高斯
^{129}XeF	两个双线	1, 7, 8, 14	0.252	-0.7725	862 高斯	960 高斯
^{131}XeF	两个四线	2, 3, 5, 6, 9, 10, 12, 13	0.101	+0.6868	255 高斯	960 高斯

$$(1) \frac{|\gamma_n|(^{129}\text{Xe})}{\gamma_n(^{131}\text{Xe})} = \frac{0.73995}{0.21935} = 3.374; \quad \frac{a(^{129}\text{Xe})}{a(^{131}\text{Xe})} = \frac{862}{255} = 3.380$$

二者完全符合。

(2) ^{129}XeF 和 ^{131}XeF 的相对强度(以 ^{129}XeF 为 1.000)应当是

$$\frac{26.4}{52.4 \times 2} = 0.252 \quad \text{和} \quad \frac{21.2}{52.4 \times 4} = 0.101$$

(3) 对于 ^{129}XeF , $a(^{129}\text{Xe}) = 2368$ 兆赫, $a(\text{F}) = 2637$ 兆赫. 对于 ^{131}XeF , $a(^{131}\text{Xe}) = 701$ 兆赫, $a(\text{F}) = 2653$ 兆赫. 对于 ^{133}XeF , $a(\text{F}) = 2649$ 兆赫. 这些各向同性超精细分裂都非常大. 因此必须用二级以上的近似方法处理之(见 2-6 节).

(4) 上述数据都是在 H 平行 XeF 轴时取得的. $g = 1.9740$.

我们举了 11 个例子, 总的目的是给读者以丰富的感性知识, 这对理解以下各节是十分必要的.

2-3 Hückel 分子轨道理论

按照 2-1 节的方法, 我们可以从自由基分子的对称性和磁性核的数目预测 ESR 谱线的数目和强度, 然后通过与实验谱的比较, 确定超精细偶合常数 a_i 值. 实际上对多核体系来说, 事情并不那么容易. 这里有两个问题:

(1) 归属问题. 我们已经指出: 一级近似谱分析是不能确定 a_i 归属的. 归属的确定需要其他化学办法或理论计算. 例如羰基负离子 $a_1 = 4.90$ 高斯, $a_2 = 1.83$ 高斯. 究竟哪组等性质子对应 a_1 , 单从谱分析是不能确定的.

(2) 要利用 2-1 节的方法有一个前提: 这就是谱线必须完全分辨开. 如果谱线有重叠, 实测数目就会远少于理论预期数目, a_i 的确定就会发生困难. 而多核体系谱线重叠是常见的事, 因此单从实验谱就定不出复杂体系的 a_i 值, 这就需要从理论上提供一种计算 a_i 的方法.

有机自由基可分成两类: 一类是 π 自由基, 未成对电子处在 π 分子轨道中, 如芳烃正、负离子基. 具有复杂超精细结构的多数是

π 自由基。这是因为未成对电子的非定域性大，它可和分子中许多磁性核产生超精细相互作用。另一类是 σ 自由基，未成对电子在 σ 轨道中，这个 σ 轨道往往定域在分子中失去某一原子的地方，因此它只和邻近的一些磁性核有超精细相互作用。ESR 谱就比较简单。

对于 π 自由基，McConnell 理论得出^[17]

$$a_i = Q\rho_i \quad (2-33)$$

式中 Q 是个常数。 ρ_i 是第 i 个碳原子上的未成对电子密度， a_i 是第 i 个碳原子所连接的 >C-H 上质子的超精细分裂常数。因此，只要能从理论上求得 ρ_i 值就可以算出 a_i 值。而 ρ_i 的计算就需要量子化学中分子轨道理论。HMO¹⁾ 就是最简单的一种分子轨道理论。

大量事实表明，虽然 McConnell 理论和 HMO 理论都是粗糙的理论，但是却很好的反映出客观真实。这是因为它基本上抓住了事物内在的本质和规律。所以这些理论在解释自由基的波谱方面至今仍起着十分重要的作用。

HMO 只能应用于平面共轭分子，也就是说它只能计算 π 自由基的 ρ_i 值。它的要点如下：

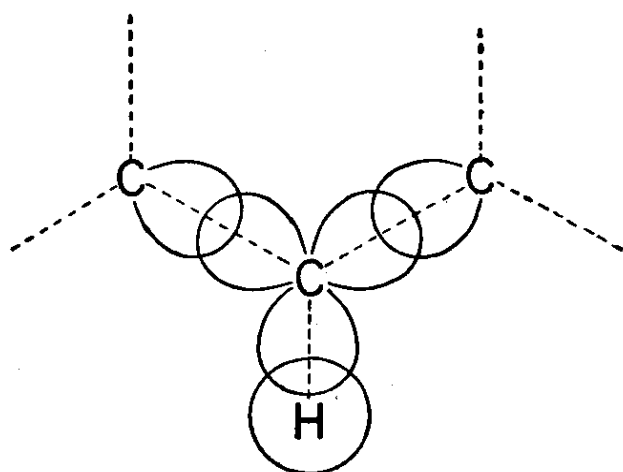


图 2-19 平面共轭分子的一部分三根 sp^2 杂化的 σ 键彼此成 120° 角其中一根 σ 键是 C—H 另二根是 C—C

1) MO 是分子轨道理论的缩写，HMO 是 Hückel 分子轨道理论的缩写。

(1) 每个碳原子的 $2s$, $2p_x$, $2p_y$ 原子轨道进行 sp^2 杂化, 组成三根互为 120° 角的 σ 键, 它们构成平面分子的骨架(图 2-19). 碳原子上的 $2p_z$ 轨道垂直于分子平面, 并且相邻原子间的 $2p_z$ 轨道彼此重叠构成 Π 键. 因此 Π 键上的电子就不再是定域在某一碳原子上, 而是分布在整个平面分子上.

(2) Π 键与 σ 键无关. σ 键好象原子的内层电子, π 电子好象原子的外层电子, π 电子与 σ 电子间的相互作用可以忽略.

(3) π 电子所在的分子轨道 ψ_i 可以写成 $2p_z$ 原子轨道 ϕ_j 的线性组合, 即

$$\psi_i = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2 + \cdots + c_{in}\phi_n = \sum_{j=1}^n c_{ij}\phi_j \quad (2-34)$$

(4) ψ_i 是哈密顿算符 $\hat{\mathcal{H}}$ 的本征函数, 相应的本征值为 E_i , 这里 $\hat{\mathcal{H}}$ 只考虑单个 π 电子与由核和 σ 电子建立起来的等效势场间的作用, 不包括 π 电子间的相互作用

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_i = E_i\psi_i \quad (2-35)$$

(5) 可以用变分法解本征方程求得体系的能量. 即用试探函数 $\psi = \sum_j c_j\phi_j$ 计算体系的能量

$$\begin{aligned} E &= \frac{\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle \sum_j c_j\phi_j | \hat{\mathcal{H}} | \sum_k c_k\phi_k \rangle}{\langle \sum_j c_j\phi_j | \sum_k c_k\phi_k \rangle} \\ &= \frac{\sum_j c_j^2\alpha_j + \sum_j \sum_k c_j c_k \beta_{jk}}{\sum_j c_j^2 + \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk}} \end{aligned} \quad (2-36)$$

式中 $\alpha_j = \langle \phi_j | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle$ 称为库仑积分

$\beta_{jk} = \langle \phi_j | \hat{\mathcal{H}} | \phi_k \rangle$ 称为交换积分, 且 $\beta_{jk} = \beta_{kj}$

$S_{jk} = \langle \phi_j | \phi_k \rangle$ 称为重叠积分, $S_{jk} = S_{kj}$

如果试探函数 ψ 的确是 $\hat{\mathcal{H}}$ 的本征函数, 那么由 (2-36) 式算出的能量应当是最低的. 因此, 要得到最佳的近似本征函数, 线性组合系数 $\{c_i\}$ 应满足

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad (i=1, 2, \cdots, n) \quad (2-37)$$

(6) 为了使问题进一步简化, Hückel 假设, 所有的库仑积分

都相等(即 $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha$), 所有的相邻原子间的交换积分都相等(即 $\beta_{12} = \beta_{23} = \dots = \beta$), 不相邻原子间的交换积分为零, 所有的重叠积分均为零.

下面以苯、萘分子为例具体计算一下 HMO 及其能级. 令

$$\psi = \sum_{j=1}^6 c_j \phi_j$$

则

$$E = \frac{\sum_{j=1}^6 c_j^2 \alpha + 2 \sum_{j < k} \sum c_j c_k \beta}{\sum_{j=1}^6 c_j^2} \quad (2-38)$$

即

$$E(c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_6^2) = (c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_6^2)\alpha + 2(c_1 c_2 + c_2 c_3 + \dots + c_6 c_1)\beta \quad (2-39)$$

为了使试探函数 ψ 最佳的逼近真实本征函数, 线性组合系数必须

满足 $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$, 这就得到六个方程, 如

将(2-39)式两边对 c_1 求偏导数, 得

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} (c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_6^2) + 2E c_1 = 2c_1 \alpha + 2(c_2 + c_6)\beta \quad (2-40)$$

令 $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$, 则得

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta + c_6\beta = 0 \quad (2-41)$$

同理将(2-39)式两边对 $c_2 \dots c_6$ 求偏导数, 并令

$$\frac{\partial E}{\partial c_2} = \frac{\partial E}{\partial c_3} = \dots = \frac{\partial E}{\partial c_6} = 0$$

则得

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta = 0 \quad (2-42)$$

$$c_2\beta + c_3(\alpha - E) + c_4\beta = 0 \quad (2-43)$$

$$c_3\beta + c_4(\alpha - E) + c_5\beta = 0 \quad (2-44)$$

$$c_4\beta + c_5(\alpha - E) + c_6\beta = 0 \quad (2-45)$$

$$c_5\beta + c_6(\alpha - E) + c_1\beta = 0 \quad (2-46)$$

(2-41—2-46) 式是一组线性齐次代数方程组, 若有 $c_1 c_2 \dots c_6$ 不全

$$c_{11} = c_{12} = \dots = c_{16} = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

即

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \quad (2-49)$$

同理，用其它的 ω_i ，可得出相应的 ψ_i 。以后我们就称这些 ψ_i 为 Hückel 分子轨道。表 2-2 列出了苯分子的 E_i 和 ψ_i 。

由表 2-2 可知，这些 ψ_i 的确是正交归一化的，即

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

而且每个 ψ_i 中的线性组合系数具有一定的对称性质。我们用“S”表示对称，“A”表示反对称，则这些 ψ_i 可以用图形表示它，如图 2-20 所示。

表 2-2 苯分子的 E_i 和 HMO ψ_i

E_i	HMO ψ_i	对 称 性
$E_1 = \alpha + 2\beta$	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$	$S_x S_y$
$E_2 = \alpha + \beta$	$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$	$A_x S_y$
$E_3 = \alpha + \beta$	$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$	$S_x A_y$
$E_4 = \alpha - \beta$	$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$	$A_x A_y$
$E_5 = \alpha - \beta$	$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$	$S_x S_y$
$E_6 = \alpha - 2\beta$	$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$	$A_x S_y$

在求得 E_i 和 ψ_i 后， π 电子就可以按堆积原理从最低能级填起，根据 Pauli 原理，每个 ψ_i 中填入两个自旋相反的电子。

由于具有一定对称性的平面共轭分子，它的 HMO 的线性组合系数 $\{c_{ij}\}$ 也反映出一定的对称性质。我们就可以利用这个特点来简化久期方程的求解¹⁾。今以苯为例说明这种简化方法。

1) 最近我国科学家唐敖庆、江元生等发展了分子轨道的图形理论，解这种问题就很简单，这是目前解 HMO 问题的最好方法。我们在本书中，只要读者懂得 HMO 理论的基本原理，会利用已出版的 HMO 表就够了，故不作进一步介绍。

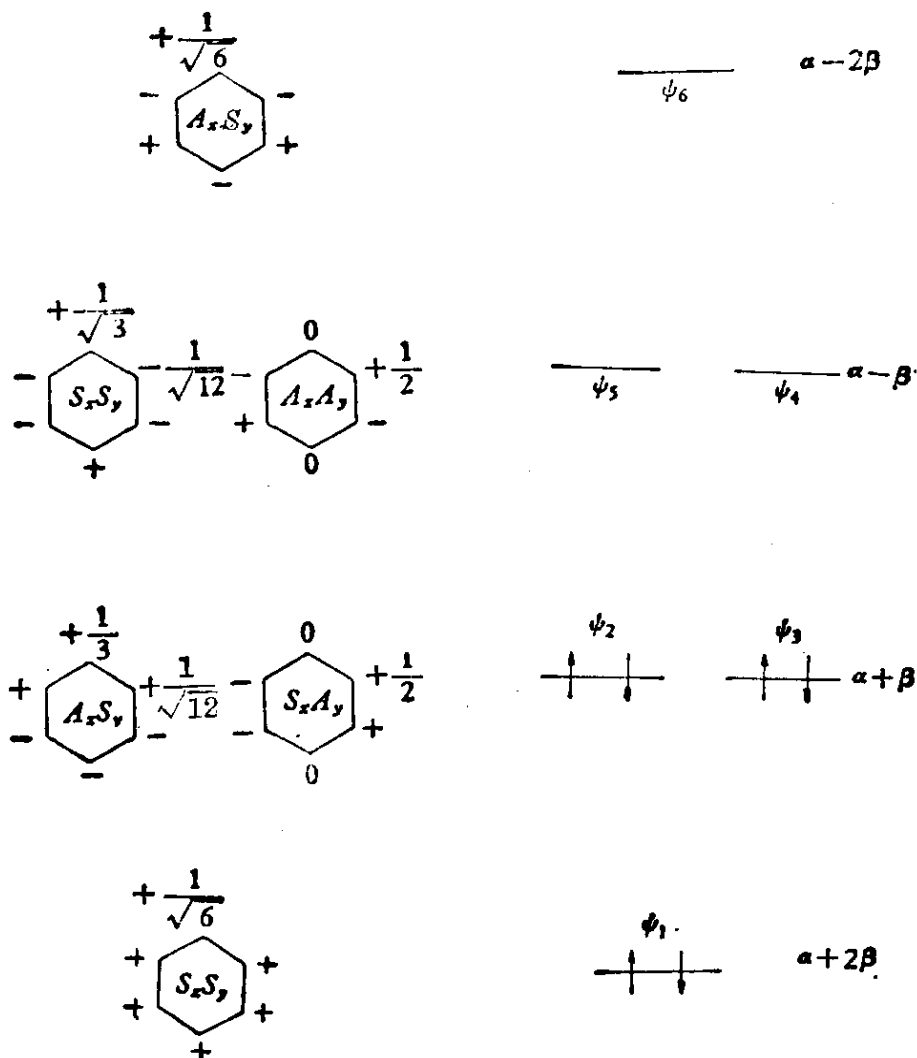


图 2-20 苯分子的 HMO 和能级

萘的久期方程可立即写出：即令 $d_{ii} = \omega$, $d_{ij} = 1$ (若 i 和 j 相邻), $d_{ij} = 0$ (若 i 和 j 不相邻), 得(2-50)式. 应用这一规则可以立即写出具有任何复杂结构的 π 共轭分子的久期方程.

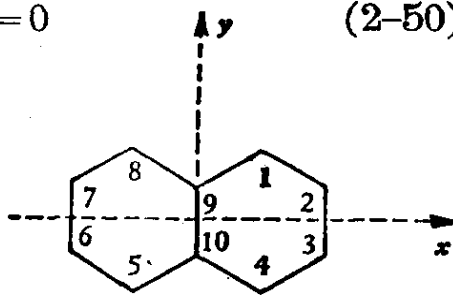
展开(2-50)式就得到 ω 的 10 次方程, 从而可得 ω 的 10 个根 $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{10}$. 对应每一 ω_i , 就有一组线性齐次代数方程组加上 ψ_i 应满足归一化条件 $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$. 即得一组系数 $\{c_{ij}\}$, 从而求得

$$\psi_i = \sum_{j=1}^{10} c_{ij} \phi_j$$

然而, 实际做起来是很繁琐的.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	ω	1							1		
2	1	ω	1								
3		1	ω	1							
4			1	ω	0				1		
5				0	ω	1			1		
6					1	ω	1				
7						1	ω	1			
8							1	ω	1		
9	1								1	ω	1
10				1	1				1	ω	

$= 0$



(2-50)

现在用对称性原理进行简化。对称性原理告诉我们，如果对 x 轴有 S_x 对称性，则系数应满足下列关系式：

$$c_1 = c_4, c_2 = c_3, c_5 = c_8, c_6 = c_7, c_9 = c_{10} \quad (2-51)$$

如果对 x 轴具有 A_x 对称性，则系数应满足的关系式是

$$c_1 = -c_4, c_2 = -c_3, c_5 = -c_8, c_6 = -c_7, c_9 = -c_{10} \quad (2-52)$$

同理，如果对 y 轴具有 S_y 对称性，则

$$c_1 = c_8, c_2 = c_7, c_3 = c_6, c_4 = c_5, c_9, c_{10} \quad (2-53)$$

如果对 y 轴具有 A_y 对称性，则

$$\left. \begin{aligned} c_1 = -c_8, c_2 = -c_7, c_3 = -c_6, c_4 = -c_5, \\ c_9 = -c_9 \equiv 0, c_{10} = -c_{10} \equiv 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-54)$$

因此，合并这两种对称性，则有

$S_x S_y \left\{ \begin{aligned} c_1 = c_4 = c_5 = c_8 \\ c_2 = c_3 = c_6 = c_7 \\ c_9 = c_{10} \end{aligned} \right.$ <p>(独立变数为 c_1, c_2, c_9)</p>	$S_x A_y \left\{ \begin{aligned} c_1 = c_4 = -c_5 = -c_8 \\ c_2 = c_3 = -c_6 = -c_7 \\ c_9 = c_{10} = 0 \end{aligned} \right.$ <p>(独立变数为 c_1, c_2)</p>
$A_x S_y \left\{ \begin{aligned} c_1 = -c_4 = -c_5 = c_8 \\ c_2 = -c_3 = -c_6 = c_7 \\ c_9 = -c_{10} \end{aligned} \right.$ <p>(独立变数为 c_1, c_2, c_9)</p>	$A_x A_y \left\{ \begin{aligned} c_1 = -c_4 = c_5 = -c_8 \\ c_2 = -c_3 = c_6 = -c_7 \\ c_9 = -c_{10} = 0 \end{aligned} \right.$ <p>(独立变数为 c_1, c_2)</p>

(2-55)

由于我们知道,能级和波函数一定分属于某种对称性,因此我们就得出属于 $S_x S_y$, $A_x S_y$ 的波函数各有三个,属于 $S_x A_y$, $A_x A_y$ 的波函数各有两个,总共正好是十个,所以原来是 10×10 的久期方程,现在就简化成两个 3×3 , 两个 2×2 的子久期方程,求解就非常容易. 例如,对于 $S_x S_y$, 把(2-55)式的关系代入原来的线性齐次代数方程组,就只得到三个线性无关的方程为

$$\left. \begin{aligned} \omega c_1 + c_2 + c_3 &= 0 \\ c_1 + (\omega + 1)c_2 &= 0 \\ 2c_1 + (\omega + 1)c_3 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-56)$$

要使 c_1, c_2, c_3 有不完全为零的解,系数做成的行列式必须为零,即

$$\begin{vmatrix} \omega & 1 & 1 \\ 1 & \omega + 1 & 0 \\ 2 & 0 & \omega + 1 \end{vmatrix} = 0$$

亦即

$$\begin{aligned} (\omega + 1)(\omega^2 + \omega - 3) &= 0 \\ \omega = -1 \quad \omega &= \frac{-1 \pm \sqrt{13}}{2} = \begin{cases} -2.3028 \\ +1.3028 \end{cases} \end{aligned} \quad (2-57)$$

或

$$E = \alpha + \beta \quad E = \alpha + 2.3028\beta \quad E = \alpha - 1.3028\beta$$

将这些 ω 值代入(2-56)式,并利用归一化条件 $4(c_1^2 + c_2^2) + 2c_3^2 = 1$, 即可解出 c_1, c_2, c_3 , 从而得到相应的波函数.

同理可以求得分属于其它对称性的 E_i 和 ψ_i , 全部结果见表 2-3.

从表 2-3 中可以看出它有三个极为重要的性质:

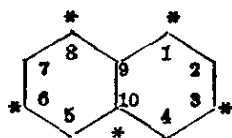
(1) 能级具有“对偶性质”(pairing property). 即如果它有一个能级是 $\omega = \omega_k$, 则它必存在能级 $\omega = -\omega_k$. 它们互为映射. 映射面是 $\omega = 0$. 例如, ω_1 和 ω_{10} 就称为互为对偶的能级.

(2) 对于互为对偶的能级,其相应的 HMO (ψ_k 和 ψ_{-k}) 的原子轨道线性组合系数的绝对值一定相同, 并且其系数的符号可以用对称性迅速加以确定.

表 2-3 萘分子的能级和 HMO

对称性	E_i	$\psi_i(\text{HMO})$
$S_x S_y$	$E_1 = \alpha + 2.3028\beta$	$\psi_1 = 0.3005(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) + 0.2307(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) + 0.4614(\phi_9 + \phi_{10})$
$S_x A_y$	$E_2 = \alpha + 1.6180\beta$	$\psi_2 = 0.2628(+\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) + 0.4253(+\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$
$A_x S_y$	$E_3 = \alpha + 1.3028\beta$	$\psi_3 = 0.3996(+\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8) + 0.1735(+\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7) + 0.3470(+\phi_9 - \phi_{10})$
$S_x S_y$	$E_4 = \alpha + \beta$	$\psi_4 = 0.4083(+\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) - 0.4083(+\phi_9 + \phi_{10})$
$A_x A_y$	$E_5 = \alpha + 0.6180\beta$	$\psi_5 = 0.4253(+\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + 0.2628(+\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$
$S_x A_y$	$E_6 = \alpha - 0.6180\beta$	$\psi_6 = 0.4253(+\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) + 0.2628(-\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$
$A_x S_y$	$E_7 = \alpha - \beta$	$\psi_7 = 0.4083(+\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8) + 0.4083(+\phi_9 - \phi_{10})$
$S_x S_y$	$E_8 = \alpha - 1.3028\beta$	$\psi_8 = 0.3996(+\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) + 0.1735(-\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 - \phi_7) + 0.3470(-\phi_9 - \phi_{10})$
$A_x A_y$	$E_9 = \alpha - 1.6180\beta$	$\psi_9 = 0.2628(+\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + 0.4253(-\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 + \phi_7)$
$A_x S_y$	$E_{10} = \alpha - 2.3028\beta$	$\psi_{10} = 0.3005(+\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8) + 0.2307(-\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 - \phi_7) + 0.4614(-\phi_9 + \phi_{10})$

(3) 系数的符号还可以用一种更直观的打星号办法加以确定: 比较 ψ_1 与 ψ_{10} 即知, 我们可将萘分子的碳原子分成两类, 一类是符号相同的, 我们打一个“*”号, 另一类是符号相反的, 我们不打“*”号, 则它正好是每隔一个碳原子打一个“*”号, 可以验证这一规则也适用于其它轨道 (ψ_k, ψ_{-k}).



这种打“*”号的方法是很有用的。据此, 我们可以将共轭分子或自由基分成三类:

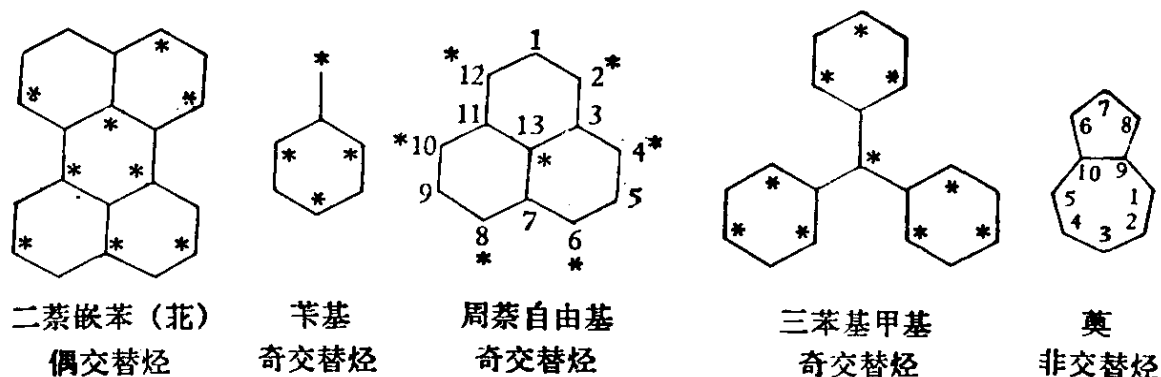
(甲) 能够打“*”号, 并且打“*”号和不打“*”号的碳原子数目相同, 我们称为偶交替烃 (even alternant hydrocarbons)。

(乙) 能够打“*”号, 但打“*”号碳原子数目大于不打“*”碳原子

数目(我们总把多的一种打上“*”号), 我们称为奇交替烃(odd alternant hydrocarbons), 例如苄基(benzyl radical).

(丙)不能够打“*”号的, 我们称为非交替烃(nonalternant hydrocarbons), 例如萸(azulene).

可以证明, 上述三个重要性质对于交替烃来说(包括偶、奇), 是普遍成立的.



由于奇交替烃的原子数是奇数, 故能级数也是奇数. 因此, 根据能级对偶性质就知必有一个能级是 $\omega=0$ (或 $E=\alpha$) 其相应的 HMO 记作 ψ_0 . ψ_0 称为非键轨道, 这个轨道极易求得, 不必具体解久期方程. 今以周萘自由基为例说明之.

首先, 我们知道, 对于 ψ_0 来说

$$c_{非*} = -c_{非*} = 0 \quad (2-58)$$

故立即知

$$c_1 = c_3 = c_5 = c_7 = c_9 = c_{11} = 0$$

其次, 在线性齐次方程组中有

$$\omega c_1 + c_2 + c_{12} = 0$$

由于 $c_1=0$, 故 $c_2 = -c_{12}$. 同理可知 $c_4 = -c_6$, $c_8 = -c_{10}$. 再根据

$$c_2 + \omega c_3 + c_4 + c_{13} = 0$$

由于 $c_3=0$, 即得

$$\left. \begin{aligned} c_2 + c_4 + c_{13} &= 0 \\ c_6 + c_8 + c_{13} &= 0 \\ c_{10} + c_{12} + c_{13} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-59)$$

将上三式相加, 并利用 $c_2 = -c_{12}$, $c_4 = -c_6$, $c_8 = -c_{10}$, 即得

及

$$c_{13} = 0$$

$$c_2 = -c_4 = c_6 = -c_8 = c_{10} = -c_{12}$$

因此最后利用归一化条件 $\sum_{i=1}^{13} c_i^2 = 1$, 得 $c_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}$

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2 - \phi_4 + \phi_6 - \phi_8 + \phi_{10} - \phi_{12}) \quad (2-60)$$

2-4 π 自由基超精细偶合常数的计算

1. 未成对电子云密度分布

由于 HMO 是正交归一化的, 故

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_k \sum_s \langle c_{ik} \phi_k | c_{is} \phi_s \rangle = \sum_k \sum_s c_{ik} c_{is} \langle \phi_k | \phi_s \rangle \\ &= \sum_k \sum_s c_{ik} c_{is} \delta_{ks} = \sum_k c_{ik}^2 \end{aligned} \quad (2-61)$$

由此可知, c_{ik}^2 的物理意义是, 属于 ψ_i 分子轨道上的电子在第 k 个碳原子处出现的几率密度或电子云密度. 在 ESR 中, 我们只要考虑未成对电子所处的分子轨道, 称为“前线轨道”(frontier orbital). 原因是其它成键轨道都已按 Pauli 原理填入自旋相反的两个电子, 对 ESR 没有贡献. 前线轨道的电子云密度分布称为“前线 π 电子云密度”(frontier π -electron density).

对于偶交替烃, 前线轨道是 $\omega=0$ 附近的一对 HMO, 如萘负离子的前线轨道是 ψ_6 , 萘正离子的前线轨道是 ψ_5 (表 2-3).

$$\psi_5 = 0.4253(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + 0.2628(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

$$\psi_6 = 0.4253(\phi_1 + \phi_5 - \phi_6 - \phi_8) + 0.2628(-\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$$

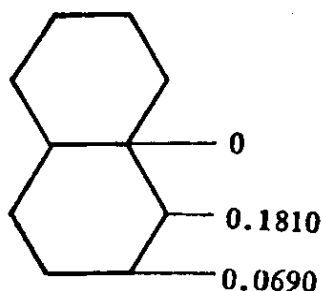


图 2-21 萘的前线
电子云密度

对于萘负离子, c_{61}^2 是未成对电子在第 1 个碳原子上出现的几率, 其值为

$$c_{61}^2 = (0.4253)^2 = 0.181$$

同理, 未成对电子在第 2 个碳原子上出现的几率为

$$c_{62}^2 = (0.2628)^2 = 0.069$$

$$c_{69}^2 = (0)^2 = 0$$

将这结果表示在图上即得未成对电子云密度分布图(如图 2-21)。

在得到了 HMO 的前线电子云密度 ρ_i 后, 我们就可根据 McConnell 公式从理论上计算超精细偶合常数 a_i 了。以萘负离子为例, 实验得到的 a_α 和 a_β 是 4.95 高斯和 1.87 高斯, 因此

$$\frac{a_\alpha}{a_\beta} = \frac{4.95}{1.87} = 2.67$$

而从 HMO 理论得到的

$$\frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} = \frac{0.1810}{0.0691} = 2.62$$

二者的确符合得很好, 说明 McConnell 理论确实抓住了事物的主要矛盾, 因而较好的反映了客观规律。

2. 全对称结构自由基的 Q 值

由于 HMO 理论是一个粗糙的理论, 由它得出的 ρ_i 值只能近似的反映客观真实。因此为了考验 McConnell 公式的可靠程度, 需要避免用 HMO 近似。表 2-4 中的分子具有完全的结构对称性, 它们的 ρ_i 可以直接从对称性得到, 不依赖于任何近似, 这就消除了 ρ_i 的不可靠性。因此如果 McConnell 是严格准确的, Q 值必须是常数。

从表 2-4 中可知, Q 值实际上并不恒定, 反映出 McConnell 公式的不完善性。但是, 两个中性自由基 C_5H_5 和 C_7H_7 之间, 或两个负离子基 $C_6H_6^-$ 和 $C_8H_8^-$ 之间, Q 值基本上是恒定的, 说明离子基上的过剩电荷对 Q 值有影响, Colpa-Bolton 就是在这基础上修

表 2-4 全对称自由基的 Q 值

自 由 基	温 度 (K)	a (高斯)	Q 值 (负号)
C_5H_5	~200	6.00	30.0
$C_6H_6^-$	173	3.75	22.5
$C_6H_6^+$	298	4.28	25.7
C_7H_7	298	3.95	27.7
$C_8H_8^-$	~298	3.21	25.7

正了 McConnell 公式^[18]。虽然如此, 经过了大量实验事实的考验, 现在已经证明, McConnell 公式仍然是一个十分有用的公式。

3. 偶交替烃的 a 值

对于偶交替烃, McConnell 公式配合 HMO 理论取得了很大的成功。

(1) 由于正负离子的前线轨道是在 $\omega=0$ 上下的一对轨道, 对偶原理¹⁾告诉我们, 它们的线性组合系数至多差一个符号。因此

$$\rho_i^+ = \rho_i^- \quad (2-62)$$

这就立即得出结论: 正负离子的 ESR 谱应当完全相同, 实验表明二者确实是十分相似的, 只是 Q 值有所不同, 原因是过剩电荷的影响。

(2) 我们看一下 ESR 谱的总宽度。由于

$$H = H_0 - \sum_i a_i M_{Ii}$$

它的最远二线是

$$H_{\text{最大}} = H_0 + \frac{1}{2} \sum_i a_i \quad \text{和} \quad H_{\text{最小}} = H_0 - \frac{1}{2} \sum_i a_i$$

即

$$|H_{\text{最大}} - H_{\text{最小}}| = \sum_i a_i \quad (2-63)$$

另一方面

$$\sum_i a_i \doteq \sum_i Q \rho_i = Q \sum_i \rho_i = Q \quad (2-64)$$

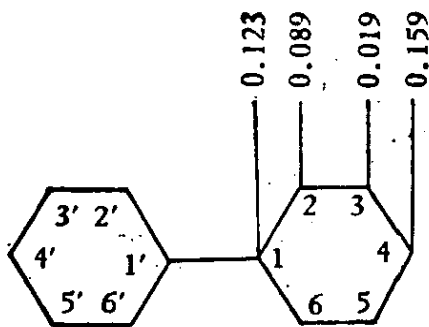


图 2-22 联苯的 HMO
前线电子云密度

所以, Q 就代表 ESR 谱的总宽度。早期工作就表明: 大量芳烃负离子基的总宽度都在 28 高斯到 30 高斯左右, 只有联苯负离子基的总宽特别小, 它只有 21 高斯。原因是它的 1, 1' 位置上没有质子, 故总宽应为

$$28(1 - 2 \times 0.123) = 21 \text{ 高斯}$$

和实验符合

1) 对偶原理不仅在 HMO 理论成立, 在更好的分子轨道理论中也成立。

表 2-5 一些偶交替烃的 ESR 谱

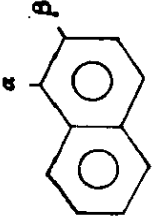
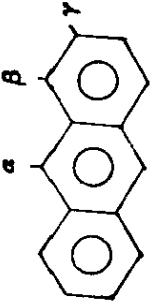
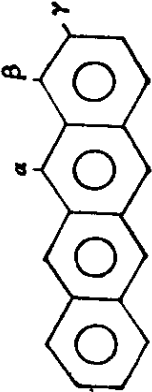
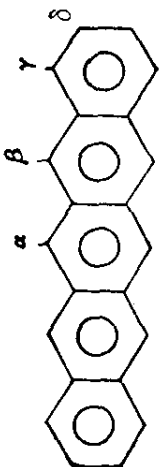
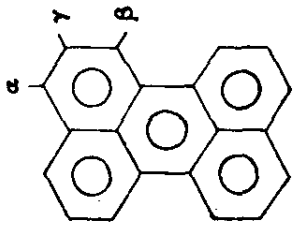
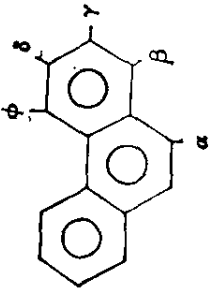
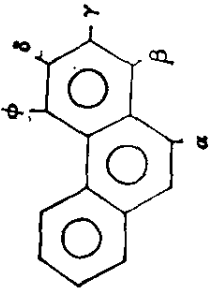
化合物	离子	位置	HMO 自旋密度	A_i 实验值	McConnell $Q A_i$	Colpa-Bolton $31.2\rho \pm 17\rho^2$	Bolton $27\rho \pm 12\rho^2$	
	负	α	0.1810	4.95	4.95*	5.09	4.494	
		β	0.0691	1.87	27.2 1.88	2.08	1.809	
	负	α	0.1934	5.41(5.34)	5.41*	5.40	4.775	
		β	0.0967	2.76(2.74)	28.0 2.70	2.86	2.499	
		γ	0.0483	1.53(1.51)	1.36	1.46	0.894	
	正	α			6.65(6.53)	6.65*	6.67	5.669
		β	同上		3.12(3.06)	34.4 3.30	3.18	2.723
		γ			1.40(1.38)	1.66	1.54	0.920
	负	α	0.1473	4.25(4.23)	4.25*	4.23		
		β	0.0563	1.55(1.54)	28.8 1.62	1.70		
		γ	0.0336	1.15(1.16)	0.97	1.03		
	正	α			5.17(5.05)	5.17*	4.97	
		β	同上		1.72(1.69)	35.2 1.98	1.81	
		γ			1.06(1.03)	1.18	1.07	

表2-5(续)

化合物	离子	位置	HMO 自旋密度	A_i 实验值	McConnell $Q A_i$	Colpa Bolton $31.2\rho \pm 17\rho^2$	Bolton $27\rho \pm 12\rho^2$
	负	α	0.1412	4.27(4.26)	4.27*	4.07	
		β	0.1059	3.01(3.03)	3.18	3.11	
		γ	0.0353	0.88(0.92)	30.0	1.10	
		δ	0.0253	0.88(0.87)	0.76	0.78	
	负	α	0.1078	3.53	3.53*	3.17	
		β	0.0833	3.08	32.8	2.48	
		γ	0.0130	0.46	0.43	0.40	
	正	α	同上	4.10	4.10*	3.56	
		β		3.10	38.0	2.72	
		γ		0.46	1.75	0.41	
	负	α	0.1723	4.43	4.43*	4.87	
		β	0.1157	3.71	3.00	3.38	
		γ	0.0018	0.43	25.8	0.06	
		δ	0.0991	2.88	2.55	2.92	
		ϕ	0.0541	0.63	1.40	1.64	

1) 这里用 McConnell 公式考验时, 用一个质子的实验分裂值作依据(打“*”)来推出 Q 值, 然后用这个 Q 值来求其它位置上质子的分裂值。可以看出符合得很好。 Q 值虽不恒定, 但负离子间大都在 26-30 高斯左右, 而正离子在 34-38G 间, 再次说明过剩电荷的影响。

2) Colpa 和 Bolton 的数据虽然较符合但用 $27\rho \pm 12\rho^2$ 就都偏低说明此理论也需进一步发展。

3) 括号中值选自 Wertz Bolton 书。

(3) 大量多环偶交替烃自由基的结果见表 2-5, 足以说明 McConnell 理论的确很好的反映了客观实际。

4. 苯及其衍生物的 ESR 谱

为了进一步说明 McConnell 理论在偶交替烃上的成功。这两段再举一些重要实例。

用金属钾在 -100°C 还原苯可得强度为 1, 6, 15, 20, 15, 6, 1 的七条线, Q 为 22.5 高斯, 说明六个质子是等性的。从对称性角度看这是理所当然的。那么 HMO 理论是否也能解释它呢? 图 2-20 表明: 它的前线轨道是简并的, 能级为 $\alpha - \beta$

$$\psi_A \equiv \psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6) \quad A_x A_y$$

$$\psi_S \equiv \psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6) \quad S_x S_y$$

所以, 未成对电子可以处在 ψ_5 轨道, 也可以处在 ψ_4 轨道, 二者几率相同。由于“S”态和“A”态之间存在快速交换, 平均的电子云密度应是

$$\rho_1 = \frac{1}{2} \left(0 + \frac{4}{12} \right) = \frac{1}{6}$$

$$\rho_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{12} \right) = \frac{1}{6}$$

和对称性的考虑一致。这种快速交换导致谱线的增宽。因此, 苯、晕苯 (coronene)、环辛四烯 (cyclooctatetraene) 的线宽都比较宽。

有趣的是, 加入取代基后, ψ_A 和 ψ_S 的简并性就被解除。如对二乙基苯得到 1, 4, 6, 4, 1 五条线, $a = 5.29$ 高斯, 说明未成对电子处在 ψ_A 上。用 McConnell 公式

$$a = 22.5 \times \frac{1}{4} = 5.6 \text{ 高斯}$$

和实验值符合。由于 1, 4 位置上 $\rho = 0$, 所以看不到 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 基团上氢原子核的分裂。对二甲苯的未成对电子也在 ψ_A 上。

特别有趣的是 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{D})^{-[19]}$ 。虽然将苯的一个 H 代成 D 后,

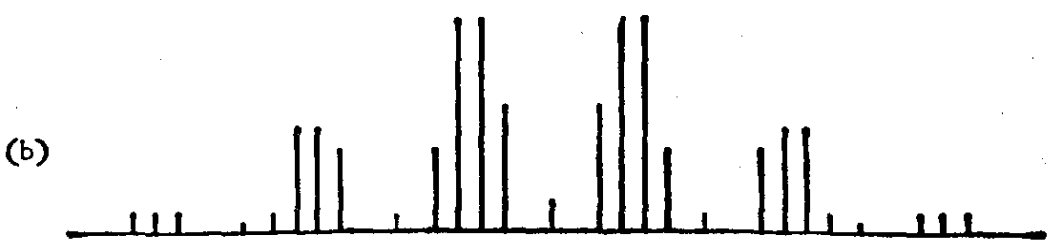
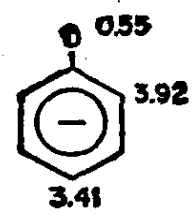
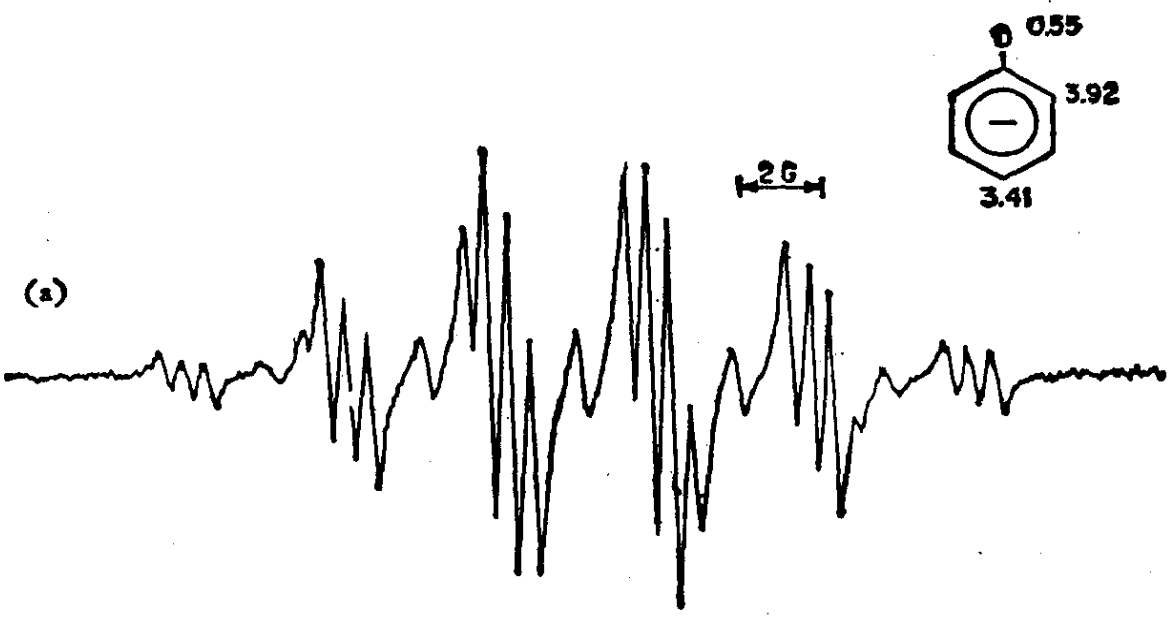
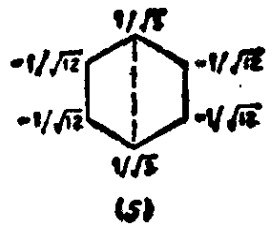
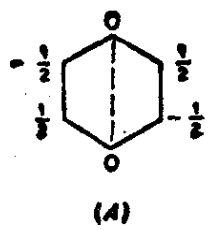
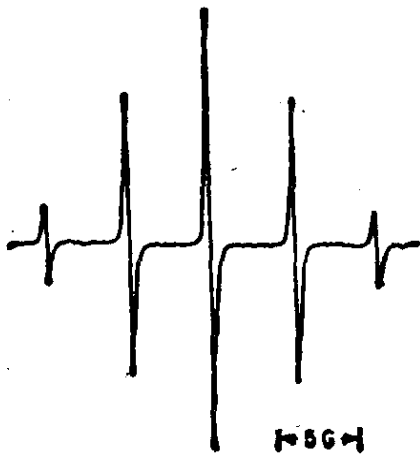


图 2-23 1-d 苯负离子基 (C_6H_5D)⁻ 的 ESR 谱

由此图可见, 氘代后谱线发生很大改变的原因是: 现在 45% 是 ψ_S 55% 是 ψ_A , 上图是苯负离子基的结果以资比较

$E_{4,5}$ 能级的简并度也得到解除,但由于 H 和 D 的化学性质非常接近,可以想象:解除简并后的能级仍应十分接近.因此未成对电子并不是都占据在 ψ_A 轨道而是两个轨道都占据,只不过是 ψ_A 的要比 ψ_S 的多一些.

设有 $x(\%)$ 的未成对电子占据在 ψ_S 轨道, $1-x$ 占据 ψ_A 轨道,则从实验得到的 $a_4=3.41$ 高斯可知

$$22.5\left(x \times \frac{1}{3} + (1-x) \times 0\right) = 3.41$$

解出 $x=45\%$. 利用这个 x , 我们计算 a_2 , 得

$$22.5\left(0.45 \times \frac{1}{12} + 0.55 \times \frac{1}{4}\right) = 3.97$$

和实验值 3.92 高斯十分符合,根据 $x=0.45$ 可以估计出 E_A 应比 E_S 低多少.

图 2-24 列出了一些苯衍生物的 ESR 结果^[20], 由图可知:

(1) 对于单代或 1,4 双代烷基苯, 未成对电子主要应在 ψ_A 上, 因为烷基是“给电子基团”. ψ_A 在 1,4 位置上的未成对电子密度为零, 它和烷基的排斥能较小, 系统稳定.

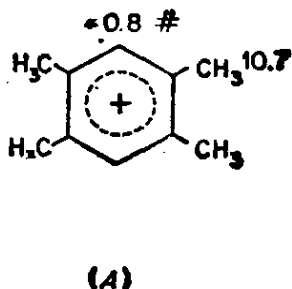
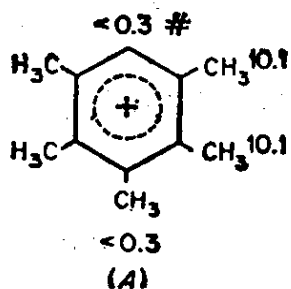
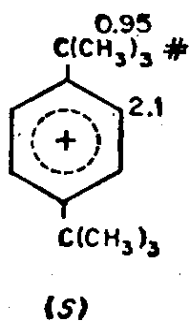
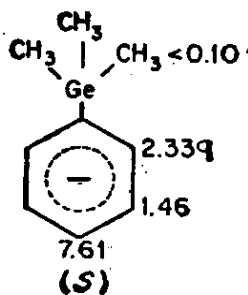
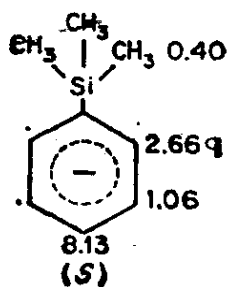
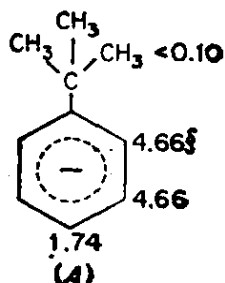
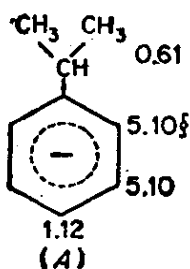
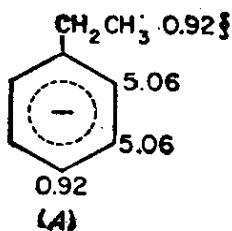
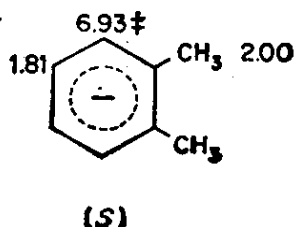
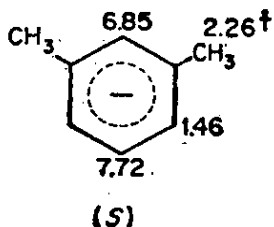
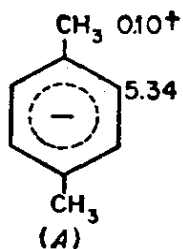
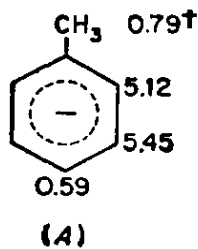
(2) 可以从对位的 a 值估计出 ψ_A 的百分比, 从而知烷基释放电子能力的强弱是



相应的 ψ_A 含量约为 92%, 88%, 85%, 77%. 并且对位分裂值的增加必导致邻、间两位分裂值的减少.

(3) “邻”和“间”二甲苯结果表明, 未成对电子应主要在 ψ_S 上, 因为对于 ψ_S , 排斥能为 $\frac{1}{12} + \frac{1}{12} = \frac{1}{6}$, 而对于 ψ_A 是 $0 + \frac{1}{4} = \frac{1}{4}$ 故 ψ_S 较稳定.

(4) 对于含 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 及 $-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ 基团的衍生物, ESR 结果显示它应在 ψ_S . 说明这两个基团具有吸电子性格, 原因是 Si 或 Ge 的 d_{rs} 轨道能和 π 轨道重叠, 结果 π 电子就部分流入这些基团中去.



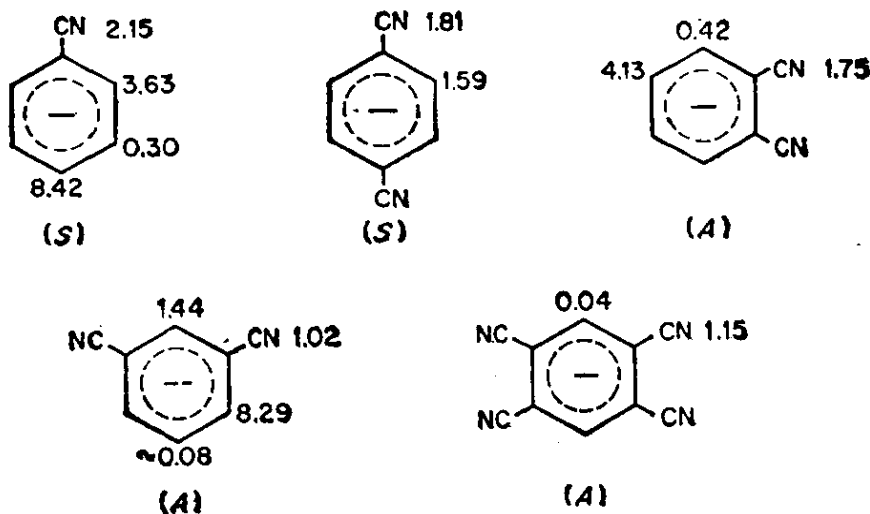


图 2-24 苯衍生物的 ESR

图中“*A*”表示未成对电子处在 $A_x A_y$ 轨道上，“*S*”表示处在 $S_x S_y$ 轨道上

(5) $-\text{CN}$ 是熟知的吸电子基团, 所以它正好和烷基衍生物的结果相反.

5. 偶交替杂环烃的 ESR 谱

对于偶交替杂环烃, 理论也取得了很大的成功. 例如吡嗪, 它

$$\begin{vmatrix} \omega + \delta_N & 1 + \epsilon & 0 & 0 & 0 & 1 + \epsilon \\ 1 + \epsilon & \omega + \delta'_C & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \omega + \delta'_C & 1 + \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \epsilon & \omega + \delta_N & 1 + \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 + \epsilon & \omega + \delta'_C & 1 \\ 1 + \epsilon & 0 & 0 & 0 & 1 & \omega + \delta'_C \end{vmatrix} = 0 \quad (2-65)$$

的久期行列式是(2-65)式. 这里

$$\alpha_N = \langle \phi_N | \hat{\mathcal{H}} | \phi_N \rangle \quad \alpha_C = \langle \phi_C | \hat{\mathcal{H}} | \phi_C \rangle$$

我们令 $\alpha_N = \alpha_C + \delta_N \beta$. 此外由于存在诱导效应, 故

$$\beta_{\text{NC}} = \langle \phi_N | \hat{\mathcal{H}} | \phi_C \rangle$$

亦和 $\beta_{\text{CC}} = \langle \phi'_C | \hat{\mathcal{H}} | \phi_C \rangle$ 不同. 可令 $\beta_{\text{NC}} = (1 + \epsilon) \beta_{\text{CC}}$. 而且诱导效应也影响到和氮原子相邻碳原子的库仑积分 $\alpha'_C = \langle \phi'_C | \hat{\mathcal{H}} | \phi'_C \rangle$, 可令 $\alpha'_C = \alpha_C + \delta'_C \beta$. 这就得到(2-65)式.

现在的问题是如何确定参数 δ_N , δ'_C 和 ϵ . 显然参数愈多, 不

确定性就愈大, Carrington 等从分析实验数据得出, 用下列数据就可较满意的解释 ESR 谱:

$$\delta_N = 0.75 \quad \delta'_C = 0 \quad \epsilon = 0 \quad (2-66)$$

因此, 吡嗪的久期行列式为

$$\begin{vmatrix} \omega + \delta_N & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & \omega & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \omega & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \omega + \delta_N & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \omega & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \omega \end{vmatrix} = 0 \quad (2-67)$$

利用对称性简化法, 容易求出其能级和 HMO. 现在它的前线轨道

是 $\omega = +0.545(S_x S_y)$.

$$\psi_4 = 0.523(\phi_1 + \phi_4)$$

$$+ 0.338(\phi_2 + \phi_3 + \phi_5 + \phi_6)$$

故

$$\rho_1 = 0.272 \quad \rho_2 = 0.114$$

表 (2-6) 中列出了一些含氮杂环化合物的 a_i 值. 可以看出 HMO 理论仍能较好的反映客观事实.

以上所讲多数是氢的分裂. HMO

对偶原理也还可以从蒽正、负离子基的 ^{13}C 分裂值中得到证明. 虽然下文会谈 ^{13}C 的分裂值和未成对电子密度并不是简单的线性关系, 但正、负离子仍应相似. 实验也证实了这一点(表 2-7).

6. 奇交替烃和非交替烃的 a_i 值

HMO 理论虽然在偶交替烃中取得了成功, 但毕竟是粗糙的理论. 在奇交替烃上, 它的缺点就暴露出来了. 奇交替烃离子基的前线轨道是非键轨道 ψ_0 , HMO 理论得出: 它在非 * 号位置上不应有超精细分裂. 然而苣基非 * 号位置的质子有 1.75 高斯的分裂. 周蔡自由基的 a_2 也有 1.833 高斯的分裂, 并且它的总宽有 43.1 高

表 2-6 含氮杂环化合物的 a_i 值

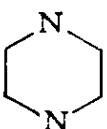
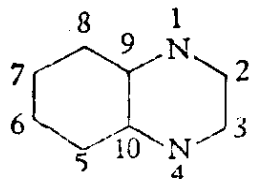
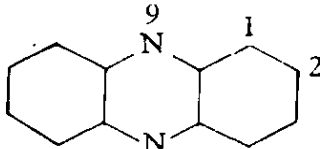
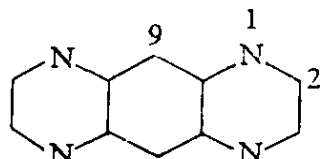
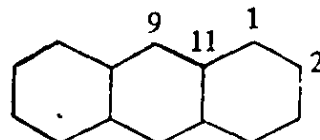
化 合 物	位置	实验分裂 A_i (G)	HMO 电子云密度	Q	A_i 计算值
	N	7.22	0.272	26.6	7.22*
	C	2.66	0.114		3.01
	1	5.64	0.218	26.0	5.64*
	2	3.32	0.128		3.31
	5	2.32	0.085		2.20
	6	1.00	0.085		2.20
	9	5.14	0.209	24.7	5.14
	1	1.93	0.059		1.46
	2	1.61	0.048		1.18
	9	3.96	0.118		
	1	2.41	0.105		
	2	2.73	0.086		

表 2-7 葱正、负离子基的 ^{13}C 分裂值

	位 置	$A_+^{(0)}$ (高斯)	$A_-^{(0)}$ (高斯)
	9	8.48	8.76
	11	-4.50	-4.59
	1	—	3.57
	2	± 0.37	-0.25

斯，大大超过 30 高斯。 这些都不是简单 HMO 理论所能说明的，必须考虑“电子相关” (electron correlation) 才能说明。下文将述及。

2-5 共轭体系产生超精细分裂的机理

1. 共轭分子产生超精细分裂的原因

虽然 McConnell 公式指出：平面共轭自由基上的质子超精细

分裂应正比于质子所连的碳原子上的未成对 π 电子密度。即 $a_i = Q\rho_i$ 。但这些质子为什么会引起超精细分裂的原因仍有待探讨。因为，对溶液自由基来说，质子的超精细分裂只能是各向同性的费米接触超精细相互作用引起的，这只有当质子上存在有净的未成对电子密度时才会产生。然而，在 π 自由基中，未成对电子是处在 π 分子轨道上，它是由每个碳原子上的 $2p_z$ 原子轨道线性组合而成的。而每个 $2p_z$ 原子轨道在碳原子上有一个节点，这些节点就处在分子骨架所构成的平面上。另一方面，C—H 键是碳原子上的一个 sp^2 杂化轨道，质子 H 就在分子骨架平面上，因此就产生一个问题，即质子上不应当引起超精细分裂，原因是质子上不可能有未成对电子密度，这显然和实验事实发生矛盾！

要解释这个矛盾，我们必须重新考察未成对电子密度的概念。以前我们假设：当共轭分子得到一个电子变成阴离子基时，分子中其它电子没有受到影响。因此电子自旋密度正好等于未成对电子密度。事实上这是不对的！当共轭分子上得到一个电子后，分子中其它电子事实上就要受到影响，分子中原来已成对的电子某些地方就会稍具“不成对性”。原因是电子间实际上存在着电子相关。这样，自旋密度并不正好等于未成对电子密度。这就是为什么迄今为止，在 HMO 近似中总是小心地采用“未成对电子密度”这个词。因为正确地说，各向同性超精细分裂应当是核上净的未成对自旋密度引起的，二者需区分清楚。

我们需要给自旋密度下一个定义

$$\rho_i = P_i(\alpha) - P_i(\beta) \quad (2-68)$$

式中 ρ_i 是分子中区域 i 上的自旋密度。 $P_i(\alpha)$, $P_i(\beta)$ 是具有 α 自旋、 β 自旋的电子在区域 i 上的总几率密度。把所有具有 α 自旋的电子在区域 i 上的几率密度加起来就得到 $P_i(\alpha)$ ，即

$$P_i(\alpha) = \sum P_{i,k}(\alpha) \quad (2-69)$$

此式中，对具有 α 自旋的所有电子求和， $P_{i,k}(\alpha)$ 是第 k 个具有 α 自旋的电子在区域 i 上的几率密度。

为清楚起见，让我们具体考虑共轭分子的一段 C—H 碎片，如

果在碳原子的 $2p_z$ 轨道上放入一个自旋为 α 的电子, C—H 键上两个原来已成对的电子会受到什么影响呢? 我们知道, $2p_z$ 是垂直于 C—H 键的, C—H 键是由 $2s$, $2p_x$, $2p_y$ 组成的 sp^2 杂化轨道. 当 $2p_z$ 中没有电子时, 图 2-26 中两种电子组态(a)和(b)是等几率的. 所以在质子上净的自旋密度为零. 但是, 当 $2p_z$ 轨道中放入一个自旋为 α 的电子后, 电子组态(a)和(b)就不再是等几率的. Hund 规则告诉我们, 在同一碳原子上, 如果两个电子分别处在两个不同的轨道上, 这两个电子自旋应尽可能平行! 所以, 对基态来说, 组态(a)的几率应比组态(b)大.

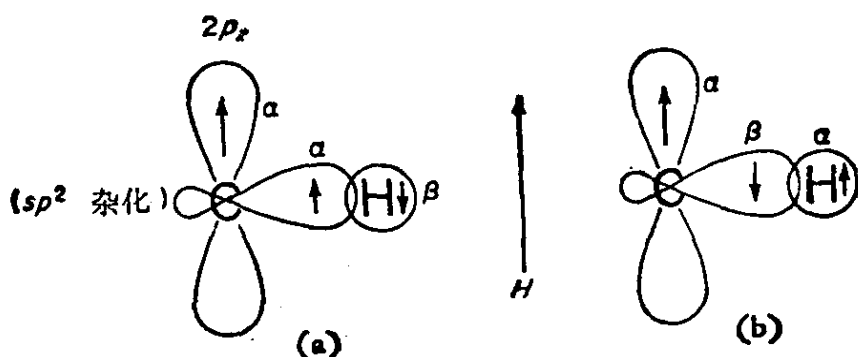


图 2-26 C—H 碎片中电子自旋的可能组态

组态(a)质子上的电子自旋是负的, 组态(b)质子上的电子自旋是正的. 由于组态(a)多于组态(b), β 自旋就多于 α 自旋, 因此在质子上净的自旋密度是“负自旋密度”(negative spin density). 负的自旋密度引起负的质子超精细分裂, 分裂值为 Q , 所以 Q 的符号也应当是负的. 值得注意: 在质子上出现负自旋密度, 在碳原子上就出现正自旋密度, 这个效应称为“自旋极化效应”(spin polarization effect).

在实际情况下, 共轭分子中某一碳原子上未成对电子密度是 ρ_i , ($\rho_i < 1$). 因此 a_i 应等于 $Q\rho_i$, 这就是 McConnell 公式.

2. 超精细分裂常数的符号

我们已从自旋极化效应论证了 Q 的符号应当是负的. 因为当碳原子的 $2p_z$ 轨道上具有正的电子自旋密度时, 质子处的自旋

密度应当是负的。负自旋密度引起负的超精细分裂。

那么，能否用实验来证明它呢？实验上可以有几种办法，这里介绍一种质子共振法（ $^1\text{H-NMR}$ ），这是证明它的最好方法。在下一章中我们还要介绍一种间接证明的办法。

这个方法涉及到测定顺磁分子的质子共振线位移。要观察这种现象，样品有一定要求，即 NMR 线宽必须非常狭，且质子超精细分裂必须小于 6 高斯。因为，当体系中存在电子自旋时，质子自旋弛豫会增宽 NMR 谱线，增宽程度正比于质子超精细分裂的平方。只有当它小于 6 高斯时，才可能在室温看到溶液自由基的顺磁化学位移。

图 2-27^[21] 是室温中看到的联苯负离子基谱。和逆磁分子的化学位移相比，它的化学位移是很大的，原因是超精细相互作用在核上产生强的局部磁场。

如果 a_i 是正的，顺磁化学位移应当是负的（移向低场），化学位移的大小为

$$\Delta H = H_i - H' = -\frac{a_i}{2} \frac{|\gamma_e|}{\gamma_p} \frac{g\beta H'}{2kT} \quad (2-70)$$

式中 H' 是未位移时的质子共振磁场， H_i 是已产生顺磁化学位移

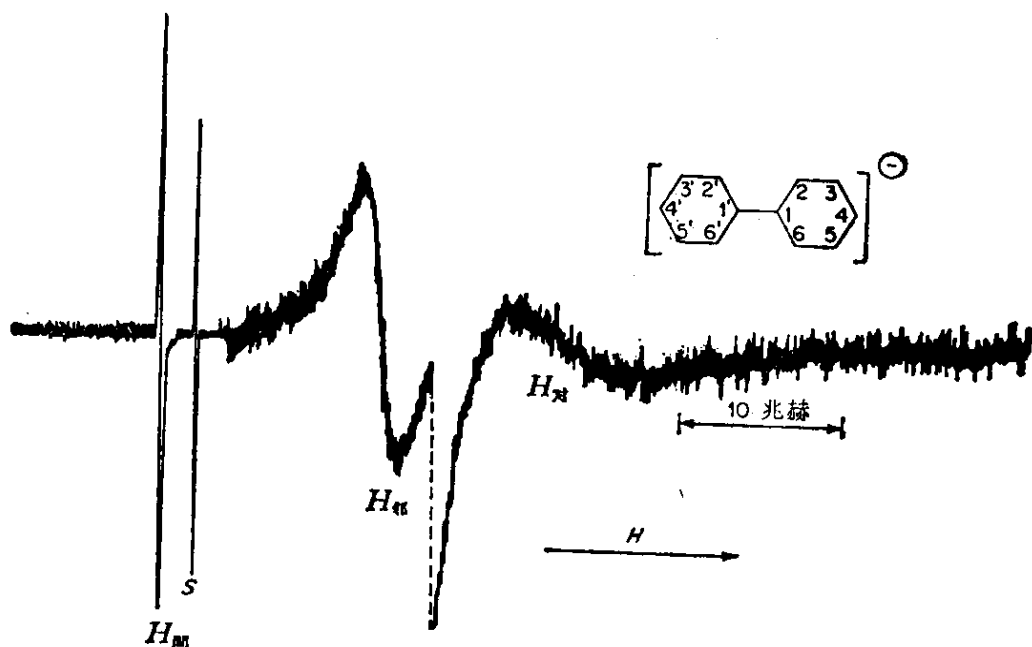


图 2-27 联苯负离子基的 60 兆赫室温时 NMR 谱

后的质子共振磁场。

现在我们推导(2-70)式,从一级近似的自旋哈密顿算符出发

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= g\beta H \hat{S}_z + a \hat{S}_z \hat{I}_z - g_n \beta_n H \hat{I}_z \\ &= g\beta H \hat{S}_z - g_n \beta_n \left\{ H - \frac{a \hat{S}_z}{g_n \beta_n} \right\} \hat{I}_z\end{aligned}\quad (2-71)$$

从(2-71)式可以看出,超精细相互作用形式上就象正常的化学位移,只是位移值很大,我们称为“接触位移”(contact shift)。接触位移决定于电子的自旋状态。对于 $M_s = -\frac{1}{2}$

$$\mathcal{H} = -g_n \beta_n \left(H + \frac{a}{2g_n \beta_n} \right) \hat{I}_z - \frac{1}{2} g\beta H \quad (2-72)$$

核磁共振的跃迁选律是 $\Delta M_s = 0$, $\Delta M_I = 1$, 因此

$$\Delta E_1 = g_n \beta_n \left(H + \frac{a}{2g_n \beta_n} \right) \quad (2-73)$$

同理,对于 $M_s = +\frac{1}{2}$

$$\Delta E_2 = g_n \beta_n \left(H - \frac{a}{2g_n \beta_n} \right) \quad (2-74)$$

由于电子自旋弛豫时间是非常短的,因此观察到的核磁谱并不是两条线,而是一条在平均频率处的谱线。权平均的结果是

$$\begin{aligned}h\bar{\nu} &= (\Delta E_1) \frac{N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} + (\Delta E_2) \frac{N_\alpha}{N_\alpha + N_\beta} \\ &= g_n \beta_n H + \frac{a}{2} \frac{N_\beta - N_\alpha}{N_\beta + N_\alpha}\end{aligned}\quad (2-75)$$

其中 N_β , N_α 为电子自旋状态 β , α 的电子数。设 N_β 与 N_α 服从 Boltzmann 分布,并且温度足够高 $g\beta H/kT \ll 1$, 则

$$\begin{aligned}N_\alpha &\simeq \frac{N}{2} \left(1 - \frac{g\beta H}{2kT} \right), \quad N_\beta \simeq \frac{N}{2} \left(1 + \frac{g\beta H}{2kT} \right) \\ \frac{N_\beta - N_\alpha}{N_\beta + N_\alpha} &\simeq \frac{g\beta H}{2kT}\end{aligned}\quad (2-76)$$

所以,将(2-76)式代入(2-75)式,即得

$$\begin{aligned}h\bar{\nu} &= g_n \beta_n H + \frac{a}{2} \frac{g\beta H}{2kT} \equiv g_n \beta_n \left(H + \frac{g\beta H}{g_n \beta_n 4kT} a \right) \\ &\equiv g_n \beta_n (H + \delta)\end{aligned}\quad (2-77)$$

其中

$$\delta = \frac{g\beta H}{g_n\beta_n 4kT} \alpha = \frac{|\gamma_e|}{\gamma_N} \frac{H}{4kT} \alpha \quad (2-78)$$

这里, α 的单位是尔格, 如果把 α 的单位用高斯表示, 则

$$\delta = \frac{|\gamma_e|}{\gamma_N} \frac{g\beta H}{4kT} \alpha \quad (2-79)$$

现在, 我们得到了实现 NMR 的共振条件(2-77)式. 当 $\delta=0$ 时, 共振磁场应为 $H=H'$. 即 $h\nu = g_n\beta_n H'$. 当 $\delta \neq 0$ 时, 共振磁场应为

$$H = H_i \quad \text{即} \quad h\nu = g_n\beta_n (H_i + \delta)$$

因此

$$H_i - H' = -\frac{\alpha}{2} \frac{|\gamma_e|}{\gamma_N} \frac{g\beta H'}{2kT} \quad (2-70)$$

这就证明了(2-70)式. 因此若 $\alpha > 0$, 谱线应移向低场. 反之若 $\alpha < 0$, 它移向高场.

联苯负离子基的 $H_{\text{邻}}$ 和 $H_{\text{对}}$ 移向高场, 说明邻位和对位上质子的超精细偶合常数 $a_{\text{邻}}$, $a_{\text{对}}$ 是负的. 由于 Q 是负的, 因此邻位和对位上碳原子上的未成对电子密度应当是正的. 但 $H_{\text{间}}$ 移向低场说明间位碳原子上应具负自旋密度.

3. 负自旋密度

根据上两段讨论可知, McConnell 公式仍是正确的, 只是应当把 ρ_i 看成是第 i 个碳原子上的 π 电子自旋密度而不是 π 电子密度. 如果所有 π 自旋密度都是正的, 它就等于 π 电子密度. 但我们已说明, 有时碳原子上的 π 自旋密度可以是负的, 两者就不同了.

按照归一化条件的要求, 自旋密度的代数和应等于 1. 所以如果分子中某些地方出现了负自旋密度, 其它地方必须更加变正才能保证代数和等于 1, 自旋密度绝对值的总和就大于 1. 由于波谱的总宽决定于超精细分裂的绝对值, 因此此时的谱线总宽度就会大于 Q . 周蔡自由基的总宽为 43.1 高斯原因就在于此.

HMO 理论之所以在偶交替烃中取得成功,原因就是它基本上都是正自旋密度¹⁾。而在奇交替烃中由于有负自旋密度,简单的 HMO 理论就不能应用,必须采用能概括电子相关效应的分子轨道理论。

那么,能否把简单的 HMO 理论改造一下使它也能反映出电子相关效应呢? 一些科学家在这方面作了努力,现在我们就介绍这些内容。

图 2-26 已经讲过,当 $2p_z$ 轨道中加上自旋为 α 的电子后,组态(a)的几率要大于组态(b),因此 α 自旋的电子较密集在碳原子端, β 自旋的电子较密集在氢原子端。也就是说,由于存在电子相关效应,现在这两种不同自旋的电子具有不同的空间分布。因此可以对这两种电子分别采用不同的空间轨道来描述。

现以烯丙基 (allyl radical) 为例,这是最简单的奇交替烃。烯丙基的 HMO 是

$$\left. \begin{aligned} E = \alpha - \sqrt{2}\beta & \quad \psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 \\ E = \alpha & \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3 \\ E = \alpha + \sqrt{2}\beta & \quad \psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 \end{aligned} \right\} \quad (2-80)$$

基态的电子组态波函数是

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{3!}} |\psi_1(1)\alpha(1), \psi_1(2)\beta(2), \psi_2(3)\alpha(3)| \quad (2-81)$$

这里忽略了 π 电子间的相互作用,事实上 ψ_2 中的 α 电子与 ψ_1 中的 α 电子排斥能要小一些(和它与 ψ_1 中的 β 电子相比)。也就是说,对于处在不同空间轨道中的电子,如果它们自旋平行,体系的能量应较低。这样本来 ψ_1 中的 α 和 β 电子能级是简并的,电子相关效应解除了它的简并度。因此,我们可以认为 ψ_1 中的 α 电子是处在 ψ_1' 轨道, ψ_1 中的 β 电子处在 ψ_1'' 轨道,其中

1) 苊中有负自旋密度。

$$\psi'_1 = \psi_1 + \epsilon\psi_3 = \frac{1}{2}(1+\epsilon)\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}(1-\epsilon)\phi_2 + \frac{1}{2}(1+\epsilon)\phi_3 \quad (2-82)$$

$$\psi''_1 = \psi_1 - \epsilon\psi_3 = \frac{1}{2}(1-\epsilon)\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}(1+\epsilon)\phi_2 + \frac{1}{2}(1-\epsilon)\phi_3 \quad (2-83)$$

ϕ_1, ϕ_3 前系数的增大表明电子非定域性程度增加, 所以具有 α 自旋的电子应在 ψ'_1 , 而 β 自旋电子应在 ψ''_1 .

现在我们可以用自旋密度的定义(2-68)式来计算自旋密度

$$\begin{aligned} \rho_1 &= |c'_{11}|^2 + |c_{21}|^2 - |c''_{11}|^2 = \rho_3 \\ &= \frac{1}{4}(1+\epsilon)^2 + \frac{1}{2} - \frac{1}{4}(1-\epsilon)^2 = \frac{1}{2} + \epsilon \end{aligned} \quad (2-84)$$

$$\begin{aligned} \rho_2 &= |c'_{12}|^2 + |c_{22}|^2 - |c''_{12}|^2 \\ &= \frac{1}{2}(1-\epsilon)^2 + 0 - \frac{1}{2}(1+\epsilon)^2 = -2\epsilon \end{aligned} \quad (2-85)$$

由于 $\epsilon > 0$, 故 ρ_2 是负自旋密度, 因此非 * 号位置上的质子也会引起超精细分裂.

烯丙基的实验结果如图 2-28. 如果 CH_2 上质子的超精细分裂值采用平均值 14.38 高斯, 则

$$Q\left(\frac{1}{2} + \epsilon\right) = 14.38$$

$$Q|-2\epsilon| = 4.06$$

解之, 得

$$Q = 24.70 \text{ 高斯}$$

$$\epsilon = 0.082$$

这个例子说明, ϵ 是一个很小的值, 通常此值小于 0.1, 因此可

以用微扰理论处理复杂的奇交替烃. 下面我们就介绍两种计算复杂奇交替烃自旋密度的方法:

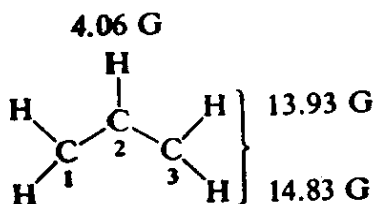


图 2-28

(1) McLachlan 微扰法^[22]

McLachlan 采用 HMO 作为未微扰函数处理了含有 n 个碳原子的共轭体系, 得

$$\rho_t = c_{mt}^2 + \lambda \sum_{r=1}^n \pi_{rt} c_{mr}^2 \quad (2-86)$$

式中 ρ_t 是碳原子 t 上的自旋密度, c_{mt} 是未成对电子所处的分子轨道 ψ_m 在原子 t 前的系数. λ 是一个参数, 可以适当选择, 使它最佳的符合实验值, 通常其值在 1.0 和 1.2 之间. π_{rt} 是无量纲的量, 称为“原子-原子极化率”(atom-atom polarizability), 其定义为

$$\pi_{rt} = -4\beta \sum_j^{\text{成键}} \sum_k^{\text{反键}} \frac{(c_{jr} c_{kr}^*) (c_{jt}^* c_{kt})}{E_k - E_j} \quad (2-87)$$

(2-87) 式中求和不包括非键轨道, 因为它的影响在求和中彼此抵消.

以烯丙基为例作一次具体的计算, 采用 $\lambda = 1.1$, 则

$$\begin{aligned} \pi_{11} &= -4\beta \sum_j \sum_k \frac{(c_{j1} c_{k1}) (c_{j1} c_{k1})}{E_k - E_j} = -4\beta \frac{(c_{11})^2 (c_{31})^2}{E_3 - E_1} \\ &= -4\beta \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{2}\right)^2}{(\alpha - \sqrt{2}\beta) - (\alpha + \sqrt{2}\beta)} = \frac{1}{8\sqrt{2}} = \pi_{13} \\ \pi_{12} &= -4\beta \sum_j \sum_k \frac{(c_{j1} c_{k1}) (c_{j2} c_{k2})}{E_k - E_j} = -4\beta \frac{(c_{11} c_{31}) (c_{12} c_{32})}{E_3 - E_1} \\ &= -4\beta \frac{\left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)}{(\alpha - \sqrt{2}\beta) - (\alpha + \sqrt{2}\beta)} = -\frac{1}{4\sqrt{2}} = \pi_{32} \end{aligned}$$

$$\rho_1 = c_{21}^2 + 1.1(\pi_{11} c_{21}^2 + \pi_{13} c_{23}^2) = 0.500 + 0.097 = 0.597$$

$$\rho_2 = 0 + 1.1(\pi_{12} c_{21}^2 + \pi_{32} c_{23}^2) = 0 - 0.194 = -0.194$$

这和上面我们得到的 $\rho_1 = \frac{1}{2} + \epsilon = 0.582$ 及 $\rho_2 = -2\epsilon = -0.164$ 是十分接近的.

(2) Löwdin 方法

这个方法配合实验测定的结果, 可以很方便地求得自旋密度值. 因此有很大的实用价值. Löwdin 证明, 奇交替烃的 ρ_* 和 ρ_{**} 间存在下一关系式:

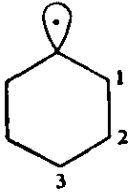
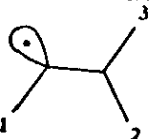
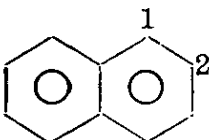
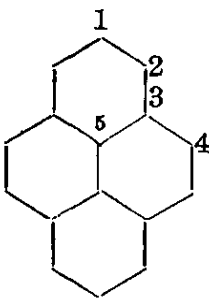
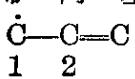
$$\rho_* = (1 + \rho_{**}) c_{0*}^2 - \rho_{**} \quad (2-88)$$

式中 c_{0*} 是非键轨道在 * 号位置上的线性组合系数。对于烯丙基，从实验值知

$$\frac{\rho_*}{\rho_{非*}} = -\frac{a_*}{a_{非*}} = -\frac{14.38}{4.06} = -3.54 \quad (2-89)$$

式中负号是由于 * 处的自旋密度为正，非 * 号处的自旋密度为负。

表 2-8 一些 σ 和 π 自由基的偶合常数和 INDO 计算值的比较

σ 型自由基	位 置	实验结果 G	INDO
苯基 	1 2 3	17.4 5.9 1.9	18.7 6.1 3.9
乙烯基 	1 2 3	16.0 68.0 34.0	17.1 55.1 21.2
甲醛基 CHO		137.0	74.9
π 型自由基	位 置	实验结果	INDO
萘负离子基 	1 2	4.95 1.87	-5.3 -0.9
蒽负离子基 	1 2 4	4.75 1.09 2.08	-5.5 +2.5 -1.9
烯丙基 	1 2	13.93, 14.83 4.06	-14.6, -14.9 +6.9

将(2-89)式代入(2-88)式, 即得

$$\rho_* = +0.585 \quad \rho_{\text{非}*} = -0.165$$

周蔡自由基的实验值是 $a_* = 7.3$ 高斯, $a_{\text{非}*} = 2.2$ 高斯, 同理可得 $\rho_* = 0.223$, $\rho_{\text{非}*} = -0.0675$, 由此可得波谱的总宽度为

$$(6|\rho_*| + 3|\rho_{\text{非}*}|)Q = (1.33 + 0.203)32.5 = 49.5 \text{ 高斯}$$

与实验值 43.1 高斯符合。

采用更严密的分子轨道理论来计算自旋密度具有重要的意义。因为实践是检验真理的唯一标准, 用实验得到的超精细分裂值可以考验理论的精确程度。最近采用 INDO 近似方法得到了较好的结果^[23], 它不仅能计算 π 自由基也可以计算 σ 自由基。由于此理论比较复杂, 我们不准备作详细介绍, 只引用一些结果使我们对它的符合程度有一个基本的了解。

4. Q 值

上面介绍了计算自旋密度的办法。在应用 McConnell 公式时还需要知道 Q 值。实验表明, Q 值并非完全恒定, 这就存在一个如何估计 Q 值的问题。

(1) 烷基自由基的 Q 值

烷基自由基的 Q 值表现出一定的规律性, 和共轭自由基不同, 烷基自由基是 σ 自由基, 未成对电子主要定位在某—碳原子上。这个未成对电子所在的碳原子称为 α 碳原子, 紧邻的称为 β 碳原子, 更远的依此称为 γ, δ, \dots 碳原子。表 2-9 给出了它们的超精细分裂实验值。

从表 2-9 可知, 随着取代基 CH_3 的增多 a_α, a_β 均减少, 且 a_β

表 2-9 烷基自由基的 hfs 分裂值

自 由 基	ρ	a_α^H (G)	Q_α (G)	a_β^H (G)	Q_β (G)
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	1.000	23.04	23.04	—	—
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$	0.919	22.38	24.35	26.87	29.25
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$	0.844	22.11	26.20	24.68	29.25
$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$	0.776	—	—	22.72	29.30

减少得快些。

α 碳原子上的自旋密度可用下式估计^[24]：

$$\rho_{\alpha} = (1 - 0.081)^m = 0.919^m \quad (2-90)$$

式中 m 是连接在 α 碳原子上甲基的数目。

知道 ρ_{α} 后，我们假设 ρ_{α} 和实验得到的 a_{α} 和 a_{β} 之间存在下列关系式：

$$a_{\alpha} = Q_{\alpha}\rho_{\alpha} \quad a_{\beta} = Q_{\beta}\rho_{\alpha} \quad (2-91)$$

则可得表 2-9 中所列的 Q_{α} , Q_{β} 值。由表 2-9 可知, Q_{α} 并不恒定。对于 α 碳原子上只有一个质子的情形, 其值接近 27 高斯, 此值可用于共轭自由基中。 Q_{β} 却是十分恒定的。这一重要结果表明, 我们可以根据实验得到的 a_{β} 值估计 α 碳原子上的自旋密度 ρ_{α} 。表 2-10 给出了 $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{X}$ 的结果^[25]。

表 2-10 在 $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{X}$ 型自由基中 Q_{α} 随取代基的变化

X	a_{α} (G)	a_{β} (G)	Q_{α} (G)
CH_3	22.11†	24.68	26.2
H	22.38	26.87	24.4
$\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	18.45	22.59	23.9
COOH	20.18	24.98	23.7
OH	15.04	22.61	19.5
$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	13.96	22.28	18.3

† 原书为 21.11, 现改正为 22.11G。

其中 Q_{α} 是从下式算得的：

$$Q_{\alpha} = \frac{a_{\alpha}Q_{\beta}}{a_{\beta}} = \frac{a_{\alpha}}{a_{\beta}} \times 29.25 \quad (2-92)$$

Q_{α} 不恒定的原因尚不清楚, 可能是取代基的诱导效应引起的。对于中性的结构相似的化合物, Q_{α} 值还相当恒定, 可以根据这个经验性质估计自旋密度值。

以烯丙基为例, 对于位置 1, 3, Q_{α} 可当作是 24.4。对于位置 2, Q_{α} 可当作是 26.2。因此从实验得到的 $a_1 = a_3 = 14.38$ 高斯(平均值!)及 $a_2 = 4.06$ 高斯, 计算得

$$\rho_1 = \rho_3 = \frac{14.38}{24.4} = 0.589$$

$$\rho_2 = \frac{-4.06}{26.2} = -0.155$$

故
$$\sum_{i=1}^3 \rho_i = 0.589 - 0.155 + 0.589 = 1.023$$

十分接近 1.000, 说明这种粗糙估计在实用上是有一定价值的.

(2) π 自由基中过剩电荷对 Q 值的影响^[18]

虽然实验结果基本符合对偶原理, 即偶交替烃的自旋密度值对于正、负离子基应当相同. 但实际上正离子基的分裂值总大于负离子基的分裂值(表 2-5), 说明它们的 Q 值略有不同, 原因是 Q 值依赖于碳原子上的过剩电荷. 它的定义是

$$\epsilon_i = 1 - q_i \quad (2-93)$$

式中 q_i 是碳原子 i 上的总 π 电子密度.

在考虑了过剩电荷影响后, Colpa 和 Bolton 推导了一个修正的 McConnell 公式

$$a_i = [Q(0) + K\epsilon_i]\rho_i \quad (2-94)$$

式中 $Q(0)$ 是中性自由基的 Q 值, K 是一个常数, 对交替烃来说, $|\epsilon_i| \simeq \rho_i$. 实验表明, 选 $Q(0) = -27$ 高斯, $K = -12$ 高斯就能较好的符合实验.

利用(2-94)式, 可以从实验得到的 a_i 值计算自旋密度. 如从葱正离子的 $a_9^{(+)} = 6.53$ 高斯, 葱负离子的 $a_9^{(-)} = 5.34$ 高斯, 可得 $\rho_9^{(+)} = 0.224$, $\rho_9^{(-)} = 0.215$.

需要指出: 虽然过剩电荷的校正能更好的反映实验结果, 但它偏离中性自由基至多也只有 $\pm 15\%$, 因此 McConnell 公式仍然是有用的公式.

除(2-94)式外, 也可以从其它途径解释正、负离子基的细微差别, 如 Giacometti 等提出^[26].

$$\rho_i = Q_1 c_{mi}^2 + Q_2 \sum_j c_{mi} c_{mj} \quad (2-95)$$

这里, j 是指和原子 i 相连的那些原子. 但(2-95)式没有(2-94)式好.

5. 其它核的超精细分裂

McConnell 公式主要用于 C—H 键中 ^1H 核的分裂, 对于其它磁性核需要作一定的修改. 本节就讨论这个问题.

首先谈一下 ^{13}C 核 ($I = \frac{1}{2}$, 丰度 1.108%) 的超精细分裂^[27].

^{13}C 各向同性超精细分裂的理论要比质子复杂一些, ^{13}C 的分裂并不正比于碳原子上的 π 电子自旋密度. 例如 $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ 的 ^{13}C 分裂值为 41 高斯, 但苯⁽⁻⁾ 的 ^{13}C 分裂值只有 2.8 高斯. 如果它正比于 π 电子自旋密度, 那么它就应有 $\frac{41}{6} \approx 7$ 高斯的分裂, 而实验结果却远小于此值. 这是因为第 i 个碳原子的 ^{13}C 超精细分裂不仅和 C_i 上的自旋密度有关, 还和与 C_i 相邻近的碳原子 C_j 上的自旋密度有关.

已经说过, 当碳原子 C_i 上的 $2p_z$ 轨道中填入一个自旋为 α 的电子后, C_i —H 键的 C_i 端会产生正的自旋密度, 而 H 端产生负自旋密度. 这就是自旋极化现象. 那么同样的道理, 与 C_i 相连的紧邻碳原子 C_j 上的 $2p_z$ 轨道如果填入自旋为 α 的电子, 那它就会在 C_j 上产生正自旋密度而在 C_i 上产生负自旋密度.

我们令 $Q_{\text{C}\text{C}'}$ 表示在 C—C' 键上, C 的 $2p_z$ 轨道中的未成对电子所引起的自旋极化作用对 C 端 ^{13}C 分裂的贡献. $Q_{\text{C}'\text{C}}$ 则表示 C—C' 键上 C' 的 $2p_z$ 轨道中的未成对电子所引起的自旋极化作用对 C 端 ^{13}C 分裂的贡献. 显然, $Q_{\text{C}\text{C}'}$ 应当是正的, $Q_{\text{C}'\text{C}}$ 是负的. 原因是 C 上 $2p_z$ 的未成对电子在 C 上产生正的自旋密度, 而 C' 上 $2p_z$ 中的未成对电子在 C 上产生负自旋密度. 同理 $Q_{\text{C}\text{H}}$ 是正的, $Q_{\text{H}\text{C}}$ 是负的. 我们再令 S^{C} 表示 C 的 $2p_z$ 中未成对电子对 C 的 $1s$ 电子所引起的自旋极化作用, 则

$$a_i^{\text{C}} = \left(S^{\text{C}} + \sum_{j=1}^3 Q_{\text{C}\text{C}_j}^{\text{C}} \right) \rho_i + \sum_{j=1}^3 Q_{\text{C}_j\text{C}}^{\text{C}} \rho_j \quad (2-96)$$

定量计算自旋极化常数为

$$S^{\text{C}} = -12.7 \text{ 高斯}, \quad Q_{\text{C}\text{H}}^{\text{C}} = +19.5 \text{ 高斯}$$

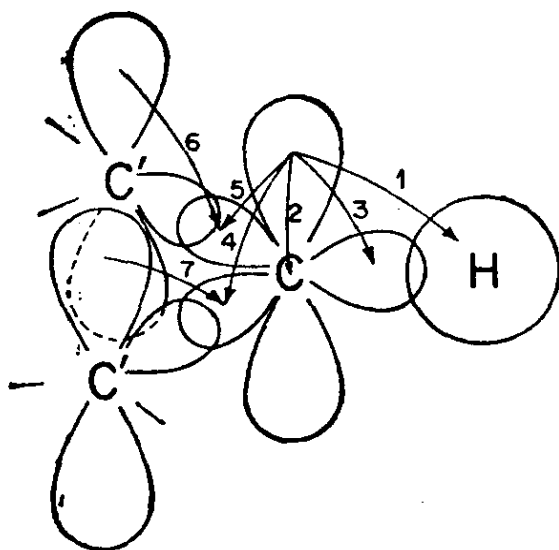


图 2-29 在 $\begin{matrix} \sigma \\ \sigma' \end{matrix} \text{C}-\text{H}$ 碎片中自旋极化作用对 ^{13}C 和 ^1H hfs 分裂的贡献

图中表示 1 Q_{CH}^{H} 2 S^{C} 3 Q_{CH}^{C} 4,5 $Q_{\text{CC}'}^{\text{C}}$ 6,7 $Q_{\text{C}''}^{\text{C}}$

$$Q_{\text{CC}'}^{\text{C}} = +14.4 \text{ 高斯}, \quad Q_{\text{C}''}^{\text{C}} = -13.9 \text{ 高斯}$$

代入(2-96)式, 则对 $\text{CC}'_2\text{H}$ 碎片

$$a_i^{\text{C}} = 35.6\rho_i - 13.9 \sum_{j=1}^2 \rho_j \quad (2-97)$$

而对于 CC'_3 碎片

$$a_i^{\text{C}} = 30.5\rho_i - 13.9 \sum_{j=1}^3 \rho_j \quad (2-98)$$

例如, $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ($\rho=1$), 则

$$a_i^{\text{C}} = (-12.7 + 3 \times 19.5) \times 1 = 45.8 \text{ 高斯}$$

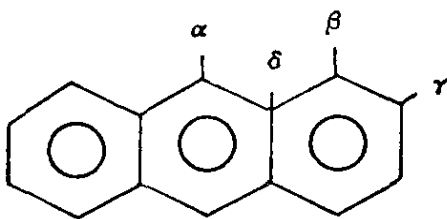
实验值为 41 ± 3 高斯.

我们可以用质子的超精细分裂值及 $Q_{\text{CH}}^{\text{H}}(0) = -27.0$ 高斯计算 ρ_i , 然后再用(2-96)式计算 a_i^{C} , 发现计算结果能较好的符合实验值. 现以葱的正、负离子基为例^[28].

表中 $\rho_i = \frac{a_i^{\text{H}}(\text{平均值})}{27}$, 而 ρ_0 是根据归一化条件得来的, 即

$$\begin{aligned} \rho_0 &= \frac{1}{4} [1 - (2\rho_\alpha + 4\rho_\beta + 4\rho_\gamma)] \\ &= \frac{1}{4} [1 - 2 \times 0.220 - 4(0.107 + 0.054)] = -0.021 \end{aligned}$$

表 2-11 蒽离子基的 a_i^H 和 a_i^O 值

化 合 物	a_i^H 实验值 (高斯)			实验自 旋密度 ρ_i	a_i^O 计 算值 (高斯)	a_i^O 实验值 (高斯)		
	负离 子	正离 子	平均 值			负离 子	正离 子	
	α	5.34	6.53	5.93	0.220	8.42	8.76	8.48
	β	2.74	3.06	2.90	0.107	3.37	+3.57	—
	γ	1.51	1.38	1.45	0.054	-0.33	-0.25	± 0.37
	δ				-0.021	-4.90	-4.59	-4.50

求出了 ρ_i 值以后, 可根据 (2-97) ~ (2-98) 式算出 a_i^O , 例如

$$a_{\alpha}^O = 35.6(0.220) - 13.9[-0.021 + (-0.021)] = 8.42 \text{ 高斯}$$

$$a_{\delta}^O = 30.5(-0.021) - 13.9[0.220 + 0.107 - 0.021] = -4.90 \text{ 高斯}$$

对于含氮的化合物, 理论也是成功的. 如果 ^{14}N 原子上含有 π 电子密度, 它也显示出很好的超精细结构, 原因是四极矩作用能较小, 谱线增宽作用并不象 NMR 中那样严重. 如 Würster 蓝离子基就是一例.

关于超精细分裂和自旋密度的关系, 按理来说也应有类似 (2-96) 的关系式. 但实验表明, 邻近原子上的 π 自旋密度影响是很小的 (即 Q_{CN}^N 很小, 其值可能在 $-4 \sim +4$ 高斯范围内). 因此 ^{14}N 的超精细分裂可采用下列简单公式:

$$a_i^N = Q_{N(C,H)}^N \rho_N \quad (2-99)$$

$$a_i^N = Q_{N(C,P)}^N \rho_N \quad (2-100)$$

(2-99) 式用于氮原子上带有氢原子的情况, (2-100) 式用于氮原子上不带氢原子的情况, 这时氮原子上有一对孤对电子云.

$Q_{N(C,H)}^N$ 值在 $+27 \sim +30$ 高斯, $Q_{N(C,P)}^N$ 在 $+23 \sim +26$ 高斯. 由于 ^{14}N 的分裂主要来自氮原子上的自旋密度, 所以 Q 应当是正值, 这一点也已为实验所证实.

以吡啶和吡嗪为例, 设 $Q_{CH}^H = -27$ 高斯, $Q_{N(C,P)}^N = +24$ 高斯则从实验得到的 a_i 值求 ρ_i (图 2-30), 结果 $\sum \rho_i$ 依次为 0.944 和

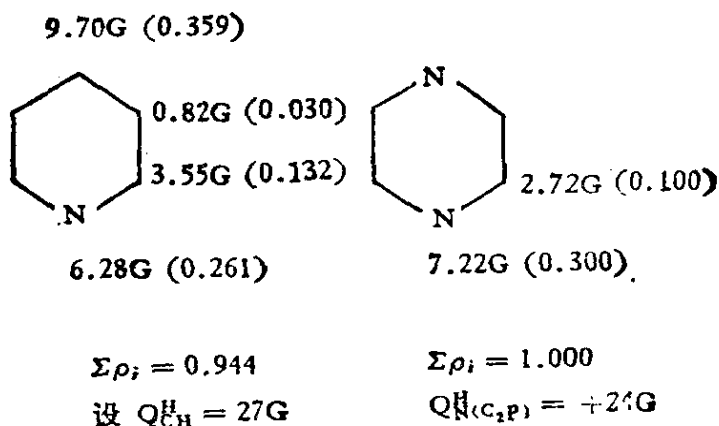


图 2-30 吡啶和吡嗪的 a_i 和 ρ_i 值

1.000 证明理论是成功的。

用 ^{17}O 同位素富集的半醌自由基和酮基自由基 (ketyl radical), 可以得到 ^{17}O 分裂值和自旋密度的关系如(2-96)式, 其中 $Q_{\text{O}^{\ominus}}^{\text{O}} = -44.5$ 高斯, $Q_{\text{O}^{\ominus}}^{\text{O}} = -14.3$ 高斯, 但这些值尚有争论。

当芳烃分子中的 H 用 F 代替时, 就得到 ^{19}F 的超精细分裂, 其分裂值和 ρ_i 的关系为

$$a_i^{\text{F}} = Q_{\text{F}}\rho_i \quad (2-101)$$

但和质子分裂不同, ^{19}F 超精细分裂的符号是正的, 表明氟原子上的 π 自旋密度是正的。原因是氟原子上的非键 p 电子使得 C—F 键具有部分双键性格, 因此它就参与整个共轭体系。这样, 未成对电子密度就部分地直接转移到氟原子上, 使氟得到净的正自旋密度。所以 ^{19}F 的超精细分裂应当是正的^[29]。

实验也测定了诸如噻蒽等环上含硫化合物的 ^{33}S 超精细分裂, a^{S} 和 ρ_{S} 满足下列关系式:

$$a^{\text{S}} = Q_{\text{S}(\text{C}_2\text{P})}^{\text{S}}\rho_{\text{S}} \quad (2-102)$$

式中 $Q_{\text{S}(\text{C}_2\text{P})}^{\text{S}} \approx 33$ 高斯^[30]。

6. 超共轭现象 (hyperconjugation)^[3]

大量实验表明, 带有甲基的芳烃自由基或半醌自由基, 甲基上的 a^{H} 很大, 它甚至可超过环上质子的分裂。这表明甲基上的质子可以通过某种机理直接偶合到 π 体系上, 这就是“超共轭”机理。

在 σ 自由基中, 乙基、异丙基等的 β 质子分裂也大于 α 质子的分裂(图 2-31)。

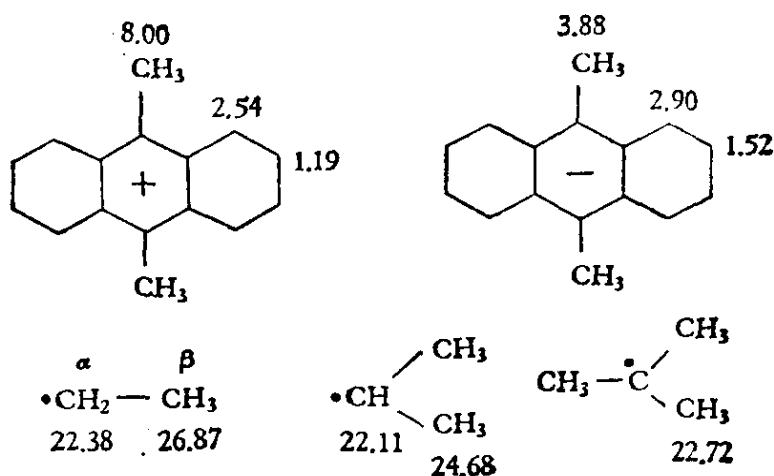


图 2-31 一些自由基的质子分裂值

可能有人会想, 甲基上质子的分裂会不会也是自旋极化引起的? 下列两点根据足以否定这一假设: (1) NMR 实验表明它应具正号. (2) 9,10-二甲基蒽正离子的 CH_3 分裂值有 8.00 高斯, 而相应的负离子却只有 3.88 高斯. 由于 9,10 碳原子上的自旋密度对正、负离子来说差别不大, 因此自旋极化机理不会引起这么大的差别. 这一切表明, 这里的确存在一种新的超精细偶合机理, 即超共轭机理.

所谓超共轭就是甲基上的氢原子和共轭体系的 π 电子发生了直接的联系. 现以乙基 $\dot{\text{C}}_{\alpha}\text{H}_2-\text{C}_{\beta}\text{H}_3$ 为例说明分子轨道理论在处理超共轭机理时所采用的基本思想. 分子轨道理论认为, 现在不是 H 上的 $1s$ 轨道和 C_{β} 上的 sp^3 杂化轨道重叠形成 $\text{C}_{\beta}-\text{H}$ 键, 而是 CH_3 上的三个氢原子先形成“群轨道”(group orbitals). 这是因为三个线性无关的函数线性组合后, 可以重新选择三个线性无关函数作为一组新的基函数.

我们令 a, b, c 表示三个氢原子的 $1s$ 轨道, 则线性组合函数为

$$\psi = c_1a + c_2b + c_3c \quad (2-103)$$

先选择 $c_1 = c_2 = c_3$, 并利用归一化条件 $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, 即得

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(a+b+c) \quad (2-104)$$

我们再令 $c_1=0$, 并利用正交归一化条件 $\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = 0$, $\langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = 1$, 则得

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(b-c) \quad (2-105)$$

最后我们令 ψ_3 如 (2-103) 式, 并利用正交归一化条件 $\langle \psi_3 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_3 | \psi_2 \rangle = 0$, $\langle \psi_3 | \psi_3 \rangle = 1$, 求得

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2a-b-c) \quad (2-106)$$

图 2-32 表示了这三个群轨道. 从图可知, 群轨道 ψ_3 和 $C_a C_b$ 上的 $2p_z$ 轨道具有相同的对称性, 因此 ψ_3 可以和 C_a, C_b 上的 $2p_z$ 轨道线性组合形成一种 π 分子轨道. 这个轨道有三个电子, 即

$$\psi = \alpha p_z + \beta p'_z + \gamma \psi_3 \quad (2-107)$$

式中 p_z, p'_z 依次是 C_a, C_b 上的 $2p_z$ 轨道, α, β, γ 是线性组合系数, 而 ψ_3 就是一种“赝 π 轨道”(pseudo- π -orbital). 群轨道 ψ_1, ψ_2 具 σ 对称性, 它只能和 C_b 上的 $2s, 2p_x, 2p_y$ 轨道重叠因此不必考虑在内.

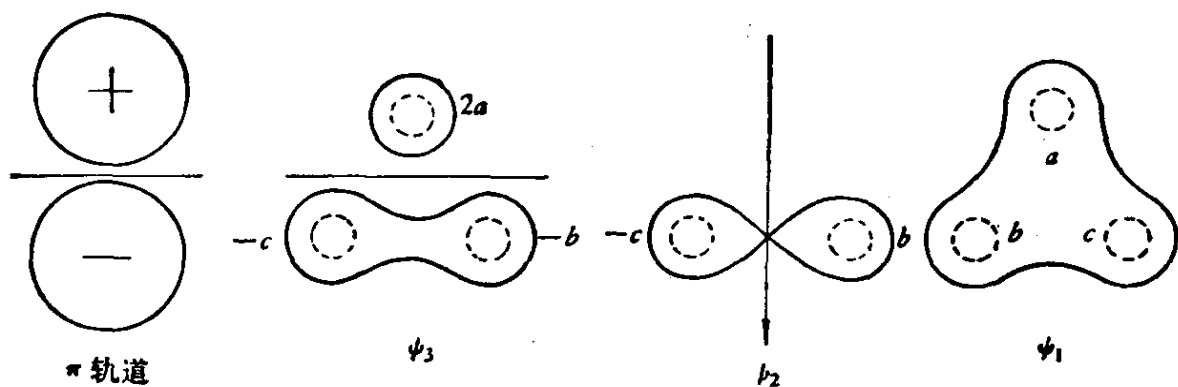


图 2-32 CH_3 的群轨道

所以, 由于 ψ_3 参与了整个 π 体系, π 体系中的未成对电子自旋密度就可直接偶合到 CH_3 的氢原子上去, 导致 CH_3 上的质子具有很大的超精细分裂值. 而且, 由于 CH_3 质子上的自旋密度直接来自未成对电子, 故质子上的自旋密度应具正值, 和 NMR 实验结果一致.

采用超共轭模型, 定量计算的结果是满意的[图 2-33(a)].
超共轭模型还可得到 a_β 和取向的关系[图 2-33(b)].

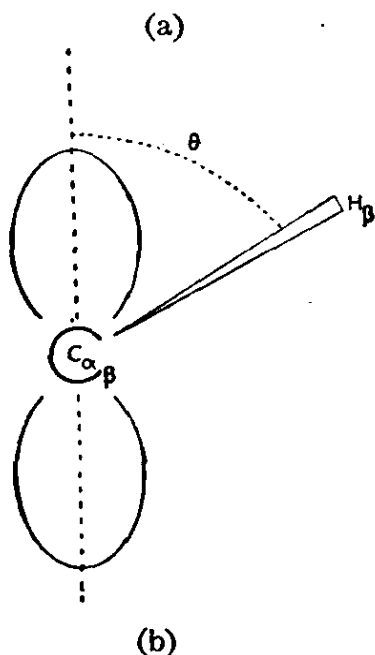
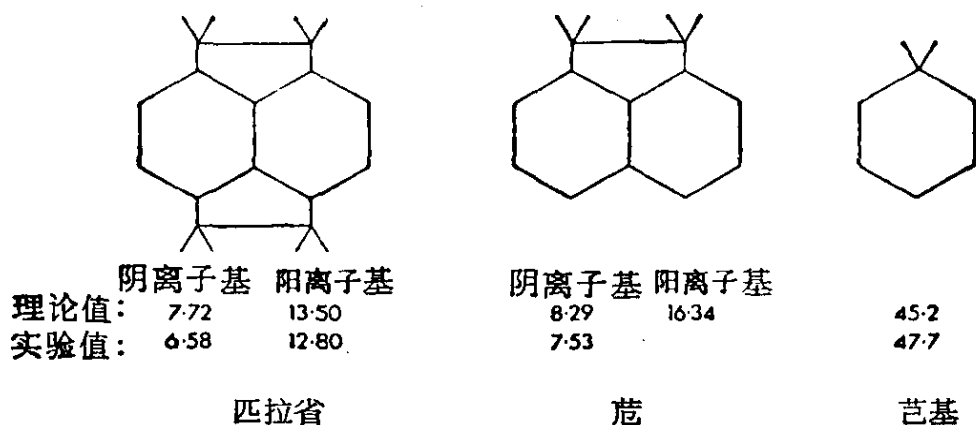


图 2-33 匹拉省、茈、芑基的 β -质子偶合常数

$$a_\beta = B_0 + B_1 \cos^2 \theta \quad (2-108)$$

式中 θ 是 $C_\alpha-C_\beta-H$ 平面同 $C_\alpha-C_\beta$ 键与 C_α 的 $2p_z$ 对称轴所构成的平面间的夹角。 B_0 是和构型无关的部分, 主要来自自旋极化机理。

单晶中自由基的 ESR 实验证明, (2-108) 式是正确的, 其中 $B_0=0-3.5$ 高斯, $B_1=50$ 高斯再次说明了 β 质子的超精细分裂主要来自超共轭机理, 自旋极化的贡献只是很少的一部分。对溶液自由基来说, 由于 CH_3 绕 $C_\alpha-C_\beta$ 轴作快速旋转, 因此

$$\langle a_{\beta} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} (B_0 + B_1 \cos^2 \theta) d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} = B_0 + \frac{1}{2} B_1$$

最后,我们需说明一下,简单的 VB 理论¹⁾也可以解释 β 质子的超精细分裂和角度依赖关系,但在 VB 理论中并不包含“超共轭”这个概念.看来这似乎是矛盾的.原因是简单 MO 理论和简单 VB 理论都是粗糙的理论.超共轭机理只是简单 MO 理论用以解释 a_{β} 的一种直观模型,因此对它不能太认真,如果采用包含组态相互作用的更严格的分子轨道理论,我们就很难将自旋密度分成几部分,说这部分是超共轭贡献的,那部分是自旋极化贡献的等等.所以对超共轭我们决不能太认真,它只近似地反映出客观实际.虽然它给我们一种直观图象有助于分析问题,但必须认识到它的理论基础是较粗糙的.

2-6 高级超精细效应^[2]

在第一章中已经指出,对于 g 和 a 都是各向同性的体系,自旋哈密顿算符的一般公式为

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \cdot \hat{S} + a\hat{S} \cdot \hat{I} - g_n\beta_n H \cdot \hat{I} \quad (2-109)$$

当 $H \parallel Z$ 方向时,(2-109)式为

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= g\beta H \hat{S}_z + a\hat{S} \cdot \hat{I} - g_n\beta_n H \hat{I}_z \\ &= g\beta H \hat{S}_z + a(\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y + \hat{S}_z \hat{I}_z) - g_n\beta_n H \hat{I}_z \end{aligned} \quad (2-110)$$

只有在 $a \ll g\beta H$ 的情况下,我们才可以忽略 $\hat{S}_x \hat{I}_x$ 和 $\hat{S}_y \hat{I}_y$ 项的贡献,同时由于核的塞曼项一般很小,可以忽略,这就得到自旋哈密顿算符的一级近似表达式.事实上,对于含有 n 个等性核的体系,(2-110)式也是可以严格求解的.这一节我们就详细的介绍它的求解方法,这对以后各章也是十分需要的.

将严格解展开就得到二级或更高级的超精细效应,有一些含氟的溶液自由基就表现出二级超精细效应.如 2-2 节例八中的

1) VB 是 valence bond theory 的缩写.

PF₄ 自由基就不是十条线, 而是 18 条线. 虽然这种例子并不多但在谱分析中却是十分重要的.

为了易于理解, 我们先讨论含有一个 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系, 然后再讨论含有 n 个等性的 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系.

1. 含有一个 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系

(1) 自旋哈密顿算符及其矩阵表象

为了书写方便, 将(2-110)式两边都除以 h 使能量的单位都用频率表示, 并令

$$\frac{g\beta H}{h} \equiv \nu_e, \quad \frac{g_n\beta_n H}{h} \equiv \nu_n, \quad \frac{a}{h} \rightarrow a, \quad \frac{\hat{\mathcal{H}}}{h} \rightarrow \hat{\mathcal{H}} \quad (2-111)$$

$$\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y, \quad \hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$$

则(2-110)式可改为

$$\hat{\mathcal{H}} = (\nu_e \hat{S}_z + a \hat{S}_z \hat{I}_z - \nu_n \hat{I}_z) + \frac{a}{2} (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) \quad (2-112)$$

我们取乘积函数 $|M_S, M_I\rangle$ 为基函数

$$(|M_S, M_I\rangle \equiv |S, M_S\rangle |I, M_I\rangle)$$

则算符 $\hat{\mathcal{H}}$ 就可用矩阵表示, 其对角线矩阵元为

$$\langle M_S, M_I | \hat{\mathcal{H}} | M_S, M_I \rangle = \nu_e M_S + a M_S M_I - \nu_n M_I \quad (2-113)$$

其非对角线矩阵元只有两种

$$\left\langle \frac{-1}{2}, M_I + 1 | \hat{\mathcal{H}} | \frac{1}{2}, M_I \right\rangle = \frac{a}{2} \sqrt{(I - M_I)(I + M_I + 1)}$$

和

$$\left\langle \frac{1}{2}, M_I - 1 | \hat{\mathcal{H}} | -\frac{1}{2}, M_I \right\rangle = \frac{a}{2} \sqrt{(I + M_I)(I - M_I + 1)} \quad (2-114)$$

对于 $I = \frac{1}{2}$ 的体系, 基函数只有四个

$$|+, +\rangle, |+, -\rangle, |-, +\rangle, |-, -\rangle$$

所以, $\hat{\mathcal{H}}$ 的矩阵表象是

	$ +, +\rangle$	$ +, -\rangle$	$ -, +\rangle$	$ -, -\rangle$
$\langle +, + $	$\frac{1}{2}(\nu_e - \nu_n) + \frac{a}{4}$	0	0	0
$\langle +, - $	0	$\frac{1}{2}(\nu_e + \nu_n) - \frac{a}{4}$	$\frac{a}{2}$	0
$\langle -, + $	0	$\frac{a}{2}$	$-\frac{1}{2}(\nu_e + \nu_n) - \frac{a}{4}$	0
$\langle -, - $	0	0	0	$-\frac{1}{2}(\nu_e - \nu_n) + \frac{a}{4}$

(2-115)

(2) 矩阵久期方程的严格解.

(2-115)式已是裂块矩阵形式, 其中 $\mathcal{H}_{11}\mathcal{H}_{44}$ 已经是 $\hat{\mathcal{H}}$ 的本征值. 实际需要解的只是

$$\begin{vmatrix} \mathcal{H}_{22} - E & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & \mathcal{H}_{33} - E \end{vmatrix} = 0$$

即

$$E^2 - (\mathcal{H}_{22} + \mathcal{H}_{33})E + \left(\mathcal{H}_{22}\mathcal{H}_{33} - \frac{a^2}{4}\right) = 0$$

或

$$E^2 + \frac{a}{2}E - \frac{1}{4}\left[(\nu_e + \nu_n)^2 + \frac{3}{4}a^2\right] = 0$$

因此

$$E_{\pm} = \frac{-a}{4} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\nu_e + \nu_n)^2 + a^2} \quad (2-116)$$

我们可以看一下极限情况: 当 $a \ll \nu_e$ 时,

$$E_+ \rightarrow \frac{1}{2}(\nu_e + \nu_n) - \frac{a}{4} \equiv \mathcal{H}_{22}$$

相应的本征函数为 $|+, -\rangle$.

$$E_- \rightarrow -\frac{1}{2}(\nu_e + \nu_n) - \frac{a}{4} \equiv \mathcal{H}_{33}$$

相应的本征函数为 $|-, +\rangle$. 在非极限情况下, 能级就如(2-116)式所示, 其相应的本征函数为 $|+, -\rangle$ 和 $|-, +\rangle$ 的线性组合, 即

$$\psi_+ = c_{1+} |+, -\rangle + c_{2+} |-, +\rangle$$

$$\psi_- = c_{1-} |+, -\rangle + c_{2-} |-, +\rangle$$

要得到系数 c_{1+} , c_{2+} , c_{1-} , c_{2-} 需要解下一代数方程组:

$$c_1(\mathcal{H}_{22} - E) + c_2 \frac{a}{2} = 0$$

$$c_1 \frac{a}{2} + c_2(\mathcal{H}_{33} - E) = 0 \quad (2-117)$$

$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

(2-117)式中虽然是三个式子,但只有两个是独立的,从第一式得

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-\frac{a}{2}}{\mathcal{H}_{22} - E} \quad (2-118)$$

现在我们分别以两种情况讨论之.

当 $E = E_+$

$$\frac{c_{1+}}{c_{2+}} = \frac{-\frac{a}{2}}{\mathcal{H}_{22} - E_+} = \frac{-\frac{a}{2}}{\frac{1}{2}(\nu_e + \nu_n) - \frac{1}{2}\sqrt{(\nu_e + \nu_n)^2 + a^2}}$$

我们令

$$\frac{a}{2} \equiv D \sin 2\theta \quad \frac{1}{2}(\nu_e + \nu_n) \equiv D \cos 2\theta$$

或

$$D = \frac{1}{2}\sqrt{(\nu_e + \nu_n)^2 + a^2} \quad \text{tg } 2\theta = \frac{a}{\nu_e + \nu_n} \quad (2-119)$$

则

$$\frac{c_{1+}}{c_{2+}} = \frac{-\sin 2\theta}{\cos 2\theta - 1} = \frac{-2 \sin \theta \cos \theta}{(1 - 2 \sin^2 \theta) - 1} = \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \quad (2-120)$$

将(2-120)式代入

$$c_{1+}^2 + c_{2+}^2 = 1$$

即得

$$c_{1+} = \cos \theta \quad c_{2+} = \sin \theta$$

因此,对应于

$$E_+ = -\frac{a}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{(\nu_e + \nu_n)^2 + a^2}$$

得到

$$\psi_+ = \cos \theta |+, -\rangle + \sin \theta |-, +\rangle \quad (2-121)$$

类似的办法可得对应于 E_- 的本征函数 ψ_- 为

$$\psi_- = -\sin \theta |+, -\rangle + \cos \theta |-, +\rangle \quad (2-122)$$

这样我们就得到了哈密顿算符 $\hat{\mathcal{H}}$ 的全部本征值和本征函数。

表 2-12 含有一个 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系的本征值和本征函数

本 征 值	本 征 函 数
$E_1 = \frac{1}{2} (\nu_e - \nu_n) + \frac{a}{4}$	$\psi_1 = +, +\rangle$
$E_2 = -\frac{a}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{(\nu_e + \nu_n)^2 + a^2}$	$\psi_2 = \cos \theta +, -\rangle + \sin \theta -, +\rangle$
$E_3 = \frac{-a}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{(\nu_e + \nu_n)^2 + a^2}$	$\psi_3 = -\sin \theta +, -\rangle + \cos \theta -, +\rangle$
$E_4 = -\frac{1}{2} (\nu_e - \nu_n) + \frac{a}{4}$	$\psi_4 = -, -\rangle$

(3) 跃迁频率和跃迁强度

按照量子力学的跃迁理论, 我们知道, 从状态 $|M_S, M_I\rangle$ 跃迁到状态 $|M'_S, M'_I\rangle$ 的跃迁几率应正比于矩阵元

$$|\langle M'_S, M'_I | \hat{\mathcal{H}}' | M_S, M_I \rangle|^2$$

其中 $\hat{\mathcal{H}}'$ 是电子自旋磁矩和微波辐射磁场的相互作用能算符, 即

$$\hat{\mathcal{H}}' = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_1 = g\beta H_1 \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (2-123)$$

现在分两种情况讨论之。

(甲) 若 $\mathbf{H}_1 \parallel z$, 也就是说微波辐射磁场平行于恒磁场 \mathbf{H} , 那么

$$\begin{aligned} \langle M'_S, M'_I | \hat{\mathcal{H}}' | M_S, M_I \rangle &= g\beta H_1 \langle M'_S, M'_I | \hat{S}_z | M_S, M_I \rangle \\ &= g\beta H_1 \langle M'_S | \hat{S}_z | M_S \rangle \langle M'_I | M_I \rangle \\ &= g\beta H_1 M_S \delta_{M'_S M_S} \delta_{M'_I M_I} \end{aligned} \quad (2-124)$$

因此, 只当 $\Delta M_S = 0, \Delta M_I = 0$ 时, 这个矩阵元才不为零。也就是说, 当 $\mathbf{H}_1 \parallel z$ 时, 不能发生跃迁。在第一章中, 我们讲 ESR 的基本原理时曾指出, 微波辐射场的方向必须垂直于恒磁场 \mathbf{H} 的方向,

就是这个原因。

(乙)若 $H_1 \parallel x$ (或 y)，则

$$\begin{aligned} & \langle M'_s, M'_I | \hat{\mathcal{H}}' | M_s, M_I \rangle \\ &= g\beta H_1 \langle M'_s | \hat{S}_x | M_s \rangle \langle M'_I | M_I \rangle \\ &= \frac{g\beta H_1}{2} \langle M'_s | (\hat{S}_+ + \hat{S}_-) | M_s \rangle \langle M'_I | M_I \rangle \end{aligned} \quad (2-125)$$

这个矩阵元只当 $M'_s = M_s \pm 1$, $M'_I = M_I$ 时才不为零。因此当 $H_1 \parallel x$ 或 y 时，可以发生跃迁。跃迁的选律为 $\Delta M_s = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$ 。

所以根据跃迁理论，现在有四个允许跃迁，其跃迁频率和跃迁强度为

表 2-13 含有一个 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系的跃迁频率和跃迁强度

跃 迁	跃 迁 频 率	跃 迁 强 度
a (1—2)	$\nu_a = \frac{1}{2}(\nu_e - \nu_n) + \frac{a}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(\nu_e + \nu_n)^2 + a^2}$	$\sin^2 \theta$
b (1—3)	$\nu_b = \frac{1}{2}(\nu_e - \nu_n) + \frac{a}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(\nu_e + \nu_n)^2 + a^2}$	$\cos^2 \theta$
c (2—4)	$\nu_c = \frac{1}{2}(\nu_e - \nu_n) - \frac{a}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(\nu_e + \nu_n)^2 + a^2}$	$\cos^2 \theta$
d (3—4)	$\nu_d = \frac{1}{2}(\nu_e - \nu_n) - \frac{a}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(\nu_e + \nu_n)^2 + a^2}$	$\sin^2 \theta$

例如

$$\mathcal{I}_a = |\langle +, + | \hat{S}_+ | \cos \theta | +, - \rangle + \sin \theta | -, + \rangle \rangle|^2 = \sin^2 \theta$$

$$\mathcal{I}_b = |\langle +, + | \hat{S}_+ | -\sin \theta | +, - \rangle + \cos \theta | -, + \rangle \rangle|^2 = \cos^2 \theta$$

容易看出，跃迁 b 和 c 是强跃迁，因为一般说来， $\nu_e \gg a$ ，故 $\cos \theta \approx 1$, $\sin \theta \approx 0$ 。在一级近似谱中，我们只能看到强跃迁 b 和 c 。弱跃迁 a 和 d 是禁阻跃迁。对于 a 较大的体系，可以看到跃迁 a 和 d 。

(4) 固定微波频率时的共振磁场

在通常的 ESR 实验中，微波频率是固定的 (ν_0)，我们希望得到的是跃迁 b 和 c 的共振磁场，这个问题比较麻烦，通常都是近似

求解。例如，对于跃迁 b ，在固定微波频率 ν_0 时，

$$\begin{aligned} \nu_0 &= \frac{1}{2} (\nu_e - \nu_n) + \frac{a}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(\nu_e + \nu_n)^2 + a^2} \\ &= \frac{1}{2} (\nu_e - \nu_n) + \frac{a}{2} + \frac{1}{2} (\nu_e + \nu_n) \left[1 + \frac{a^2}{(\nu_e + \nu_n)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

由于 $a < \nu_e$ ，故可进行二项式展开，得

$$\nu_0 = \nu_e + \frac{a}{2} + \frac{a^2}{4(\nu_e + \nu_n)} - \frac{1}{16} \frac{a^4}{(\nu_e + \nu_n)^3} + \dots \quad (2-126)$$

要从这个式子得到 ν_e 也并不是容易的，但通常只要保留到 $\frac{a^2}{4(\nu_e + \nu_n)}$ 项就足够精确了，并且核的塞曼项通常总可忽略，得

$$\nu_0 = \nu_e + \frac{a}{2} + \frac{a^2}{4\nu_e} \quad (2-127)$$

这是 ν_e 的二次方程，容易解出

$$\nu_e = \frac{1}{4} [(2\nu_0 - a) \pm \sqrt{4\nu_0^2 - 4a\nu_0 - 3a^2}]$$

这里，负号是没有意义的，应予扬弃，因为在极限条件下，它趋近于零，而正号在极限条件下，它趋近于 ν_0 。是正确的结果。因此

$$H_b = \frac{h}{4g\beta} [(2\nu_0 - a) + \sqrt{4\nu_0^2 - 4a\nu_0 - 3a^2}] \quad (2-128)$$

H_b 就是跃迁 b 的共振磁场。同理，对于跃迁 c ，有

$$H_c = \frac{h}{4g\beta} [(2\nu_0 + a) + \sqrt{4\nu_0^2 + 4a\nu_0 - 3a^2}] \quad (2-129)$$

在一级近似下，我们知道，它有两个特点，即

$$(1) \frac{H_b + H_c}{2} = H_0 \equiv \frac{h\nu_0}{g\beta}$$

$$(2) |H_b - H_c| = a' \equiv \frac{ha}{g\beta}$$

式中 a 的单位是频率， a' 的单位是高斯。

在考虑二级近似后，这两个特点不再成立。因此通常我们取两线的中点定 g 值，取两线差数的绝对值定 a 的绝对值是并不一定正确的。只当实验谱为一级谱时才可用上述办法。例如，氢原子的 $a = 1420.40573$ 兆赫 (或 506.86 高斯)， $g = 2.002256$ ， $\nu_0 =$

9500 兆赫, 代入(2-128)和(2-129)式后, 即得

$$H_b = 3115.93 \text{ 高斯}, \quad H_c = 3625.67 \text{ 高斯}$$

所以 $|H_b - H_c| = 509.74$ 高斯, 它和 506.86 高斯差了 2.88 高斯.

$$\frac{1}{2}(H_b + H_c) = 3370.80 \text{ 高斯}, \text{ 偏离真正的 } H_0 = \frac{h\nu_0}{g\beta} 19.18 \text{ 高斯.}$$

2. 含有 n 个等性的 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系

现在我们讨论含有 n 个等性的 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系. 同样, 它也是有严格解的.

对于有 n 个等性的 $I = \frac{1}{2}$ 核, 自旋哈密顿算符为

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \hat{S}_z + a\hat{S} \sum_{i=1}^n \hat{I}_i - g_n \beta_n H \sum_{i=1}^n \hat{I}_{iz} \quad (2-130)$$

我们令

$$\hat{K} \equiv \sum_{i=1}^n \hat{I}_i, \quad \hat{K}_z = \sum_{i=1}^n \hat{I}_{iz} \quad (2-131)$$

则

$$\hat{\mathcal{H}} = (\nu_e \hat{S}_z + a S_z \hat{K}_z - \nu_n \hat{K}_z) + \frac{a}{2} (\hat{S}_+ \hat{K}_- + \hat{S}_- \hat{K}_+) \quad (2-132)$$

现在我们用乘积函数 $|M_S, M_K\rangle \equiv |S, M_S\rangle |K, M_K\rangle$ 作为基函数, 并且适当排列好这些基函数, 则算符 $\hat{\mathcal{H}}$ 的矩阵表象就可以是标准形式, 其中每个裂块矩阵的最高维数不会超过 2, 因此它可以严格求解.

典型的 2×2 裂块矩阵是

$$\begin{array}{cc} \left| \frac{1}{2}, M_K \right\rangle & \left| -\frac{1}{2}, M_{K+1} \right\rangle \\ \left\langle \frac{1}{2}, M_K \right| & \left[\begin{array}{cc} \frac{1}{2} \nu_e - M_K \nu_n + \frac{a}{2} M_K & \frac{a}{2} \sqrt{(K+M_K+1)(K-M_K)} \\ \frac{a}{2} \sqrt{(K-M_K)(K+M_K+1)} & -\frac{1}{2} \nu_e - (M_K+1) \nu_n - \frac{a}{2} (M_K+1) \end{array} \right] \\ \left\langle -\frac{1}{2}, M_{K+1} \right| & \end{array} \quad (2-133)$$

展开它相应的久期行列式, 得

$$E^2 - (\mathcal{H}_{22} + \mathcal{H}_{33})E + (\mathcal{H}_{22}\mathcal{H}_{33} - \mathcal{H}_{23}^2) = 0$$

则

$$\begin{aligned}
 E_{\pm} &= \frac{1}{2} (\mathcal{H}_{22} + \mathcal{H}_{33}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\mathcal{H}_{22} - \mathcal{H}_{33})^2 + 4\mathcal{H}_{23}^2} \\
 &= \frac{-1}{2} \left[(2M_K + 1) \nu_n + \frac{a}{2} \right] \\
 &\quad \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\nu_e + \nu_n)^2 + 2a(\nu_e + \nu_n) \left(M_K + \frac{1}{2} \right) + a^2 \left(K + \frac{1}{2} \right)^2}
 \end{aligned} \tag{2-134}$$

我们先看一下极限情况, 当 $a \ll \nu_e$ 时,

$$E_+ \rightarrow \mathcal{H}_{22}, \text{ 本征函数为 } \left| \frac{1}{2}, M_K \right\rangle$$

$$E_- \rightarrow \mathcal{H}_{33}, \text{ 本征函数为 } \left| -\frac{1}{2}, M_K + 1 \right\rangle$$

所以, 为统一起见, 我们得到

$$\begin{aligned}
 E(+, M_K) &= -\frac{1}{2} \left[(2M_K + 1) \nu_n + \frac{a}{2} \right] + \frac{1}{2} \left[(\nu_e + \nu_n)^2 \right. \\
 &\quad \left. + 2a(\nu_e + \nu_n) \left(M_K + \frac{1}{2} \right) + a^2 \left(K + \frac{1}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
 E(-, M_K) &= -\frac{1}{2} \left[(2M_K - 1) \nu_n + \frac{a}{2} \right] - \frac{1}{2} \left[(\nu_e + \nu_n)^2 \right. \\
 &\quad \left. + 2a(\nu_e + \nu_n) \left(M_K - \frac{1}{2} \right) + a^2 \left(K + \frac{1}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned} \tag{2-135}$$

后一式子只要把(2-134)式中 E_- 的 M_K 换成 $M_K - 1$ 就得到了。

对于固定的微波频率 ν_0 , 共振条件为

$$\begin{aligned}
 h\nu_0 &= E(+, M_K) - E(-, M_K) \\
 &= -\nu_n + \frac{1}{2} \left[(\nu_e + \nu_n)^2 + 2a(\nu_e + \nu_n) \left(M_K + \frac{1}{2} \right) \right. \\
 &\quad \left. + a^2 \left(K + \frac{1}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \left[(\nu_e + \nu_n)^2 + 2a(\nu_e + \nu_n) \right. \\
 &\quad \left. \times \left(M_K - \frac{1}{2} \right) + a^2 \left(K + \frac{1}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned} \tag{2-136}$$

这就是跃迁的严格表达式。在实际计算中，由于从(2-136)式解 ν_0 是比较困难的，因此往往将它展开成级数求近似解。如果准确到三级近似，其展开式为

$$h\nu_0 = \nu_0 + aM_K + \frac{1}{2}[K(K+1) - M_K^2] \frac{a^2}{\nu_0 + \nu_n} + \frac{1}{2}M_K \left[M_K^2 + \frac{1}{2} - K(K+1) \right] \frac{a^3}{(\nu_0 + \nu_n)^2} \quad (2-137)$$

现在，我们求它相应的本征函数。

$$\psi = c_1 \left| \frac{1}{2}, M_K \right\rangle + c_2 \left| -\frac{1}{2}, M_K + 1 \right\rangle$$

$c_1 c_2$ 满足下一线性代数方程组，其中独立的方程只有两个

$$\begin{aligned} c_1(\mathcal{H}_{22} - E) + c_2\mathcal{H}_{23} &= 0 \\ c_1\mathcal{H}_{23} + c_2(\mathcal{H}_{33} - E) &= 0 \\ c_1^2 + c_2^2 &= 1 \end{aligned} \quad (2-138)$$

令

$$2\mathcal{H}_{23} = D \sin 2\theta = a\sqrt{(K - M_K)(K + M_K + 1)}$$

$$\mathcal{H}_{22} - \mathcal{H}_{33} = D \cos 2\theta = (\nu_0 + \nu_n) + \left(M_K + \frac{1}{2} \right) a$$

或

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{2\mathcal{H}_{23}}{\mathcal{H}_{22} - \mathcal{H}_{33}} = \frac{a\sqrt{(K - M_K)(K + M_K + 1)}}{(\nu_0 + \nu_n) + \left(M_K + \frac{1}{2} \right) a} \quad (2-139)$$

$$D = \sqrt{(\mathcal{H}_{22} - \mathcal{H}_{33})^2 + 4\mathcal{H}_{23}^2}$$

$$= \sqrt{(\nu_0 + \nu_n)^2 + 2a(\nu_0 + \nu_n) \left(M_K + \frac{1}{2} \right) + a^2 \left(K + \frac{1}{2} \right)^2}$$

则对应于 $E_+ = |+, M_K\rangle$

$$\psi_+ = \cos \theta \left| \frac{1}{2}, M_K \right\rangle + \sin \theta \left| -\frac{1}{2}, M_K + 1 \right\rangle \quad (2-140)$$

同理，对于 $E_- = |-, M_K\rangle$

$$\psi_- = -\sin \theta' \left| \frac{1}{2}, M_K - 1 \right\rangle + \cos \theta' \left| -\frac{1}{2}, M_K \right\rangle \quad (2-141)$$

其中

$$\operatorname{tg} 2\theta' = \frac{a\sqrt{(K - M_K + 1)(K + M_K)}}{(\nu_o + \nu_n) + \left(M_K - \frac{1}{2}\right)a}$$

$$D' = \sqrt{(\nu_o + \nu_n)^2 + 2a(\nu_o + \nu_n)\left(M_K - \frac{1}{2}\right) + a^2\left(K + \frac{1}{2}\right)^2} \quad (2-142)$$

从(2-137)式可知，考虑到二级以上的近似，谱线位置不但和 M_K 有关而且还和 K 有关，这就引起了所谓“二级分裂”。

按照排列组合理论，对于 n 个 $I = \frac{1}{2}$ 的核自旋体系，可以形成 K 的方式有

$$N(K) = C_{\frac{1}{2}n+K}^n - C_{\frac{1}{2}n+K+1}^n \quad (2-143)$$

个。这就是强度公式。表 2-14 列出了含有 n 个等性 $I = \frac{1}{2}$ 核的二级谱线位移和相对强度表，其中 $s \equiv \frac{a^2}{4\nu_o}$ 。值得注意二级谱线

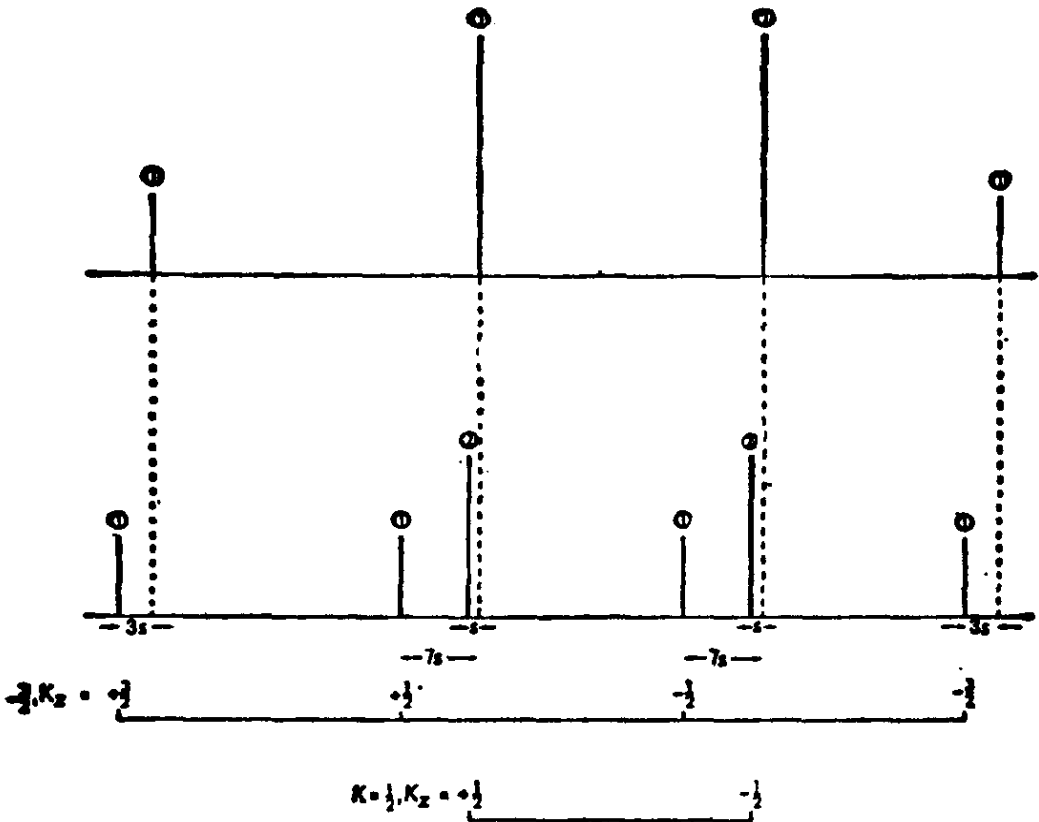


图 2-34 三个等性 $I = \frac{1}{2}$ 核的一级和二级近似谱

表 2-14 含有 n 个等性 $I = \frac{1}{2}$ 核体系的二级谱线位移和相对强度

n	K	M_K	二级谱线位移 (单位 s)	相对强度	n	K	M_K	二级谱线位移 (单位 s)	相对强度
1	$\frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	1	1	5	$\frac{5}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	17	1
2	1	± 1	2	1		$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	3	4
	1	0	4	1		$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	7	4
	0	0	0	1		$\frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	1	5
3	$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	3	1	6	3	± 3	6	1
	$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	7	1		3	± 2	16	1
	$\frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	1	2		3	± 1	22	1
4	2	± 2	4	1		3	0	24	1
	2	± 1	10	1		2	± 2	4	5
	2	0	12	1		2	± 1	10	5
	1	± 1	2	3		2	0	12	5
	1	0	4	3		1	± 1	2	9
	0	0	0	2		1	0	4	9
5	$\frac{5}{2}$	$\pm \frac{5}{2}$	5	1		0	0	0	5
	$\frac{5}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	13	1					

表中 $s \equiv \frac{a^2}{4\nu_0}$.

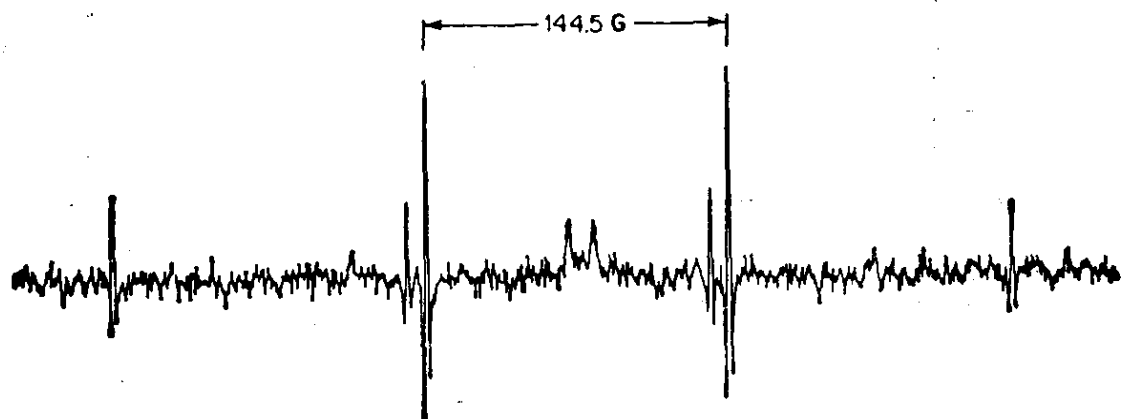


图 2-35 CF_3 显示出的二级 hfs 分裂^[32]

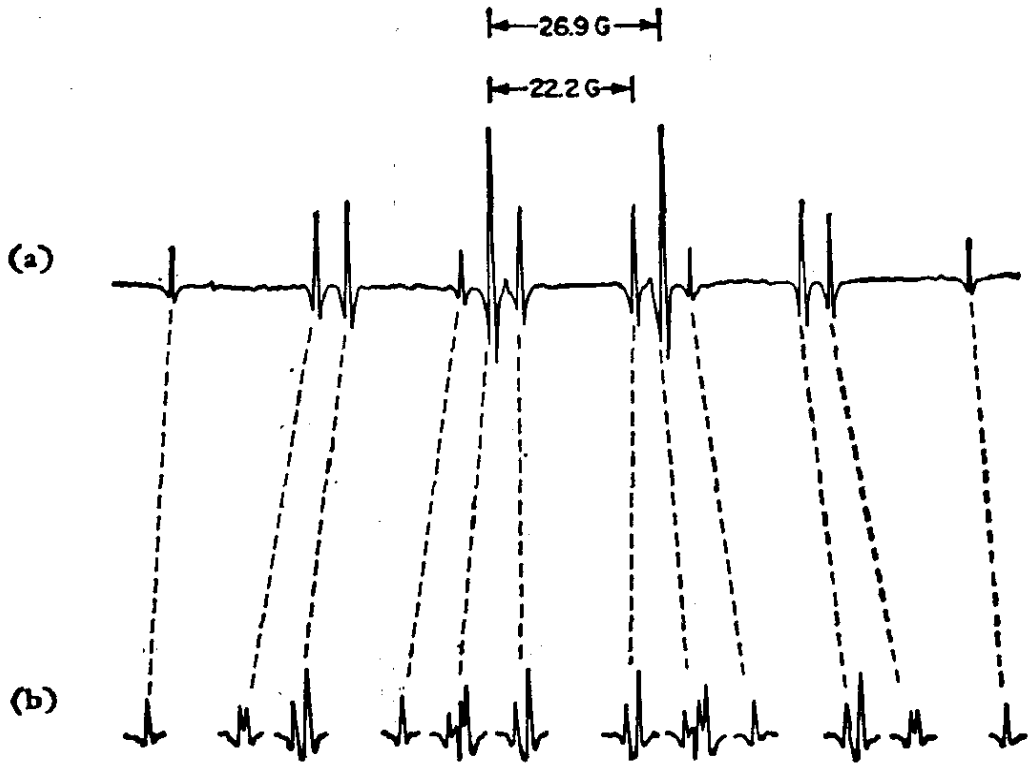


图 2-36 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 的一级和二级近似谱^[32]

位移总是正值, 因此它总是移向低场的。

图 2-34 是三个等性核的情形, 实例是 $\dot{\text{C}}\text{F}_3$ 自由基. 2-2 节例八中的 PF_4 是四个等性核的情形, 故为两组九条线(图 2-14)。

图 2-36 是 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 自由基的 ESR 谱, 在高分辨情况下, 可以看到复杂的二级分裂。

例题和习题

例 1 Fremy 盐 $[(\text{SO}_3)_2\text{NO}^{2-}]$ 的 ESR 谱有八条卫线^[33], 较强两条线的强度是 ^{14}N 线强度的 0.37%, 较弱六条线的强度是较强卫线强度的 0.7 倍. 试说明产生这些卫线的原因是什么?

解 这里共有两组卫线. 较强的两条线, 中心在 $g=2.0054$, 线宽约 0.39 高斯, 两条线裂距为 18.2 高斯, 强度为 ^{14}N 线的 0.37%. 这是 ^{15}N 同位素贡献的. 因为 ^{15}N 的 $I=\frac{1}{2}$, 天然丰度为 0.365%. 另一组为六条线, 应当是别的磁性核贡献的, 这里只有两种可能, ^{17}O 或 ^{33}S . 但从下表可知, ^{17}O 丰度太低所以它只能是 ^{33}S 贡献的. 由于 ^{33}S 的 $I=\frac{3}{2}$, 它应当有 12 条

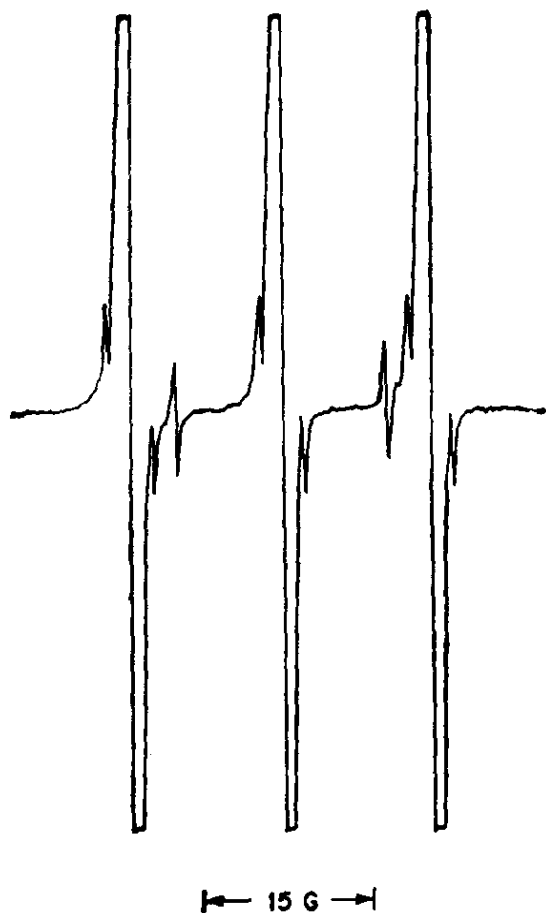


图 2-37 Fremy 盐 $[(\text{SO}_3)_2\text{NO}^-]$ 高增益时的 ESR 谱

卫线, 然而它的 a 值太小, 六条卫线被湮没在强线中, 所以只看到六条线. 定量计算进一步肯定了上述归属

$$a(^{15}\text{N}) = \frac{|\gamma_{^{15}\text{N}}|}{\gamma_{^{14}\text{N}}} a(^{14}\text{N}) = \frac{0.27107}{0.19324} \times 13 = 18.2 \text{ 高斯}$$

$$\frac{f(^{15}\text{N})}{f(^{33}\text{S})} = \frac{\frac{0.365}{2}}{\frac{2 \times 0.76}{12}} = \frac{0.183}{0.127} = \frac{1}{0.695}$$

同位素	自然丰度 %	I	γ_N	a (高斯)	$ \psi(0) ^2(\text{埃})^{-3}$
^{14}N	99.635	1	0.19324	13.0	0.77
^{15}N	0.365	1/2	-0.27107	18.2	0.77
^{33}S	0.76	3/2	0.20517	1.25	0.07
^{17}O	0.037	5/2	-0.36266	...	

例2 (a) 当用氘(^2H 或 D)取代自由基中氢核(^1H)时,波谱应发生什么变化?如果我们已知未氘代化合物的 a^{H} 值,能否从理论上预言出 a^{D} 值?(设在氘代过程中没有发生其它变化.)

(b) 图 2-38 是 CHD_2 和 CH_2D 混合物的 ESR 谱. 请你鉴别出哪些谱线是属于 CH_2D 的,哪些属于 CHD_2 的,并求出 a^{H} , a^{D} 和 $a^{\text{H}}/a^{\text{D}}$ 值^[34].

解 (a) ^1H 的 $I = \frac{1}{2}$, D 的 $I = 1$. 因此若体系中原来只有一个 ^1H 核,它出现两条线,氘代以后,它变成三条线. 而且

$$a^{\text{H}}/a^{\text{D}} = \gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}} = 2.67510/0.41064 = 6.514$$

(b) 从强度可知, CHD_2 应为 $(1, 2, 3, 2, 1) \times (1, 1)$ 的十条线, CH_2D 应为 $(1, 1, 1) \times (1, 2, 1)$ 的九条线. 总共是 19 条线,故易辨认出这 19 条线的归属

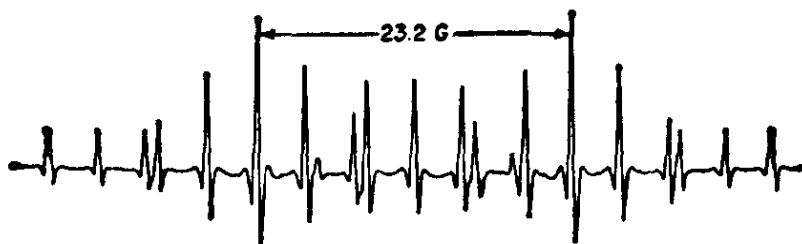


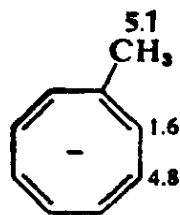
图 2-38 CHD_2 和 CH_2D 混合物的 ESR 二次微分曲线

由图可知 $a^{\text{H}} = 23.2$ 高斯, $a^{\text{D}} = 3.55$ 高斯. 因此

$$a^{\text{H}}/a^{\text{D}} = \frac{23.2}{3.55} = 6.53$$

和理论值一致.

例3 (a) 利用对称性简化法,求出环辛四烯的能级和 HMO,画出环辛四烯负离子基的电子填充情形.



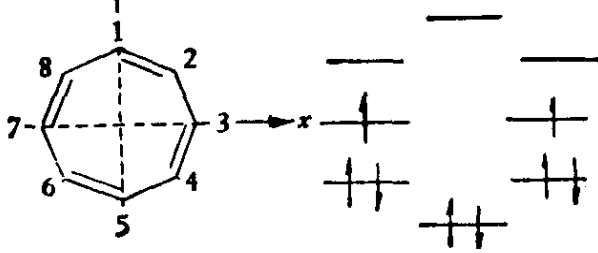
(b) 对于甲基环辛四烯负离子基,未成对电子应处于哪个轨道?解释右图所示的实验结果^[35].

解 利用对称性,其久期行列式可分解为

$$S_x S_y \begin{vmatrix} \omega & 2 & 0 \\ 1 & \omega & 1 \\ 0 & 2 & \omega \end{vmatrix} = 0 \quad \omega = 0, 2, -2,$$

(三维)

$$\begin{cases} c_1 = c_5 \\ c_3 = c_7 \\ c_2 = c_4 = c_6 = c_8 \end{cases}$$



$$S_x A_y \quad \begin{vmatrix} \omega & 1 \\ 2 & \omega \end{vmatrix} = 0 \quad \omega = \pm \sqrt{2}$$

(二维)

$$\begin{cases} c_1 = c_5 = 0 \\ c_3 = -c_7 \\ c_2 = c_4 = -c_6 = -c_8 \end{cases}$$

$$A_x S_y \quad \begin{vmatrix} \omega & 2 \\ 1 & \omega \end{vmatrix} = 0 \quad \omega = \pm \sqrt{2}$$

(二维)

$$\begin{cases} c_1 = -c_5 \\ c_3 = c_7 = 0 \\ c_2 = -c_4 = -c_6 = +c_8 \end{cases}$$

$$A_x A_y \quad \omega = 0$$

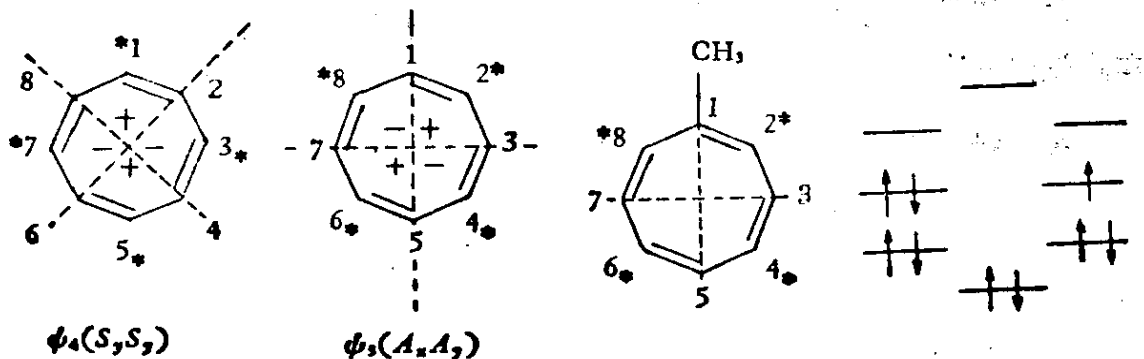
(一维)

$$\begin{cases} c_1 = c_3 = c_5 = c_7 = 0 \\ c_2 = -c_4 = c_6 = -c_8 \end{cases}$$

由此得

对称性	能级	波函数 (HMO)	
$S_x S_y$	$\omega = 2$	$\psi_8 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6 + \phi_7 - \phi_8)$	
$S_x A_y$	$\omega = \sqrt{2}$	$\psi_7 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\phi_2 - \sqrt{2} \phi_3 + \phi_4 - \phi_6 + \sqrt{2} \phi_7 - \phi_8)$	
$A_x S_y$	$\omega = \sqrt{2}$	$\psi_6 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (-\sqrt{2} \phi_1 + \phi_2 - \phi_4 + \sqrt{2} \phi_6 - \phi_8 + \phi_8)$	
前线	$A_x A_y$	$\omega = 0$	$\psi_5 = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_4 + \phi_6 - \phi_8)$
	$S_x S_y$	$\omega = 0$	$\psi_4 = \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_7)$
$S_x A_y$	$\omega = -\sqrt{2}$	$\psi_3 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\phi_2 + \sqrt{2} \phi_3 + \phi_4 - \phi_6 - \sqrt{2} \phi_7 - \phi_8)$	
$A_x S_y$	$\omega = -\sqrt{2}$	$\psi_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\sqrt{2} \phi_1 + \phi_2 - \phi_4 - \sqrt{2} \phi_6 - \phi_8 + \phi_8)$	
$S_x S_y$	$\omega = -2$	$\psi_1 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_8)$	

由表可知，它的前线轨道是二重简并的，原因是它有两种打“*”号的办法。



对于甲基环辛四烯，由于甲基是给电子基团，因此电子多的能级应当是 ψ_4 (即 ψ_5) 能级，因为这时位“1”的电子密度为零，它和甲基的电子斥力较小。所以当甲基环辛四烯变成相应的负离子基时，未成对电子应主要占据 ψ_S (即 ψ_4) 能级。这就和苯负离子基不同。原因是苯的前线轨道中原来是没有电子的，所以未成对电子应先占据 ψ_A 轨道。在环辛四烯的前线轨道中原来就有两个电子，因此未成对电子只能占据 ψ_S 轨道。

设它有 $x\%$ 占据 ψ_S 轨道， $(1-x)\%$ 占据 ψ_A 轨道，根据环辛四烯的超精细分裂实验值为 3.22 高斯，得 $Q = 3.22 \times 8 = 25.7$ 高斯。再根据甲基环辛四烯的实验值，可知

$$25.7 \left[x \times \frac{1}{4} + 0 \times (1-x) \right] = 4.8$$

得 $x = 75\%$

$$25.7 \left[(1-0.75) \times \frac{1}{4} \right] = 1.6 \text{ 高斯}$$

这正好是 a_2 的实验值，从而可知未成对电子有 75% 占据在 ψ_S 轨道上，25% 占据在 ψ_A 轨道上。

例 4 实验测得周萘自由基的质子和 ^{13}C 超精细分裂值为(包括符号)^[86]

$$a_1^H = -6.270 \text{ 高斯}$$

$$a_2^H = +1.833 \text{ 高斯}$$

$$a_1^O = +9.79 \text{ 高斯}$$

$$a_2^O = -7.92 \text{ 高斯}$$

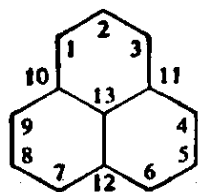
$$a_{10}^O = -7.92 \text{ 高斯}$$

$$a_{13}^O = +3.32 \text{ 高斯}$$

(a) 设 $Q_{OH}^H = -27$ 高斯，计算 ρ_1 和 ρ_2

(b) 理论计算得出： $\rho_{10} = -0.054$ ， $\rho_{13} = +0.044$ 能否根据这些数值把

ρ_1 ， ρ_2 ， Q_{OH}^H 求得合理一些？



(c) 利用上述自旋分布值计算 ^{13}C 的超精细分裂常数, 并将计算结果与实验值作一比较.

$$\text{解 (a)} \quad \rho_1 = \frac{-6.270}{-27} = 0.2322$$

$$\rho_2 = \frac{+1.833}{-27} = -0.0678$$

这样

$$\sum \rho_i = 6\rho_1 + 3\rho_2 + 3\rho_{10} + \rho_{13} = 1.392 - 0.204 - 0.162 + 0.044 = +1.070$$

这个数值显得太大一些.

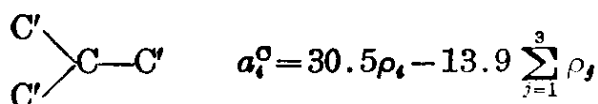
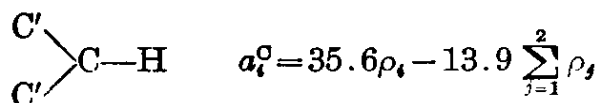
(b) 更合理的办法是令 $\rho_1 = x$

$$\rho_2 = \frac{+1.833}{-6.270}x = -0.2923x$$

用 $\sum \rho_i = 6x - (0.2923)(3x) + 3(-0.054) + (0.044) = 1$ 解出

$$x = \rho_1 = 0.218 \quad \rho_2 = -0.064 \quad Q_{\text{OH}}^{\text{H}} = 28.76 \text{ 高斯}$$

(c) 由于



故

$$a_1^0 = 35.6(0.218) - 13.9(-0.064 - 0.054) \\ = +9.40 \text{ 高斯(实验值 } +9.79)$$

$$a_2^0 = 35.6(-0.064) - 13.9(0.218 + 0.218) \\ = -8.34 \text{ 高斯(实验值 } -7.92)$$

$$a_{10}^0 = 30.5(-0.054) - 13.9(0.218 + 0.218 + 0.044) \\ = -8.32 \text{ 高斯}(-7.92)$$

$$a_{13}^0 = 30.5(+0.044) - 13.9(-0.054) \times 3 \\ = +3.59 \text{ 高斯}(+3.32)$$

理论和实验的符合程度是很好的.

例 5 已知 $Q(0) = -27$ 高斯, $K = -12$ 高斯, 并假定 $|\epsilon_i| = \rho_i$. 请从戊省正、负离子基的超精细分裂值计算出“实验”自旋密度值, 并将计算结果和 Hückel 的未成对电子密度值作一比较.

解 按照 Colpa Bolton 公式, 得知

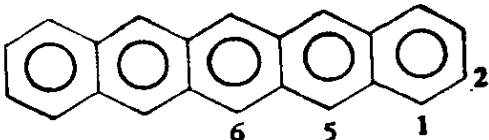
即

$$a_i^\pm = [Q(0) \pm K\rho_i]\rho_i$$

$$\rho_i^+ = \frac{-27 \pm \sqrt{729 + 48a_i^+}}{24}$$

$$\rho_i^- = \frac{+27 \pm \sqrt{729 - 48a_i^-}}{24}$$

这里“±”号的选择要满足 $|\rho_i^\pm| < 1$ ，故计算 ρ_i^+ 时应取(+)号，算 ρ_i^- 时应取“-”号。

位置					$\Sigma \rho_i$
	6	5	1	2	
Hückel(ρ_i)	0.1412	0.1060	0.0353	0.0250	0.9476
a_H^+ (高斯)	5.08	3.55	0.98	0.76	
a_H^- (高斯)	4.26	3.03	0.92	0.87	
ρ_i^+	0.1745	0.1245	0.0358	0.0279	1.1018
ρ_i^-	0.1708	0.1187	0.0350	0.0325	1.0864

从 $\Sigma \rho_i^\pm$ 看，此结果也并不太好，但它能说明正、负离子基超精细分裂值的差别主要是过剩电荷引起的。

习题 1 设一自由基具有三个非等性质子， $a_1=7.0$ 高斯， $a_2=3.0$ 高斯， $a_3=1.0$ 高斯，请画出其能级图和理论杆谱¹⁾。

习题 2 请从下图定出邻苯半醌负离子基的超精细分裂常数 a_3 和 a_4 。

习题 3 请从图 2-40 中定出：(a) 中性对苯半醌离子基，(b) 对苯半醌阳离子基的超精细分裂常数。

习题 4 设下列自由基中所有的磁性核均有超精细偶合作用，并且超精细线间没有重叠，那么它们应有多少条超精细线？

1) 杆谱 (stick diagram) 是假设线宽为无限狭的 ESR 谱。

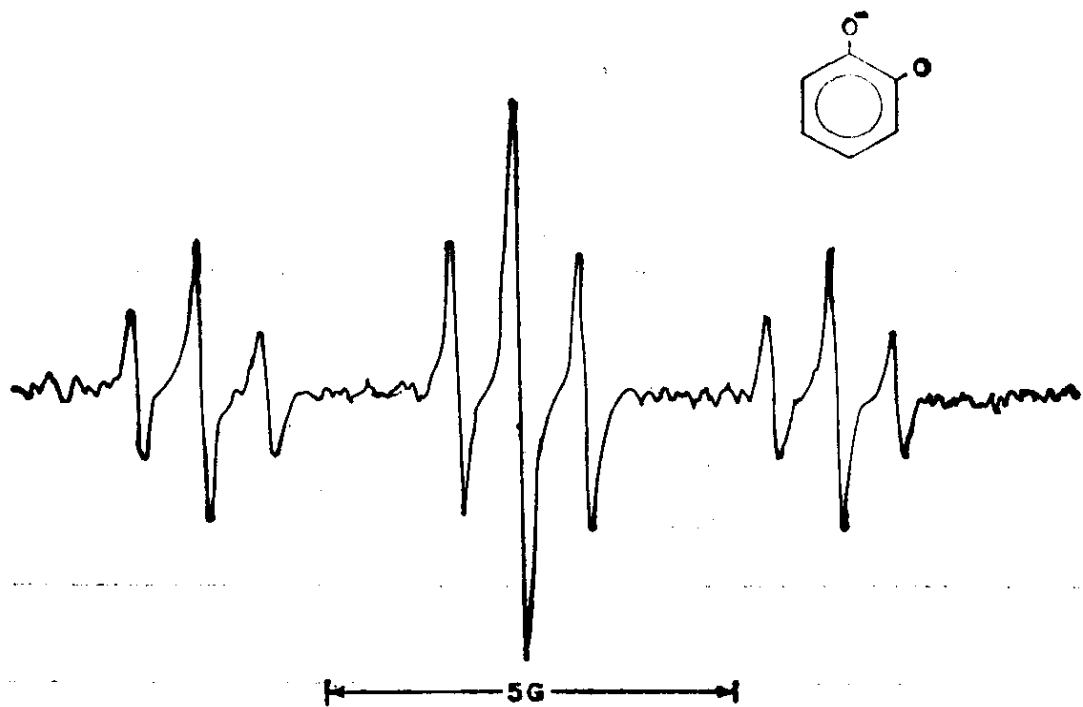
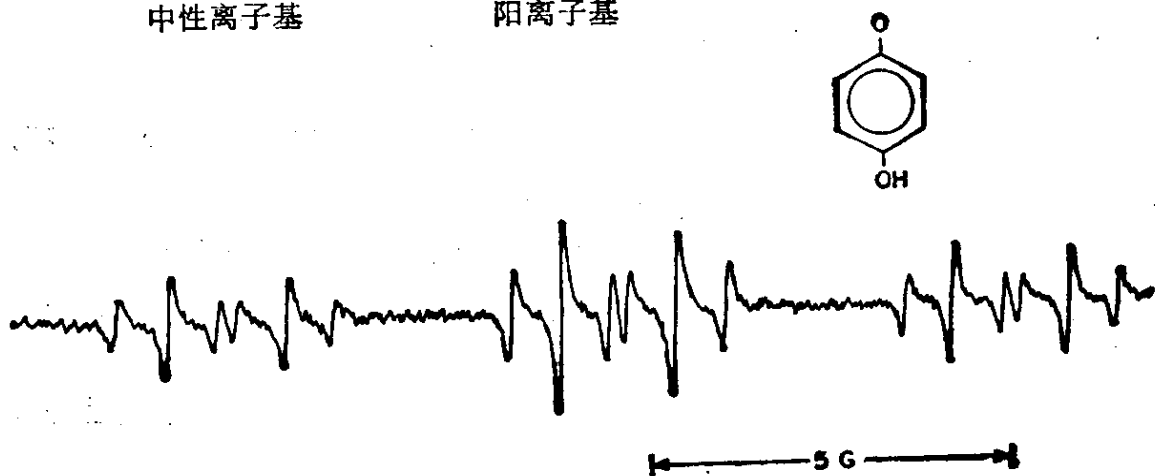
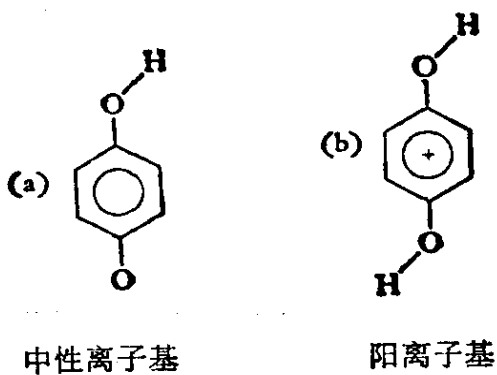
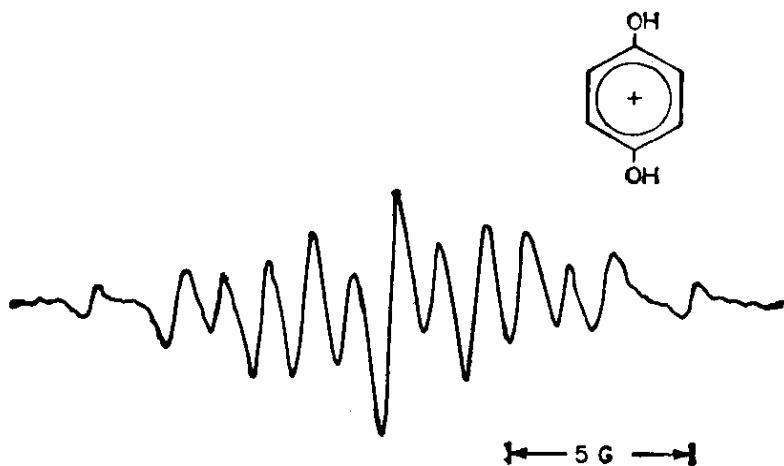


图 2-39 邻苯半醌负离子基在 $\text{pH}=7.6$ 时的 ESR



(a) 中性对苯半醌离子基的 ESR 谱



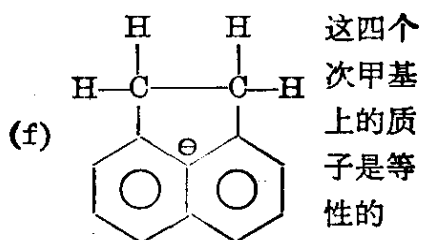
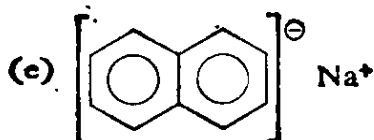
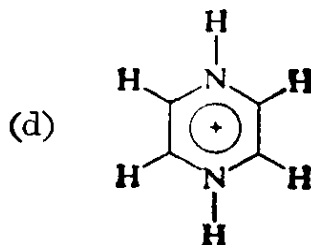
(b) 对苯半醌阳离子基的 ESR 谱^[37]

图 2-40

(a) CF_2H

(b) CH_2D

(c) $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$



习题 5 请分析芘负离子基的 ESR 谱(图 2-41)。

习题 6 请分析下列 ESR 谱, 从中得出 a_i 值, 然后画理论杆谱。

习题 7 将掺杂有 ^{33}S 的 KCl 单晶经过 γ 线辐照后, 得到如图 2-43 的 ESR 谱。硫中 ^{33}S 同位素的富集程度是 60%, 波谱是 S_2^- 离子引起的。今问

(a) 有哪几种可能的 S_2^- 离子, 它们的相对丰度是多少?

(b) 各种 S_2^- 离子应分别有多少条超精细线?

(c) 计算出 ^{33}S 的超精细分裂值。

习题 8 联苯撑的 HMO 能级和分子轨道如下表: 如采用 $Q=27.0$ 高斯, 请预言联苯撑负离子基的超精细分裂值, 实验值为 $a_1=0.21$ 高斯, $a_2=2.86$ 高斯。

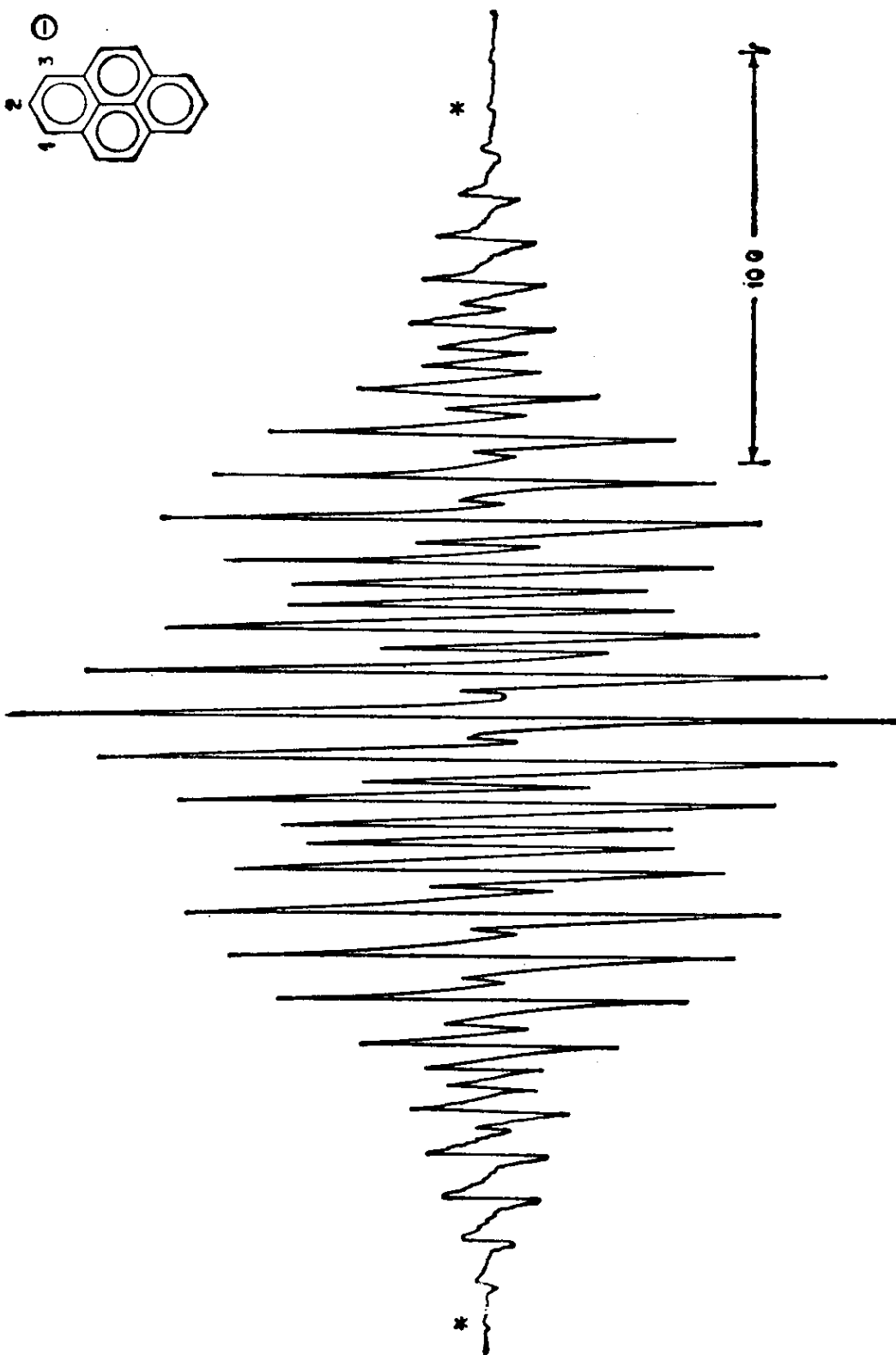
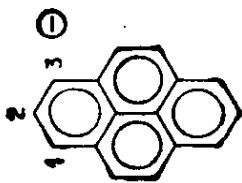
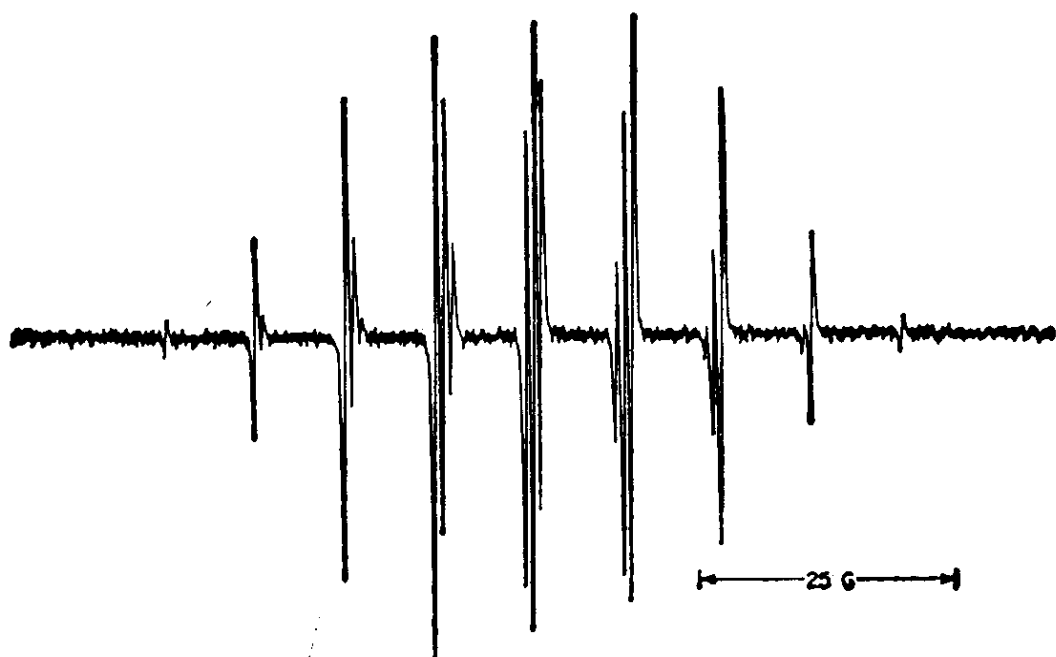
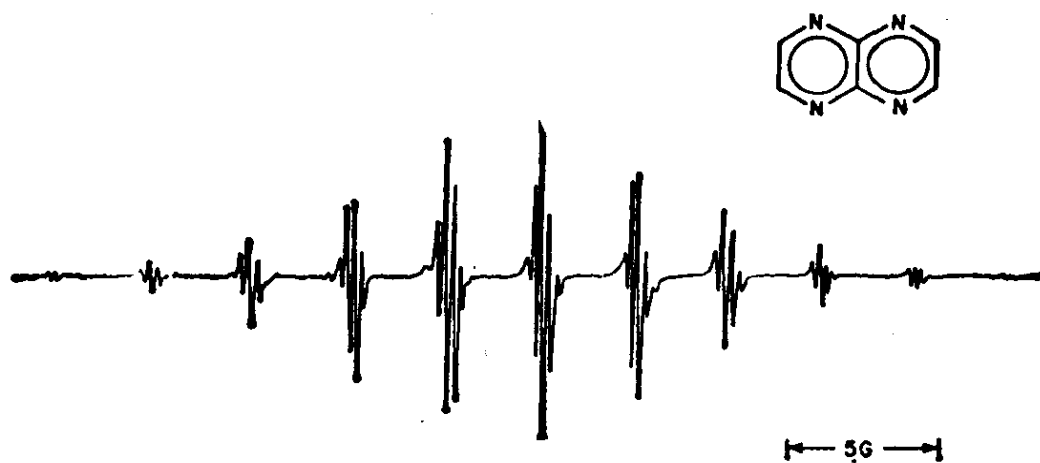


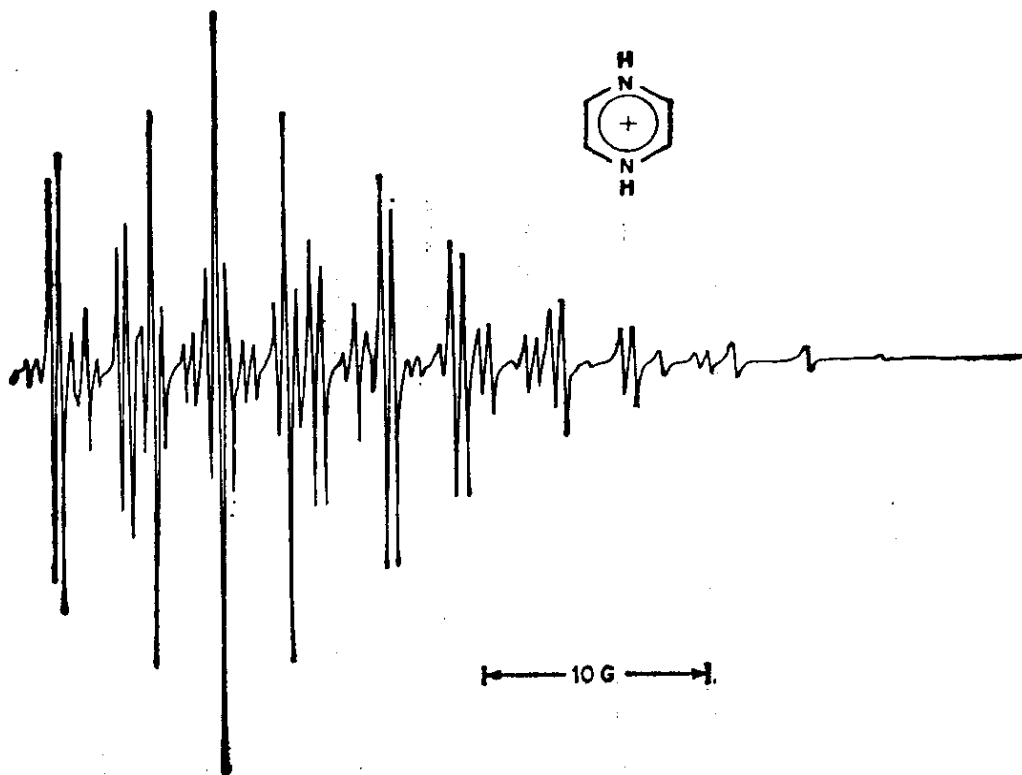
图 2-41 芘负离子基的 ESR 谱



(a) $(CF_3)_2NO$ 的 ESR 谱^[38]



(b) C1=NC2=NC=NC=C2N1 1,4,5,8-四氮杂萘负离子基的 ESR 谱^[39]



(c) C1=CNCC=N1[+] (1,4-二氢化吡嗪)的高场部分 ESR 谱

图 2-42

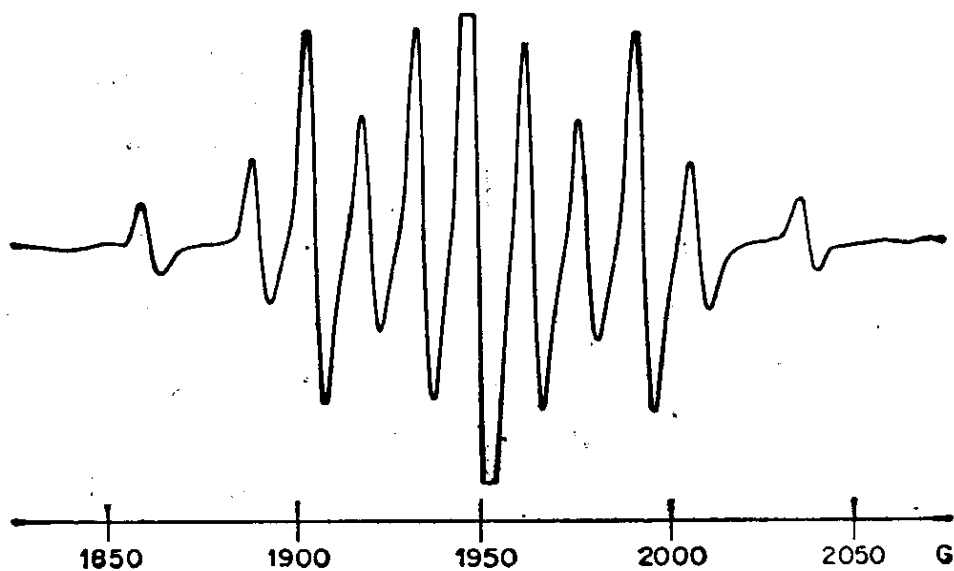


图 2-43 γ 辐照掺杂有 ^{33}S (60%) 的 KCl 单晶的 ESR 谱微波效率为 9.550 千兆赫^[40]

能级	原子前系数的绝对值			
		9(10,11,12)	1(4,5,8)	2(3,6,7)
$\alpha+2.532\beta$	ψ_1	0.422	0.225	0.147
$\alpha+1.802\beta$	ψ_2	0.164	0.296	0.368
$\alpha+1.347\beta$	ψ_3	0.225	0.147	0.422
$\alpha+1.247\beta$	ψ_4	0.296	0.368	0.164
$\alpha+0.879\beta$	ψ_5	0.147	0.422	0.225
$\alpha+0.445\beta$	ψ_6	0.368	0.164	0.296
$\alpha-0.445\beta$	ψ_7	0.368	0.164	0.296
$\alpha-0.879\beta$	ψ_8	0.147	0.422	0.225

习题9 我们常说 Q 值决定于波谱的总宽度，而苯、 CH_3 和周蔡自由基的总宽度依次为 22.5, 69 和 43 高斯,你能不能解释它们的差别原因是什么?

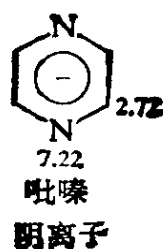
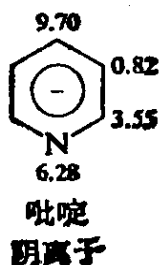
习题10 1,3-丁二烯负离子基的超精细分裂值为 -7.62 和 -2.79 高斯.今问

(a) Q 的平均值是多少?

(b) 你能不能解释一下: 它的 Q 值为什么这样低? (通常 $Q \approx -25 \sim -30$ 高斯)

(c) 用(a)中得到的 Q 的平均值计算自旋密度, 然后再用 Colpa Bolton 公式(设 $Q(0) = -27$ 高斯, $K = -12$ 高斯)计算自旋密度. 比较这两种计算结果.

习题11 吡啶和吡啶负离子基的超精细分裂值如下^[41]:



(a) 设 $Q_{\text{OH}}^{\text{H}} = -27$ 高斯, 计算它们所有的 σ 自旋密度

(b) 请把上述计算结果代入下一公式中, 从而求得 $Q_{(\text{O},\text{P})}^{\text{N}}$ 和 Q_{ON}^{N} 值

$$a^{\text{N}} = Q_{(\text{O},\text{P})}^{\text{N}} \rho_{\text{N}} = Q_{\text{ON}}^{\text{N}} \sum_j \rho_j$$

式中 j 是和氮原子相连接的哪些原子.

第三章 固体中自由基的 ESR 谱

这一章讲固体中自由基的 ESR 谱, 主要是讲单晶中自由基的 ESR 谱. 和溶液自由基相比, 固体中自由基的 ESR 谱要复杂得多. 它的 ESR 谱随晶体对磁场的取向而异, 原因是它的 g 因子和超精细耦合常数 A 都是各向异性的, 也就是说 g 和 A 现在都必须表示成张量形式. 在多数情况下, 由于自由基的 g 值都接近于 g_0 , 因此总可以把 g 张量近似地看成是 $g_0 \mathbf{1}$ 其中 $\mathbf{1}$ 是单位张量. 在这种近似下我们就只要考虑 A 张量, 谱的分析就容易得多. 产生各向异性超精细相互作用的原因是由于电子自旋和核自旋间存在着磁偶极相互作用, 这种作用可以用经典模型加以描述.

g 和 A 的各向异性虽然给波谱的分析带来许多困难, 但它也带来许多好处, 因为它能比溶液自由基提供更多有用的信息. 特别是单晶样品, 分析它们的 ESR 谱可以得到有关自由基的取向、自由基的结构、晶位对称性、分子内或分子间相互作用、晶体点缺陷的本质及其最邻近原子的性质等一系列有用的信息. 因此从 ESR 角度看, 我们所研究的工作物质最好都是单晶样品, 遗憾的是, 这在许多情况下是办不到的. 在这种情况下我们只能研究多晶或粉末样品, 然而由于多晶样品的 ESR 谱往往是一些分辨不好的包络线, 即使在较理想的情况下, 也只能得到 g 和 A 张量的部分信息, 因此和单晶相比其价值就低得多.

广义的讲, 固体中的自由基不仅包括有机自由基而且也包括无机自由基. 固体中顺磁点缺陷等, 内容是很广泛的, 但在这章中我们只着重讨论有机 σ 自由基的 ESR 谱, 其它内容只作简单介绍. 产生固体自由基的方法多数是用紫外辐照、 γ 线辐照、高速电子或中子轰击等方法. 研究较多的单晶样品是有机二元酸和胺基酸, 多晶或粉末样品则是极其广泛的, 如高分子材料、催化剂、甚至

生物上的酶、癌等都作过研究。此外，还可以采用“基块隔离技术” (matrix isolation technique) 进行高活性自由基的 ESR 研究，这就是在超低温条件下，先将惰性气体 (Ar, Ne, He, CH₄ 等) 冷冻成固体，然后把高活性的小分子自由基俘获在超低温固体上进行 ESR 测定。

总之，固体自由基的 ESR 研究是十分重要的。问题是多晶或无规取向谱的研究还有待深入。最近用 ENDOR 方法配合 ESR 带来令人鼓舞的前景。

3-1 自旋哈密顿和单晶中 g 张量的测定

如果自由基中含有 N 个磁性核，则自旋哈密顿的一般形式为

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_i - g_n \beta_n \sum \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{I}}_i \quad (3-1)$$

(3-1) 式中第一项是电子的塞曼能，第二项是电子和核的超精细相互作用能，第三项是核的塞曼能。由于自由基中只有一个未成对电子，故 $S = \frac{1}{2}$ 。

如果自由基中没有磁性核，则 (3-1) 式就只有一项，即

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} \quad (3-2)$$

对于 (3-2) 式，我们可作如下的理解：令

$$\mathbf{H}' = g_e^{-1} \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} \quad (3-3)$$

则 (3-2) 式就可改写成

$$\hat{\mathcal{H}} = -(-g_e \beta \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{H}' = g_e \beta H' \hat{S}_{H'} \quad (3-4)$$

设 $\hat{S}_{H'}$ 的本征函数为 $|\pm\rangle$ ，相应的本征值为 $\pm \frac{1}{2}$ ，即

$$\hat{S}_{H'} |\pm\rangle = \pm \frac{1}{2} |\pm\rangle \quad (3-5)$$

则

$$E_{\pm} = \langle \pm | \hat{\mathcal{H}} | \pm \rangle = \pm \frac{1}{2} g_e \beta H' \quad (3-6)$$

因此在这两能级间产生 ESR 跃迁的共振频率是

$$h\nu = E_+ - E_- = g_e \beta H' \quad (3-7)$$

从形式上看，这和以前所讲的情形是很相似的。但要注意，这里 H' 并不是外磁场，而是一种等效磁场，其大小和方向依赖于晶体对外磁场的取向¹⁾。一般说来， H' 和 H 的方向是不相同的。

必须指出，(3-7)式只是在形式上作了简化，实际上它仍是很复杂的，因为 H' 和 H 之间有(3-3)式的复杂关系。

从(3-7)式可得

$$\begin{aligned} (\Delta E)^2 &= (g_e \beta H')^2 = \beta^2 (g_e H') \cdot (g_e H') \\ &= \beta^2 (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H}) \end{aligned} \quad (3-8)$$

(3-8)式是张量形式，如果我们选定一组正交坐标系 (x, y, z) ，就可把它表示成矩阵形式。原则上说，如何选择这样一组正交坐标系并没有任何的限制，但通常总是根据晶体的外观选择一根或两根晶轴作为正交坐标系的轴，然后按右手正交系的要求选择第三根坐标轴。这样选择的好处完全是为了容易鉴别它们和实验上的方便。当选好正交坐标系 (x, y, z) 后， \hat{S} ， \mathbf{g} 和 \mathbf{H} 可写成

$$\begin{aligned} \hat{S} &= \sum_i \hat{S}_i \mathbf{e}_i \\ \mathbf{g} &= \sum_{j,k} g_{jk} \mathbf{e}_j \mathbf{e}_k \quad (i, j, k, p) = 1, 2, 3 \\ \mathbf{H} &= \sum_p H_p \mathbf{e}_p \end{aligned} \quad (3-9)$$

(3-9)式中 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ 是沿 x, y, z 方向的单位向量，所以

$$\mathcal{H} = \beta \hat{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} = \beta \sum_i \sum_j \sum_k \sum_p \hat{S}_i g_{jk} H_p (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j) (\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{e}_p) \quad (3-10)$$

根据正交性

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j &= \delta_{ij} \\ \mathbf{e}_k \cdot \mathbf{e}_p &= \delta_{kp} \end{aligned} \quad (3-11)$$

式中 δ_{ij}, δ_{kp} 是 kronecker δ 符号，即当 $i=j$ 时 $\delta_{ij}=1$ ， $i \neq j$ 时 $\delta_{ij}=0$ ，因此

1) Wertz Bolton 书中 136 页。定义 $\mathbf{H}_{\text{有效}} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} = g_{\text{有效}} \mathbf{H}$ 是不妥当的。因为容易误解 $\mathbf{H}_{\text{有效}}$ 是和 \mathbf{H} 同方向的。一般说来，这是错误的。

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \sum_i \sum_k \hat{S}_i g_{ik} H_k$$

$$= \beta (\hat{S}_x \hat{S}_y \hat{S}_z) \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} \quad (3-12)$$

(3-12)式就是(3-2)式在选定正交坐标系(x, y, z)后的矩阵形式。

在将(3-8)式写成矩阵形式时要注意,由于向量内积的定义是行向量乘列向量,故

$$(g_e H') \cdot (g_e H') = (g \cdot H)_{\text{转置}} \cdot (g \cdot H) = H_{\text{转置}} \cdot g_{\text{转置}} \cdot g \cdot H$$

因此

$$(\Delta E)^2 = \beta^2 [H_x H_y H_z]$$

$$\cdot \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{yx} & g_{zx} \\ g_{xy} & g_{yy} & g_{zy} \\ g_{xz} & g_{yz} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} \quad (3-13)$$

我们令

$$\left. \begin{aligned} (H_x H_y H_z) &= H (l_x l_y l_z) \\ (\Delta E)^2 &\equiv \beta^2 g_{\text{有效}}^2 H^2 \end{aligned} \right\} \quad (3-14)$$

就得到

$$g_{\text{有效}}^2 = (l_x l_y l_z) \begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{xy} & (g^2)_{xz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \quad (3-15)$$

(3-15)式中 $g^2 = g_{\text{转置}} \cdot g$, $g_{\text{有效}}$ 就是等效的 g 因子。

至此需要作两点说明:(1)实验事实告诉我们,矩阵 g^2 总是对称矩阵. 即 $(g^2)_{ij} = (g^2)_{ji}$, 所以 g^2 的独立矩阵元只有六个。(2)从上述推导可知,实际上只有 g^2 张量才是真正的张量,下文 A^2 张量也是如此。

现在我们就具体讲测定矩阵元 $(g^2)_{ij}$ 的实验方法. 我们让 H 在 xy, yz, zx 三个平面内旋转. 转动的办法可以有两种:一种是恒磁场方向不变,旋转固定在晶体上的正交坐标系. 另一种是固定晶体,旋转磁场. 显然这两种办法完全是等价的,多数实验室中采用的是前一种办法。

首先若 \mathbf{H} 在 xz 平面上, 它和 z 轴的夹角为 θ , 即

$$(l_x, l_y, l_z) = (\sin \theta, 0, \cos \theta)$$

则

$$g_{\text{有效}}^2(\theta) = (\sin \theta, 0, \cos \theta) \begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{xy} & (g^2)_{xz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{bmatrix}$$

$$= (g^2)_{xx} \sin^2 \theta + 2(g^2)_{xz} \sin \theta \cos \theta + (g^2)_{zz} \cos^2 \theta \quad (3-16)$$

当 $\theta = 0^\circ$ 时, 测得的 $g_{\text{有效}}^2(0)$ 即为 $(g^2)_{zz}$. 当 $\theta = 90^\circ$ 时, 测得的 $g_{\text{有效}}^2(90^\circ)$ 即为 $(g^2)_{xx}$. 对于 $(g^2)_{xz}$ 我们可以从实验测得的 $g_{\text{有效}}^2(45^\circ)$ 和 $g_{\text{有效}}^2(135^\circ)$ 得出, 因为

$$g_{\text{有效}}^2(45^\circ) = \frac{1}{2} \{ (g^2)_{xx} + (g^2)_{zz} \} + (g^2)_{xz}$$

$$g_{\text{有效}}^2(135^\circ) = \frac{1}{2} \{ (g^2)_{xx} + (g^2)_{zz} \} - (g^2)_{xz}$$

故

$$(g^2)_{xz} = \frac{1}{2} \{ g_{\text{有效}}^2(45^\circ) - g_{\text{有效}}^2(135^\circ) \} \quad (3-17)$$

同理若 \mathbf{H} 在 xy 平面, 它和 x 轴的夹角为 θ , 则

$$g_{\text{有效}}^2(\theta) = (g^2)_{xx} \cos^2 \theta + 2(g^2)_{xy} \sin \theta \cos \theta + (g^2)_{yy} \sin^2 \theta \quad (3-18)$$

从 $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 45^\circ, 135^\circ$ 可依次求得 $(g^2)_{xx}, (g^2)_{yy}$ 和 $(g^2)_{xy}$

对于 \mathbf{H} 在 yz 平面, 它和 z 轴的夹角为 θ , 则

$$g_{\text{有效}}^2(\theta) = (g^2)_{yy} \sin^2 \theta + 2(g^2)_{yz} \sin \theta \cos \theta + (g^2)_{zz} \cos^2 \theta \quad (3-19)$$

从 $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 45^\circ, 135^\circ$ 可依次求得 $(g^2)_{zz}, (g^2)_{yy}$ 和 $(g^2)_{yz}$.

这样我们就求出九个矩阵元素, 有三个是重复的, 独立的矩阵元素正好是六个.

我们知道, 对于张量来说, 一定存在有一组正交坐标系 (X, Y, Z) , 称为张量的主轴坐标系. 在这组主轴坐标系中, 张量的矩阵形式是对角形, 记作 ${}^d g^2$. 我们在 (x, y, z) 坐标系中求出了矩阵 g^2 后, 紧接着的问题就是要找到张量 g^2 的主轴坐标系 (X, Y, Z) 和 ${}^d g^2$ 的矩阵元素 $(g^2)_{XX}, (g^2)_{YY}, (g^2)_{ZZ}$ 它们称为张量 g^2 的主值.

设实验坐标系 (x, y, z) 和张量主轴坐标系 (X, Y, Z) 的关系

如图 3-1. $e_x e_y e_z$ 是 (x, y, z) 坐标系中的单位向量, $e_X e_Y e_Z$ 是 (X, Y, Z) 坐标系中的单位向量. 则

$$e_X = e_x l_{Xx} + e_y l_{Xy} + e_z l_{Xz}$$

其中 $l_{Xx} = \cos(X, x)$

$$l_{Xy} = \cos(X, y)$$

$$l_{Xz} = \cos(X, z)$$

同理, 我们也可将 e_Y, e_Z 表示成

$e_x e_y e_z$ 的线性组合, 合并这三个式子写成矩阵形式即得

$$\begin{bmatrix} e_X \\ e_Y \\ e_Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} l_{Xx} & l_{Xy} & l_{Xz} \\ l_{Yx} & l_{Yy} & l_{Yz} \\ l_{Zx} & l_{Zy} & l_{Zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{bmatrix} \equiv \mathcal{L} \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{bmatrix} \quad (3-20)$$

(3-20) 式中 \mathcal{L} 是由九个方向余弦做成的矩阵. 要找出主轴坐标系 (X, Y, Z) , 实际上就是找这些方向余弦. 由于方向余弦满足正交归一化条件, 所以 \mathcal{L} 是一个么正矩阵, 它满足 $\mathcal{L}^+ = \mathcal{L}^{-1}$.

从(3-20)式可知, 张量 g^2 在 (X, Y, Z) 中是

$$\begin{aligned} g^2 &= \sum_{i=X,Y,Z} (g^2)_{ii} e_i e_i \\ &= (e_X e_Y e_Z) \begin{bmatrix} (g^2)_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & (g^2)_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & (g^2)_{ZZ} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_X \\ e_Y \\ e_Z \end{bmatrix} \\ &= (e_x e_y e_z) \mathcal{L}^+ \begin{bmatrix} (g^2)_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & (g^2)_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & (g^2)_{ZZ} \end{bmatrix} \mathcal{L} \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{bmatrix} \quad (3-21) \end{aligned}$$

而张量 g^2 在 (x, y, z) 坐标系中为

$$\begin{aligned} g^2 &= \sum_i \sum_{j=X,Y,Z} (g^2)_{ij} e_i e_j \\ &= (e_x e_y e_z) \begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{xy} & (g^2)_{xz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{bmatrix} \quad (3-22) \end{aligned}$$

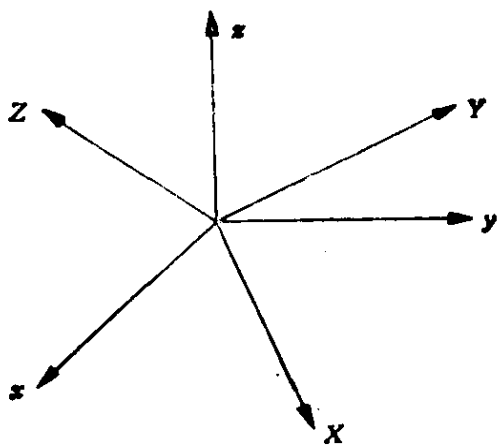


图 3-1 (x, y, z) 坐标系和张量主轴坐标系 (X, Y, Z) 的关系

比较(3-21)和(3-22)式即得

$$\left. \begin{aligned} (\mathbf{g}^2) &= \mathcal{L}^+ ({}^d \mathbf{g}^2) \mathcal{L} \\ ({}^d \mathbf{g}^2) &= \mathcal{L} (\mathbf{g}^2) \mathcal{L}^+ \end{aligned} \right\} \quad (3-23)$$

具体写出来即为

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} l_{Xx} & l_{Xy} & l_{Xz} \\ l_{Yx} & l_{Yy} & l_{Yz} \\ l_{Zx} & l_{Zy} & l_{Zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (\mathbf{g}^2)_{xx} & (\mathbf{g}^2)_{xy} & (\mathbf{g}^2)_{xz} \\ (\mathbf{g}^2)_{yx} & (\mathbf{g}^2)_{yy} & (\mathbf{g}^2)_{yz} \\ (\mathbf{g}^2)_{zx} & (\mathbf{g}^2)_{zy} & (\mathbf{g}^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_{Xx} & l_{Yx} & l_{Zx} \\ l_{Xy} & l_{Yy} & l_{Zy} \\ l_{Xz} & l_{Yz} & l_{Zz} \end{bmatrix} \\ = \begin{bmatrix} (\mathbf{g}^2)_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & (\mathbf{g}^2)_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & (\mathbf{g}^2)_{ZZ} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3-24)$$

容易看出(3-24)式还可以改写成下一形式:

$$(\mathbf{g}^2) \begin{bmatrix} l_{Xx} & l_{Yx} & l_{Zx} \\ l_{Xy} & l_{Yy} & l_{Zy} \\ l_{Xz} & l_{Yz} & l_{Zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (\mathbf{g}^2)_{XX} l_{Xx} & (\mathbf{g}^2)_{YY} l_{Yx} & (\mathbf{g}^2)_{ZZ} l_{Zx} \\ (\mathbf{g}^2)_{XX} l_{Xy} & (\mathbf{g}^2)_{YY} l_{Yy} & (\mathbf{g}^2)_{ZZ} l_{Zy} \\ (\mathbf{g}^2)_{XX} l_{Xz} & (\mathbf{g}^2)_{YY} l_{Yz} & (\mathbf{g}^2)_{ZZ} l_{Zz} \end{bmatrix} \quad (3-25)$$

这就是说, $(\mathbf{g}^2)_{XX}$, $(\mathbf{g}^2)_{YY}$, $(\mathbf{g}^2)_{ZZ}$ 实际上就是 (\mathbf{g}^2) 的三个本征值, 其相应的本征列向量为

$$\begin{bmatrix} l_{Xx} \\ l_{Xy} \\ l_{Xz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_{Yx} \\ l_{Yy} \\ l_{Yz} \end{bmatrix} \text{ 和 } \begin{bmatrix} l_{Zx} \\ l_{Zy} \\ l_{Zz} \end{bmatrix}$$

所以, 在确定了张量 \mathbf{g}^2 在实验坐标系 (x, y, z) 的矩阵形式后, 找张量主值和主轴坐标系 (X, Y, Z) 的过程在数学上就是求本征值和本征向量的问题. 下面我们会讲到, 对于含有磁性核的体系, 超精细偶合张量 \mathbf{A} 也有找张量主值和主轴坐标系的问题, 其原理是相同的, 我们将给一个实例说明之.

3-2 产生各向异性超精细相互作用的原因

在固体中超精细偶合常数也是个张量. 也就是说对不同的取向来说, 超精细偶合常数具有不同的值. 在溶液中我们讲过各向同性的超精细偶合常数 a , 指出它是由费米接触超精细相互作用

引起的。只有当核上有净的未成对电子自旋密度时，它才不等于零。在固体中除了有费米接触超精细相互作用外，还有一种偶极相互作用，后者可以用经典理论加以描述，即

$$E_{\text{偶极}} = \frac{\boldsymbol{\mu}_e \cdot \boldsymbol{\mu}_N}{r^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{r})}{r^5} \quad (3-26)$$

将 $\boldsymbol{\mu}_e = -g\beta\hat{\mathbf{S}}$, $\boldsymbol{\mu}_N = +g_n\beta_n\hat{\mathbf{I}}$ 代入(3-26)式，即得

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{偶极}} = -g\beta g_n\beta_n \left\{ \frac{\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}}{r^3} - \frac{3(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{r})(\hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right\} \quad (3-27)$$

在选定实验坐标系(x, y, z)后，展开(3-27)式，即得

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{偶极}} &= -g\beta g_n\beta_n \left\{ \left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle \hat{S}_x \hat{I}_x + \left\langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\rangle \hat{S}_y \hat{I}_y \right. \\ &\quad + \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \hat{S}_z \hat{I}_z - \left\langle \frac{3xy}{r^5} \right\rangle (\hat{S}_x \hat{I}_y + \hat{S}_y \hat{I}_x) \\ &\quad \left. - \left\langle \frac{3xz}{r^5} \right\rangle (\hat{S}_x \hat{I}_z + \hat{S}_z \hat{I}_x) - \left\langle \frac{3yz}{r^5} \right\rangle (\hat{S}_y \hat{I}_z + \hat{S}_z \hat{I}_y) \right\} \\ &\equiv (\hat{S}_x \hat{S}_y \hat{S}_z) \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{bmatrix} \equiv \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{T} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (3-28) \end{aligned}$$

其中

$$T_{ij} \equiv -g\beta g_n\beta_n \left\langle \frac{r^2 \delta_{ij} - 3ij}{r^5} \right\rangle \quad (i, j = x, y, z) \quad (3-29)$$

(3-28)式中括号 $\langle \rangle$ 的意义是对电子波函数求平均，原因是电子并不是固定在空间的某一点上。式中的张量 \mathbf{T} 就是各向异性超精细耦合张量。容易看出，它是个无迹张量，即它的主对角线矩阵元之和等于零

$$T_r(\mathbf{T}) \equiv T_{xx} + T_{yy} + T_{zz} = 0 \quad (3-30)$$

正因为 \mathbf{T} 张量是无迹的，所以在溶液中由于自由基的快速滚动而被平均掉了，其平均值为 $\frac{1}{3} T_r(\mathbf{T}) = 0$ 。

将 \mathbf{T} 张量加上各向同性的费米接触项 $a\mathbf{1}$ 后，就得到了电子和磁性核的总超精细耦合张量 \mathbf{A} 。

$$\mathbf{A} = a\mathbf{1} + \mathbf{T} \quad (3-31)$$

所以

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{hf}} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (3-32)$$

这就是超精细相互作用能的一般形式。对于多核体系

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{hf}} = \sum_i \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_i \quad (3-33)$$

3-3 实验谱的分析

有了自旋哈密顿的表达式后，就可用它来分析实验谱。文献上有两种形式上很不相同的办法，但实质上它们完全是等价的¹⁾。因为它们都是求 $\hat{\mathcal{H}}$ 算符的本征值问题。在本书中我们只介绍一种近似方法。在许多情况下，这种近似是可用的，但在某些特殊体系中，这种近似是不允许的，需作更严格的理论处理。

我们的近似有两条：

(1) 设 $\mathbf{g} = g_0\mathbf{1}$ 。对自由基来说， \mathbf{g} 值总接近于 g_0 。和 g_0 相比，各向异性值总是很小的。

(2) 电子塞曼项很强，占主导地位。因此 $\hat{\mathbf{S}}$ 沿 \mathbf{H} 方向量子化。即若 $\mathbf{H} = H\mathbf{1}$ ，则 $\hat{\mathbf{S}} = \hat{S}_H\mathbf{1}$ ，其中 $\mathbf{1}$ 为 \mathbf{H} 方向的单位向量。

在这两条近似下

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \beta \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}} - g_n \beta_n H \cdot \hat{\mathbf{I}} \\ &= g\beta H \hat{S}_H - g_n \beta_n \left(\frac{-\hat{S}_H}{g_n \beta_n} \mathbf{1} \cdot \mathbf{A} + H \right) \cdot \hat{\mathbf{I}} \\ &= g\beta H M_S - g_n \beta_n \left(\frac{-M_S}{g_n \beta_n} \mathbf{1} \cdot \mathbf{A} + H \right) \cdot \hat{\mathbf{I}} \end{aligned}$$

或者

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H M_S - g_n \beta_n H_{\text{有效}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (3-34)$$

式中

$$\mathbf{H}_{\text{有效}} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{\text{hf}}$$

$$\mathbf{H}_{\text{hf}} = -\frac{M_S}{g_n \beta_n} \mathbf{1} \cdot \mathbf{A}$$

1) 本书采用 Wertz 和 Bolton 书中所讲的一种方法，它比较实用。Atherton 书中所讲是另一种方法，两者是等价的。

\hat{S}_H 的本征函数为 $|M_S\rangle$, 相应的本征值 $M_S = \pm \frac{1}{2}$.

H_{hf} 的物理意义是核上的超精细磁场, 这个磁场可以很大. 例如若质子的超精细偶合常数为 100 兆赫, 则 $|H_{hf}|$ 就有 11700 高斯.

$$|H_{hf}| = \left| \frac{-M_S \mathbf{1} \cdot \mathbf{A}}{\frac{g_n \rho_n}{h}} \right| = \frac{\frac{1}{2} \times 100 \times 10^6 \text{秒}^{-1}}{\frac{5.585 \times 5.051 \times 10^{-24} \text{尔格/高斯}}{6.626 \times 10^{-27} \text{尔格} \cdot \text{秒}}}$$

$$= 11700 \text{ 高斯}$$

这里我们不要和核在电子上建立的超精细磁场相混淆, 对于后者它只有 18 高斯, 即两条超精细线裂距的一半

$$|H_{hf}^*| = \left| \frac{-M_S \mathbf{1} \cdot \mathbf{A}}{\frac{g_e \beta}{h}} \right| = \frac{\frac{1}{2} \times 100 \times 10^6 \text{秒}^{-1}}{\frac{2.0023 \times 9.274 \times 10^{-21} \text{尔格/高斯}}{6.626 \times 10^{-27} \text{尔格} \cdot \text{秒}}}$$

$$= 18 \text{ 高斯}$$

下面我们分三种情况讨论之.

(情况 1) 设 $|H| \gg |H_{hf}|$. 这种情况是很少见的 ($|A| \ll 10$ 高斯). 在这个情况下, \hat{I} 也在 H 方向上量子化. 即 $\hat{I} = \hat{I}_H \cdot \mathbf{1}$. 因此若 \hat{I}_H 的本征函数为 $|M_I\rangle$, 则

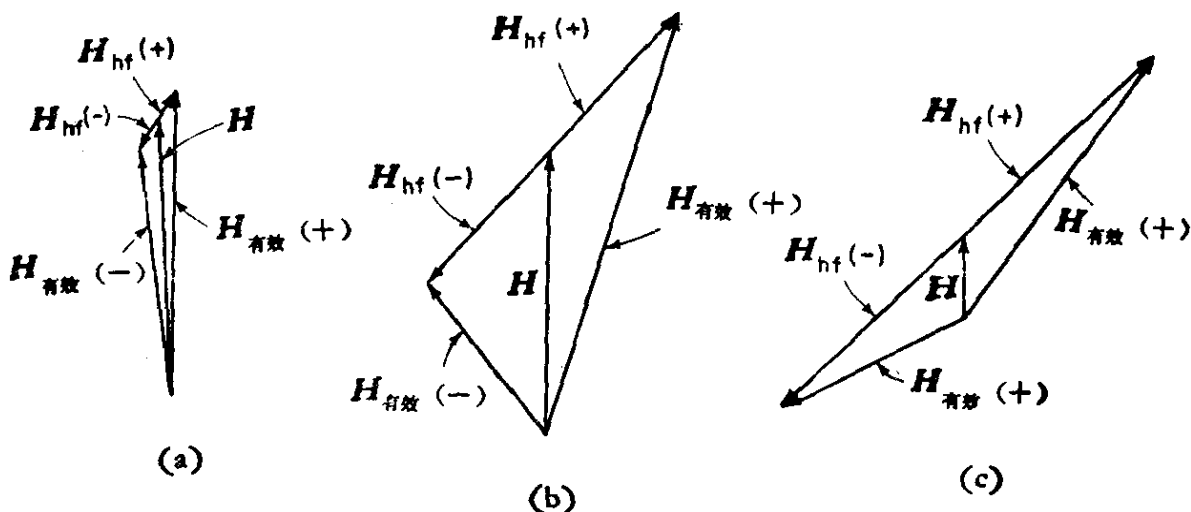


图 3-2 外磁场 H 和超精细磁场 H_{hf} 的向量加和 ($I = \frac{1}{2}$)

正、负号依次代表 $M_I = +\frac{1}{2}$ 和 $M_I = -\frac{1}{2}$

(a) $|H| \gg |H_{hf}|$ (b) $|H| \approx |H_{hf}|$ (c) $|H| \ll |H_{hf}|$

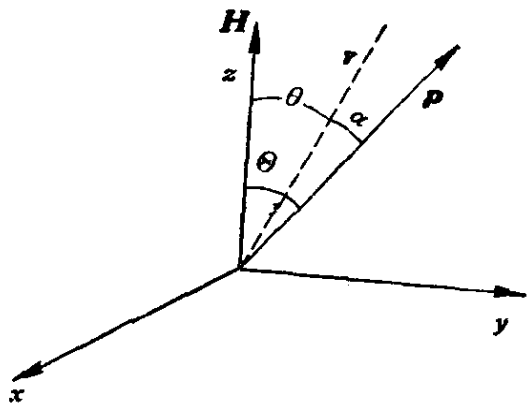
$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H M_S + M_S M_I (\mathbf{1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{1}) - g_n \beta_n H M_I \quad (3-35)$$

我们令 \mathbf{H} 方向为 Z 方向, 则

$$\mathbf{1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{1} = A_{zz} = a + T_{zz} \quad (3-36)$$

$$T_{zz} = g\beta g_n \beta_n \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right\rangle$$

(3-36) 式中的 θ 是 \mathbf{r} 和 \mathbf{H} 的夹角, 这在实用上很不方便, 需要变更一下.



令 α 代表 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 轨道向量间的夹角, Θ 为 \mathbf{p} 轨道和 \mathbf{H} 间的夹角, 可以证明 (例题 1)

$$\left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right\rangle = \left\langle \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2r^3} \right\rangle (3 \cos^2 \Theta - 1) \quad (3-37)$$

我们令 $B \equiv g\beta g_n \beta_n \left\langle \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2r^3} \right\rangle$, 则 (3-35) 式就变成

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H M_S + [a + B(3 \cos^2 \Theta - 1)] M_S M_I - g_n \beta_n H M_I \quad (3-38)$$

这就是情形 1 的自旋哈密顿式.

(情况 2) 设 $|\mathbf{H}| \ll |\mathbf{H}_{\text{hf}}|$. 这种情况是常见的, 只要 $|\mathbf{A}| \gg 10$ 高斯就属这种情况. 这时 $\hat{\mathbf{I}}$ 和 $\hat{\mathbf{S}}$ 的量子化方向不一样: $\hat{\mathbf{S}}$ 在 \mathbf{H} 方向量子化, 而 $\hat{\mathbf{I}}$ 在 \mathbf{H}_{hf} 方向量子化.

从 (3-28) 式知, 此时

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{偶极}} = g\beta g_n \beta_n \left\{ \left\langle \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \right\rangle S_z I_z + \left\langle \frac{3xz}{r^5} \right\rangle S_z I_x + \left\langle \frac{3yz}{r^5} \right\rangle S_z I_y \right\}$$

可以证明

$$\left. \begin{aligned} g\beta g_n \beta_n \left\langle \frac{3xz}{r^5} \right\rangle &= 3B \sin \Theta \cos \Theta \\ g\beta g_n \beta_n \left\langle \frac{3yz}{r^5} \right\rangle &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-39)$$

因此

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= g\beta H M_s + M_s \{ [a + B(3 \cos^2 \Theta - 1)] \hat{I}_z + 3B \cos \Theta \sin \Theta \hat{I}_x \} \\ &= g\beta H M_s - g_n \beta_n \{ H_{\parallel} \hat{I}_z + H_{\perp} \hat{I}_x \} \end{aligned} \quad (3-40)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} H_{\parallel} &\equiv \frac{-M_s}{g_n \beta_n} [a + B(3 \cos^2 \Theta - 1)] \\ H_{\perp} &\equiv \frac{-M_s}{g_n \beta_n} [3B \cos \Theta \sin \Theta] \end{aligned} \right\} \quad (3-41)$$

设 \hat{I}_z 的本征函数为 $|\alpha_n\rangle$ 和 $|\beta_n\rangle$, 则以 $|\alpha_n\rangle|\beta_n\rangle$ 作基函数时, $\hat{\mathcal{H}}$ 的矩阵表象是

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{array}{c} \langle \alpha_n | \\ \langle \beta_n | \end{array} \left[\begin{array}{cc} g\beta H M_s - \frac{1}{2} g_n \beta_n H_{\parallel} & \frac{-g_n \beta_n H_{\perp}}{2} \\ \frac{-g_n \beta_n H_{\perp}}{2} & g\beta H M_s + \frac{g_n \beta_n H_{\parallel}}{2} \end{array} \right] \begin{array}{c} |\alpha_n\rangle \\ |\beta_n\rangle \end{array} \quad (3-42)$$

体系的能量为

$$\begin{aligned} E &= g\beta H M_s \mp \frac{g_n \beta_n}{2} [H_{\parallel}^2 + H_{\perp}^2]^{\frac{1}{2}} \\ &= g\beta H M_s \mp \frac{g_n \beta_n}{2} |\mathbf{H}_{\text{hf}}| \\ &= g\beta H M_s \pm \frac{M_s}{2} \{ [a + B(3 \cos^2 \Theta - 1)]^2 + 9B^2 \sin^2 \Theta \cos^2 \Theta \}^{\frac{1}{2}} \\ &= g\beta H M_s \pm \frac{M_s}{2} \{ (a - B)^2 + 3B(2a + B) \cos^2 \Theta \}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (3-43)$$

令

$$\mathcal{A} \equiv \frac{1}{g\beta} \{ (a - B)^2 + 3B(2a + B) \cos^2 \Theta \}^{\frac{1}{2}} \quad (3-44)$$

则对于固定微波频率的 ESR 跃迁

$$H_r = \frac{h\nu}{g\beta} \pm \frac{1}{2} \mathcal{A} = H_0 \pm \frac{1}{2} \mathcal{A} \quad (3-45)$$

这就是情况 2 的结果.

在实际问题中常遇到两种特殊情况.

(甲) $a \approx 0$, 此时

$$\mathcal{A} = \frac{B}{g\beta} (1 + 3 \cos^2 \Theta)^{\frac{1}{2}} \quad (3-46)$$

(乙) $a \gg B$

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &\cong \frac{1}{g\beta} \{a^2 - 2aB + 6aB \cos^2 \Theta\}^{\frac{1}{2}} \\ &\approx \frac{1}{g\beta} \cdot a \left\{ 1 + \frac{2B}{a} (3 \cos^2 \Theta - 1) \right\}^{\frac{1}{2}} \\ &\approx \frac{1}{g\beta} \{a + B(3 \cos^2 \Theta - 1)\} \end{aligned} \quad (3-47)$$

(情况 3) $|\mathbf{H}| \approx |\mathbf{H}_{\text{eff}}|$. 这是最复杂的情况. 从(3-34)式

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= g\beta H M_s - g_n \beta_n \left(\frac{-M_s}{g_n \beta_n} \mathbf{1} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{H} \right) \cdot \hat{\mathbf{I}} \\ &= g\beta H M_s - g_n \beta_n \mathbf{H}_{\text{有效}}(M_s) \cdot \hat{\mathbf{I}} \\ &= g\beta H M_s - g_n \beta_n |\mathbf{H}_{\text{有效}}(M_s)| \hat{I}_{H_{\text{有效}}(M_s)} \end{aligned} \quad (3-48)$$

今设 $|\alpha_e \alpha'_n\rangle, |\alpha_e \beta'_n\rangle$ 为 $\hat{\mathcal{H}}(+)$ 的本征函数, $|\beta_e \alpha''_n\rangle, |\beta_e \beta''_n\rangle$ 为 $\hat{\mathcal{H}}(-)$ 的本征函数, 其中 $|\alpha'_n\rangle, |\beta'_n\rangle$ 是 $\hat{I}_{H_{\text{有效}}(+)}$ 的本征函数, $|\alpha''_n\rangle, |\beta''_n\rangle$ 是 $\hat{I}_{H_{\text{有效}}(-)}$ 的本征函数, 即

$$\begin{aligned} \hat{I}_{H_{\text{有效}}(+)} \begin{bmatrix} |\alpha'_n\rangle \\ |\beta'_n\rangle \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} |\alpha'_n\rangle \\ -\frac{1}{2} |\beta'_n\rangle \end{bmatrix} \\ \hat{I}_{H_{\text{有效}}(-)} \begin{bmatrix} |\alpha''_n\rangle \\ |\beta''_n\rangle \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} |\alpha''_n\rangle \\ -\frac{1}{2} |\beta''_n\rangle \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3-49)$$

必须注意, $|\alpha'_n\rangle, |\beta'_n\rangle$ 和 $|\alpha''_n\rangle, |\beta''_n\rangle$ 是不同的. 若 $\mathbf{H}_{\text{有效}}(+)$ 和 $\mathbf{H}_{\text{有效}}(-)$ 的夹角为 θ , 可以证明这两组核自旋波函数之间存在下

列关系式(例题 2):

$$\begin{aligned} |\alpha'_n\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} |\alpha''_n\rangle - \sin \frac{\theta}{2} |\beta''_n\rangle \\ |\beta'_n\rangle &= \sin \frac{\theta}{2} |\alpha''_n\rangle + \cos \frac{\theta}{2} |\beta''_n\rangle \end{aligned} \quad (3-50)$$

所以, 在选定 $|\alpha_e\alpha'_n\rangle |\alpha_e\beta'_n\rangle |\beta_e\alpha''_n\rangle |\beta_e\beta''_n\rangle$ 为基函数后, 体系的能量即为

$$\begin{aligned} E_{\alpha_e\alpha'_n} &= \langle \alpha_e\alpha'_n | \hat{\mathcal{H}} (+) | \alpha_e\alpha'_n \rangle \\ &= \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_n\beta_n | \mathbf{H}_{\text{有效}} (+) | \\ E_{\alpha_e\beta'_n} &= \langle \alpha_e\beta'_n | \hat{\mathcal{H}} (+) | \alpha_e\beta'_n \rangle \\ &= \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_n\beta_n | \mathbf{H}_{\text{有效}} (+) | \\ E_{\beta_e\alpha''_n} &= \langle \beta_e\alpha''_n | \hat{\mathcal{H}} (-) | \beta_e\alpha''_n \rangle \\ &= -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_n\beta_n | \mathbf{H}_{\text{有效}} (-) | \\ E_{\beta_e\beta''_n} &= \langle \beta_e\beta''_n | \hat{\mathcal{H}} (-) | \beta_e\beta''_n \rangle \\ &= -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_n\beta_n | \mathbf{H}_{\text{有效}} (-) | \end{aligned} \quad (3-51)$$

按照选律 $\Delta M_S = 1$, 现在有四个允许跃迁

$$\begin{aligned} \Delta E_a &= E_{\alpha_e\beta'_n} - E_{\beta_e\alpha''_n} \\ &= g\beta H + \frac{1}{2} g_n\beta_n \{ | \mathbf{H}_{\text{有效}} (+) | + | \mathbf{H}_{\text{有效}} (-) | \} \\ \Delta E_b &= E_{\alpha_e\beta'_n} - E_{\beta_e\beta''_n} \\ &= g\beta H + \frac{1}{2} g_n\beta_n \{ | \mathbf{H}_{\text{有效}} (+) | - | \mathbf{H}_{\text{有效}} (-) | \} \\ \Delta E_c &= E_{\alpha_e\alpha'_n} - E_{\beta_e\alpha''_n} \\ &= g\beta H - \frac{1}{2} g_n\beta_n \{ | \mathbf{H}_{\text{有效}} (+) | - | \mathbf{H}_{\text{有效}} (-) | \} \\ \Delta E_d &= E_{\alpha_e\alpha'_n} - E_{\beta_e\beta''_n} \\ &= g\beta H - \frac{1}{2} g_n\beta_n \{ | \mathbf{H}_{\text{有效}} (+) | + | \mathbf{H}_{\text{有效}} (-) | \} \end{aligned} \quad (3-52)$$

它们的相对强度是

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_a &= |\langle \alpha_e \beta'_n | S^+ | \beta_e \alpha''_n \rangle|^2 = |\langle \beta'_n | \alpha''_n \rangle|^2 \\ &= \left| \sin \frac{\theta}{2} \langle \alpha''_n | \alpha''_n \rangle + \cos \frac{\theta}{2} \langle \beta''_n | \alpha''_n \rangle \right|^2 = \sin^2 \frac{\theta}{2} \end{aligned} \quad (3-53)$$

$$\mathcal{I}_b = |\langle \alpha_e \beta'_n | S^+ | \beta_e \beta''_n \rangle|^2 = \cos^2 \frac{\theta}{2}$$

同理, $\mathcal{I}_d = \mathcal{I}_a$, $\mathcal{I}_c = \mathcal{I}_b$

这就是情况 3 的结果, 情况 3 是最一般的情况. 情况 1 和 2 只是它的特例.

对于情况 1, $|H| \gg |H_{\text{hf}}|$, 则 $\theta \approx 0^\circ$ $|\alpha'_n\rangle \approx |\alpha''_n\rangle$, 故跃迁 b, c 是强跃迁

$$\Delta E_b - \Delta E_c = g_n \beta_n \{ |H_{\text{有效}}(+)| - |H_{\text{有效}}(-)| \} \approx 2g_n \beta_n |H_{\text{hf}}|$$

跃迁 a, d 是强度很弱的线.

对于情况 3, $|H| \ll |H_{\text{hf}}|$, 则 $\theta \approx 180^\circ$ $|\alpha'_n\rangle \approx |\beta''_n\rangle$, 所以跃迁 a, d 成为强跃迁, 而跃迁 b, c 却成为弱跃迁

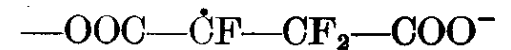
$$\Delta E_a - \Delta E_d = g_n \beta_n \{ |H_{\text{有效}}(+)| + |H_{\text{有效}}(-)| \} \approx 2g_n \beta_n |H_{\text{hf}}|$$

对于情况 2, 一般就可以看到四条谱线, 它们的强度满足 (3-53) 式.

3-4 一个实例

我们用 γ 辐照全氟代丁二酸钠单晶的实例^[42] 来说明前三节

的内容, 它是单斜晶体, γ 辐照的结果打掉一个氟原子成为



自由基. 这一节我们将分析它的 α 氟原子的超精细偶合张量.

由于晶轴 c 和 b 已是互相垂直的两根轴, 所以它们

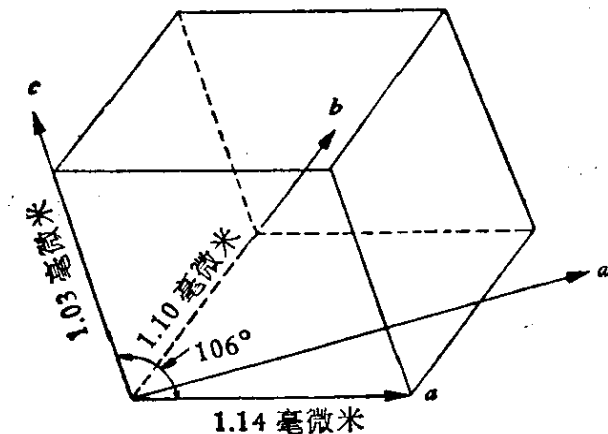


图 3-3 全氟代丁二酸钠单晶的正交坐标系 (a^*, b, c)

就可选作实验正交坐标系的两轴, 但 a 和 c 夹 106° 角, 所以第三

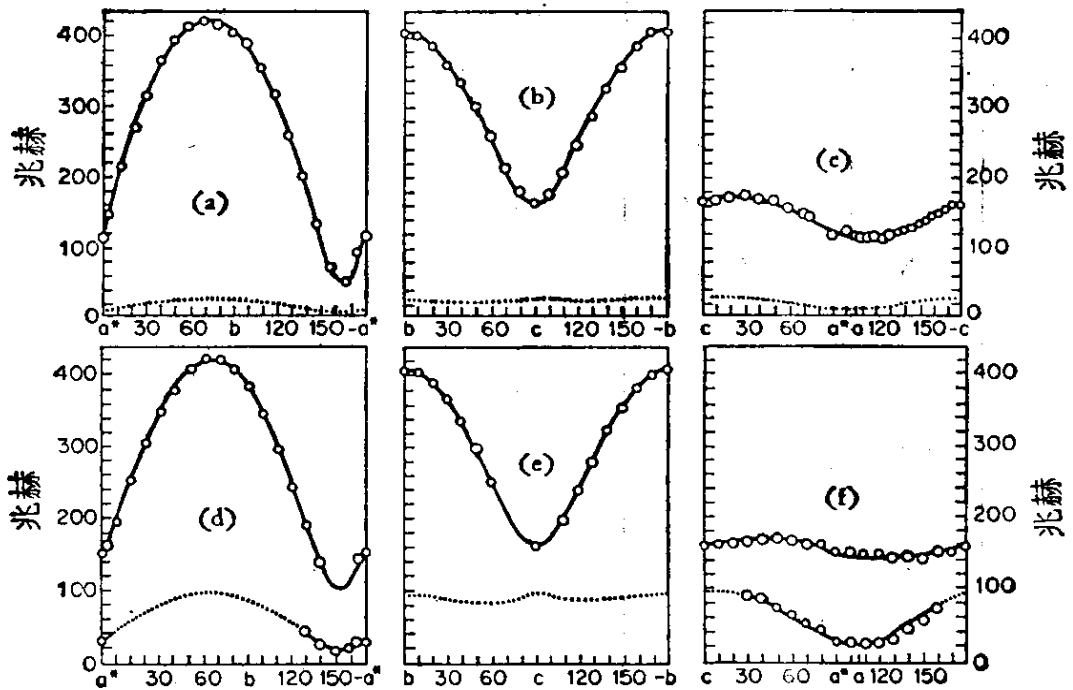
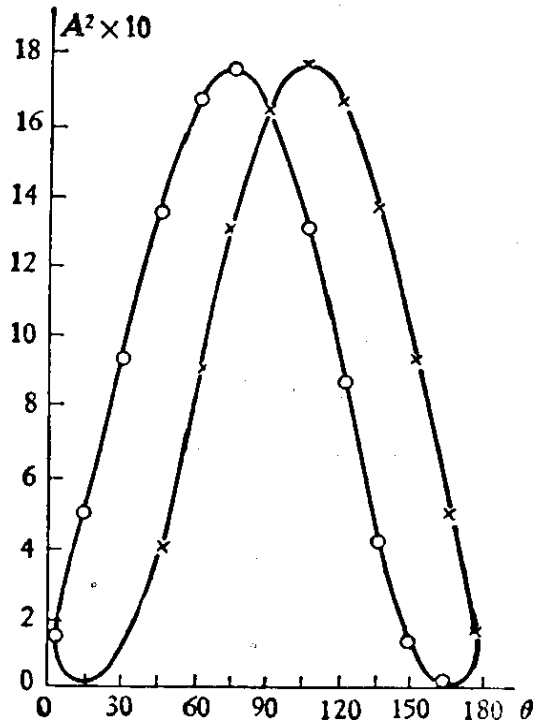


图 3-4 $-\text{OOC}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{COO}-$ 自由基超精细
偶合(兆赫)的角度依赖关系

根实验坐标轴 a^* 必须另选, 使 a^*bc 成为右手正交坐标系(图3-3). 其中 a^* 垂直 bc 平面. 图3-4 是 α 氟原子的超精细偶合常数随角度变化的关系. 图中只画出方向余弦为上面符号

$$\begin{bmatrix} 0.282 & \pm 0.958 & 0.001 \\ 0.223 & \mp 0.069 & 0.972 \\ 0.933 & \mp 0.278 & -0.235 \end{bmatrix}$$

的自由基. 磁场 H 分别在 a^*b , bc 和 a^*c 平面内图3-4中 (a), (b), (c) 是 $\nu=9000$ 兆赫, (d), (e), (f) 是 $\nu=35000$ 兆赫实验下求得的结果. 左图是 H 在 a^*b 平面中两个晶位对称自由基都反映的结果.

根据此图可以求得 A^2 张量的矩阵元. 为简单起见, 我们先不考虑核的塞曼项. 结果如表3-1.

表3-1 从图3-4 求得的超精细数据

平面	θ 度	A^2 (兆赫) ²	张 量 元 素
a^*b	0	1.61×10^4	$(A^2)_{a^*a^*}$
	90°	16.24×10^4	$(A^2)_{bb}$
	45°	13.84×10^4	$(A^2)_{a^*b} = \frac{(13.84 - 4.29) \times 10^4}{2} = 4.78 \times 10^4$
	135°	4.29×10^4	
bc	0	16.48×10^4	$(A^2)_{bb}$ (这里有些差别是实验引起的)
	90	2.72×10^4	$(A^2)_{cc}$
	45	9.67×10^4	$(A^2)_{bc} = \frac{(9.67 - 9.99) \times 10^4}{2} = -0.16 \times 10^4$
	135	9.99×10^4	
ca^*	0	2.69×10^4	$(A^2)_{cc}$
	90	1.59×10^4	$(A^2)_{a^*a^*}$
	45	2.69×10^4	$(A^2)_{a^*c} = \frac{(2.69 - 1.42) \times 10^4}{2} = 0.64 \times 10^4$
	135	1.42×10^4	

由表 3-1 可得 A^2 张量在 a^*bc 的矩阵形式为

$$\begin{bmatrix} 1.60 & 4.78 & 0.64 \\ 4.78 & 16.36 & -0.16 \\ 0.64 & -0.16 & 2.71 \end{bmatrix} \times 10^4 (\text{兆赫})^2$$

$$\begin{bmatrix} 1.60 & -4.78 & 0.64 \\ -4.78 & 16.36 & 0.16 \\ 0.64 & 0.16 & 2.71 \end{bmatrix} \times 10^4 (\text{兆赫})^2$$
(3-54)

由于单胞中有两个可能的自由基晶位，它们是相互晶位对称的(site symmetry)，所以右面的张量就是晶位对称自由基的张量。

这两个张量久期行列式的一般形式为

$$\begin{vmatrix} a-\lambda & \pm d & e \\ \pm d & b-\lambda & \pm f \\ e & \pm f & c-\lambda \end{vmatrix} = 0$$
(3-55)

展开之，即得

$$\lambda^3 - (a+b+c)\lambda^2 + (ab+bc+ca-d^2-e^2-f^2)\lambda - (abc+2def-e^2b-d^2c-f^2a) = 0$$
(3-56)

代入具体数值后，即得

$$\lambda^3 - (20.67 \times 10^4)\lambda^2 + (51.56 \times 10^8)\lambda - (1.30 \times 10^{12}) = 0$$
(3-57)

这个代数方程的根为 $(17.77, 2.89 \text{ 和 } 0.011) \times 10^4$ ，即

$${}^dA^2 = \begin{bmatrix} 17.77 & 0 & 0 \\ 0 & 2.89 & 0 \\ 0 & 0 & 0.011 \end{bmatrix} \times 10^4 (\text{兆赫})^2$$
(3-58)

或

$${}^dA = \begin{bmatrix} \sqrt{17.77} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2.89} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{0.011} \end{bmatrix} \times 10^2 (\text{兆赫})$$

$$= \begin{bmatrix} 422 & 0 & 0 \\ 0 & 170 & 0 \\ 0 & 0 & 11 \end{bmatrix} (\text{兆赫})$$
(3-59)

这里要注意：在开方时会出现正、负两个可能的符号，究竟应采取什么符号呢？下文将讨论之，原则是所取的符号应最佳的符合实验谱。因为不同的符号会导致不同的结果，所以我们可利用这点来判断它们的相对符号。

方向余弦的求法是解下一方程组：

$$\left. \begin{aligned} (1.60 - \lambda_i)l_{i1} \pm 4.78l_{i2} + 0.64l_{i3} &= 0 \\ \pm 4.78l_{i1} + (16.36 - \lambda_i)l_{i2} \mp 0.16l_{i3} &= 0 \\ 0.64l_{i1} \mp 0.16l_{i2} + (2.71 - \lambda_i)l_{i3} &= 0 \\ l_{i1}^2 + l_{i2}^2 + l_{i3}^2 &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (3-60)$$

上述四个方程中，线性独立的只是三个。代入 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 后即得

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \begin{bmatrix} l_{11} & l_{12} & l_{13} \\ l_{21} & l_{22} & l_{23} \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 0.282 & \pm 0.958 & 0.001 \\ 0.223 & \mp 0.069 & 0.972 \\ 0.933 & \mp 0.278 & -0.235 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3-61)$$

容易验证 $\mathcal{L}A^2\mathcal{L}^\dagger = {}^dA^2$

我们需补充说明一点，即若 \mathcal{L} 能使 A 对角化，则 \mathcal{L} 也一定能使 A^2 对角化。因为若

$$\mathcal{L}A\mathcal{L}^\dagger = {}^dA \quad (3-62)$$

则

$$\mathcal{L}A^2\mathcal{L}^\dagger = \mathcal{L}A\mathcal{L}^\dagger\mathcal{L}A\mathcal{L}^\dagger = {}^dA \cdot {}^dA = {}^dA^2 \quad (3-63)$$

在上面的计算中，需要再指出两点：

(甲) 从实验谱中如何知道 ± 4.78 正好对准 ∓ 0.16 ，而不是 ± 0.16 ？这一点单从 a^*b, bc, ca 三个面的实验谱是决定不了的，要确定这一点需要分析其它晶体位置时的 ESR 谱。例如取

$$(l_x, l_y, l_z) = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

则

$$a^2_{\text{有效}} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \begin{bmatrix} a & \pm d & e \\ \pm d & b & \pm f \\ e & \pm f & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix}$$

$$= \frac{1}{3} (a + b + c \pm 2d + 2e \pm 2f) \quad (3-64)$$

而

$$a^2_{\text{有效}} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \begin{bmatrix} a & \pm d & e \\ \pm d & b & \mp f \\ e & \mp f & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix}$$

$$= \frac{1}{3} (a + b + c \pm 2d + 2e \mp 2f) \quad (3-65)$$

比较(3-64)式和(3-65)式可知: 只要 f 值足够大, 是可以判别出两者的差别的。

(乙) 上文已述, 在开方的过程中, 每个主值都有正、负两种可能。因此就有下列几种可能的排列:

$$(+421, +165, +11) \quad (+, +, -) \quad (+, -, +)$$

$$(-, +, +) \text{ 或 } (+, -, -)$$

究竟哪种情况是正确答案? 这一般来说不易确定。但如果我们的仪器有两个波段(9.000 千兆赫和 35.000 千兆赫)(图 3-5), 这个问题就可得到解决。因为在用 Q 波段时, 核的塞曼能增大, 而超精细项不变。这样我们可用已得到的张量反过来计算谱线。

先根据 $\mathcal{L}^{+d} \mathbf{A} \mathcal{L} = \mathbf{A}$, 求出 \mathbf{A} 。然后对于 $(1, 0, 0)$ 方向及 $M_s = \frac{1}{2}$ 有

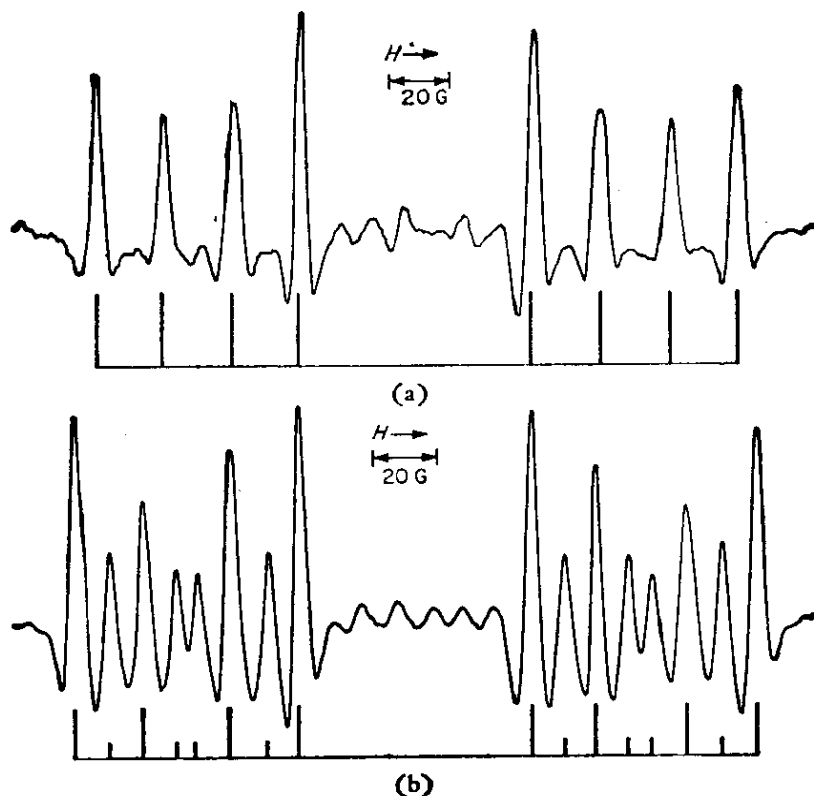


图 3-5 (a) 全氟代丁二酸离子在 $H \parallel \langle b \rangle$ 的二次微分线谱 $\nu = 9,000$ 千兆赫 (b) 在 35,000 千兆赫频率的 ESR 谱可看出“禁戒”跃迁信号强度大大增强

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{2} \mathbf{1} \cdot \mathbf{A} &= -\frac{1}{2} (1, 0, 0) \begin{bmatrix} 46.9 & \pm 103.4 & 32.4 \\ \pm 103.4 & 392.7 & \mp 6.0 \\ 32.4 & \mp 6.0 & 157.7 \end{bmatrix} \\
 &= [-23.5, \mp 51.7, -16.2] \text{兆赫} \quad (3-66)
 \end{aligned}$$

由于它是 α 氟原子, 在 35,000 千兆赫时

$$\frac{g_n \beta_n}{h} |H| = 49.5 \text{兆赫} \quad (3-67)$$

所以

$$\begin{aligned}
 \frac{g_n \beta_n}{h} H_{\text{有效}}(+)&= [(49.5 - 23.5), \\
 &\quad \mp 51.7, -16.2] \text{兆赫} \\
 \frac{g_n \beta_n}{h} H_{\text{有效}}(-)&= [(49.5 + 23.5), \\
 &\quad \pm 51.7, +16.2] \text{兆赫}
 \end{aligned} \quad (3-68)$$

$$\frac{g_n \beta_n}{h} |H_{\text{有效}}(+)| = \sqrt{(26)^2 + (\mp 51.7)^2 + (-16.2)^2}$$

$$= 60.1 \text{ 兆赫}$$

(3-69)

$$\frac{g_n \beta_n}{h} |H_{\text{有效}}(-)| = \sqrt{(73)^2 + (\pm 51.7)^2 + (16.2)^2}$$

$$= 90.9 \text{ 兆赫}$$

$H_{\text{有效}}(+)$ 和 $H_{\text{有效}}(-)$ 的夹角 θ 为

$$\cos \theta = \left(\frac{26}{60.1}, \frac{\mp 51.7}{60.1}, \frac{-16.2}{60.1} \right) \begin{pmatrix} \frac{73}{90.9} \\ \frac{\pm 51.7}{90.9} \\ \frac{16.2}{90.9} \end{pmatrix}$$

$$= -0.1895$$

(3-70)

表 3-2 在 35000 兆赫 α 氟原子超精细分裂值的实验值和计算值¹⁾

磁场的方向余弦	观察值	符 号 选 择			
		(+++)	(++-)	(+-+)	(+--)
(1, 0, 0)	153 29	151(0.59) 31(0.41)	154(0.58) 18(0.42)	153(0.58) 21(0.42)	154(0.58) 85(0.42)
(0, 1, 0)	407 —	407(1.00) 96(0.00)	407(1.00) 96(0.00)	407(1.00) 96(0.00)	407(0.99) 96(0.01)
(0, 0, 1)	162 —	163(0.96) 97(0.04)	164(0.95) 96(0.05)	164(0.95) 96(0.05)	163(0.96) 97(0.04)
(cos 30°, 0, cos 60°)	170 65	169(0.75) 61(0.25)	171(0.73) 54(0.27)	177(0.70) 25(0.30)	176(0.70) 32(0.30)
(cos 50°, 0, -cos 40°)	148 48	149(0.63) 54(0.37)	152(0.62) 44(0.38)	156(0.61) 28(0.39)	154(0.61) 37(0.39)
(-cos 20°, cos 70°, 0)	— 17	110(0.18) 19(0.82)	112(0.20) 1(0.80)	112(0.20) 46(0.80)	111(0.19) 14(0.81)
(0, cos 60°, cos 30°)	252 —	252(0.95) 84(0.05)	253(0.94) 83(0.06)	266(0.86) 22(0.14)	266(0.86) 30(0.14)

1) 括号内是相对强度。

即 $\theta = 101^\circ$ ，因此

$$\mathcal{J}_a = \mathcal{J}_d = \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.595 \quad (3-71)$$

$$\mathcal{J}_b = \mathcal{J}_c = \cos^2 \frac{\theta}{2} = 0.405$$

$$\frac{\Delta E_a - \Delta E_d}{h} = 151 \text{ 兆赫} \quad (3-72)$$

$$\frac{\Delta E_b - \Delta E_c}{h} = 30.8 \text{ 兆赫}$$

上面所算的是采用 (+421, +165, +11) 的符号, 我们也可用 (+, +, -), (+, -, +), (+, -, -) 的符号考验 (1, 0, 0) 方向和其它方向. 计算结果如表 3-2. 从表中可以看出: 在本例中 (+, +, +) 的选择方式最符合实验, 所以它是正确的结果.

3-5 中央原子的超精细耦合张量

从这节起, 我们讨论超精细耦合张量和自由基结构的关系. 首先讨论“中央原子”的张量, 所谓中央原子是指未成对电子所在的那个原子, 例如 CH_3 的碳原子, $\text{N}(\text{SO}_3)_2^-$ 的氮原子等. 当中央原子是磁性核时, 未成对电子和磁性核之间就有超精细相互作用. 中央原子超精细张量的各向异性部分取决于它 $2p$ 轨道上的未成对电子密度, 而它的各向同性部分则取决于未成对电子在 s 轨道上的电子密度.

如果未成对电子完全定位在 $2p_z$ 轨道上, 那么张量的各向同性部分应等于零, $\mathbf{A} = \mathbf{T}$. 这里 \mathbf{T} 是无迹张量. 由于 $2p_z$ 轨道是圆柱形对称的, 所以 ${}^d\mathbf{T}$ 的主值应当是

$$(T_{xx}, T_{yy}, T_{zz}) = (-B, -B, 2B) \quad (3-73)$$

$$\text{其中 } B = \frac{2}{5} g\beta g_n \beta_n \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$$

下面我们就先证明这一点:

令 p 轨道的轴为 Z 轴

$$\psi_{2p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta f(r) \quad (3-74)$$

所以

$$\begin{aligned}
 T_{ZZ} &= \left\langle \psi_{2p_z} \left| g\beta g_n \beta_n \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right) \right| \psi_{2p_z} \right\rangle \\
 &= \frac{3}{4\pi} g\beta g_n \beta_n \int_0^\infty \frac{f^2(r)}{r^3} r^2 \cdot dr \int_0^\pi (3 \cos^2 \theta - 1) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\
 &= \frac{4}{5} g\beta g_n \beta_n \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = 2B \quad (3-75)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_{XX} = T_{YY} &= \left\langle \psi_{2p_z} \left| g\beta g_n \beta_n \left(\frac{3 \sin^2 \theta \cos^2 \phi - 1}{r^3} \right) \right| \psi_{2p_z} \right\rangle \\
 &= \frac{3}{4\pi} g\beta g_n \beta_n \int_0^\infty \frac{f^2(r)}{r^3} r^2 dr \\
 &\quad \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (3 \sin^2 \theta \cos^2 \phi - 1) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi \\
 &= -\frac{2}{5} g\beta g_n \beta_n \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = -B \quad (3-76)
 \end{aligned}$$

值得注意：计算的结果表明 T_{ZZ} 的符号应当是正的， T_{XX} ， T_{YY} 的符号应当是负的。这一点具有十分重要的意义。

要具体计算 T_{XX} ， T_{YY} ， T_{ZZ} ，需要知道 $f(r)$ 的具体形式。采用目前认为最可靠的 SCF 原子波函数。算出了积分 $\langle r^{-3} \rangle$ 如表 3-3。这个表只列出了常用的几个核，更详细的表见附录中的常数表。

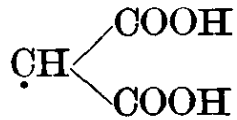
表 3-3 某些偶极超精细耦合的计算值

核	$\langle r^{-3} \rangle$ 原子单位	B 兆 赫
^{13}C	1.692	90.8
^{14}N	3.101	47.8
^{19}F	7.546	1515
^{17}O	4.974	144
^{31}P	3.3187	287
^{35}Cl	6.7095	137

下面我们介绍一些实际例子。

(1) γ 辐照丙二酸的 ^{13}C 分裂

采用人工富集 ^{13}C 的 γ 辐照丙二酸单晶样品, 得到



自由基. 这个自由基有两个磁性核, 一个是 ^{13}C , 另一个是 α 质子, 这里 ^{13}C 就是中央原子. 关于 α 质子引起的超精细分裂将在下节讨论.

根据对实验谱的分析, 可以得到超精细偶合张量的主值和相对符号, 但不能得到绝对符号. 即¹⁾

$$\begin{aligned} a_0 = +92.6 \quad T_{XX} = -50.4 \quad T_{YY} = -59.8 \\ T_{ZZ} = +120.1 \text{ 兆赫} \end{aligned} \quad (3-77)$$

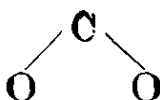
或 $(a_0, T_{XX}, T_{YY}, T_{ZZ}) = (-, +, +, -)$. 然而, 从理论分析知道 T_{ZZ} 应具正号. 由此知道(3-77)式是正确的结果. 因此 a_0 应具正号, 即碳原子上应具正的自旋密度. 在第二章中我们已根据自旋极化机理指出, 若在 $2p_z$ 轨道中加入自旋为 α 的未成对电子, 则按 Hund 规则, 碳原子的 sp^2 杂化轨道上也主要是自旋为 α 的电子. 即碳原子上应具正的自旋密度, 而质子上为负自旋密度. 这个实验再次证明了它.

我们知道, 如果这个未成对电子完全在 $2p_z$ 轨道上. 则从表 3-3 知 $T_{ZZ} = 182$ 兆赫, 现在它只有 120 兆赫, 所以它在碳原子上的 π 自旋密度为 $\rho_p = \frac{120}{182} = 0.66$. 同理, 若未成对电子完全在 s 轨道中, 则 $a_0 = 3110$ 兆赫. 现在它只有 93 兆赫, 故 $\rho_s = \frac{93}{3110} = 0.03$, 其余的电子密度分布在其它原子上.

(2) γ 辐照的甲酸钠单晶

甲酸钠单晶经过 γ 辐照后产生 CO_2^- 自由基, 它的张量主轴如

1) 这个数据是从 Carrington, McLachlan 的书中录下的. 这里 $T_{XX} + T_{YY} + T_{ZZ} \neq 0$ 是实验的不精确引起的. 在 Wertz 和 Bolton 的书中 172 页也引了 1959, 1961 年的实验结果, 其中 $(T_{XX}, T_{YY}, T_{ZZ}) = (-70, -50, +120)$ 满足 $T_{XX} + T_{YY} + T_{ZZ} = 0$. $T_{XX} \neq T_{YY}$ 的原因可能是羧基上的非零自旋密度引起的.

图 3-6, 其中 Z 轴是  的分角线、 X 轴垂直自由基平面。

张量主值为 $|A_{XX}| = 436$ 兆赫, $|A_{YY}| = 422$ 兆赫, $|A_{ZZ}| = 546$ 兆赫, 并知它们具有相同的相对符号, 由此即得

$$a = \frac{1}{3}(A_{XX} + A_{YY} + A_{ZZ}) = 468 \text{ 兆赫}$$

这里 a 的符号应当是正的, 故

$$T_{XX} = 436 - 468 = -32 \text{ 兆赫}$$

$$T_{YY} = 422 - 468 = -46 \text{ 兆赫}$$

$$T_{ZZ} = 546 - 468 = +78 \text{ 兆赫}$$

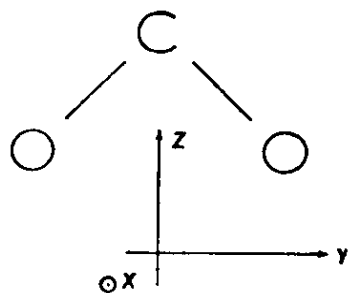


图 3-6 CO_2 自由基的主轴坐标系

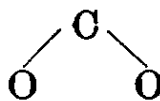
现在 $2p_z$ 上的未成对电子密度为 $\frac{78}{182} = 0.43$, $2s$ 上的未成对电子密度为 $\frac{468}{3110} = 0.15$. 所以在中央碳原子上总的未成对电子密度应为 $0.43 + 0.15 = 0.58$, 其余的未成对电子密度当然是伸展到两个氧原子上, 每个氧原子上的未成对电子密度为

$$\frac{1}{2}(1 - 0.58) = 0.21$$

这里我们没有考虑未成对电子在碳原子 $1s$ 轨道上的密度。

得到了 $2s$ 和 $2p$ 轨道上未成对电子密度就可计算“杂化比值”, 即

$$\lambda^2 = \frac{c_p^2}{c_s^2} = \frac{\rho_p}{\rho_s} = \frac{0.43}{0.15} = 2.87 \quad (3-78)$$

根据杂化轨道理论可以计算  的夹角 ϕ

$$\phi = 2 \cos^{-1}(\lambda^2 + 2)^{-\frac{1}{2}} = 2 \cos^{-1}(2.87 + 2)^{-\frac{1}{2}} = 126^\circ \quad (3-79)$$

我们知道, CO_2 的同电子化合物 NO_2 在气相中测得的 $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 角为 134° , 二者是很符合的. 这就说明, 单晶样品的 ESR 实验可以确定未成对电子在原子轨道中的分布情况、杂化比和键角。

(3) $\text{N}(\text{SO}_3)_2^-$ 自由基

在这个自由基中，中央原子是氮原子。 T 张量的主值为 $(T_{XX}, T_{YY}, T_{ZZ}) = (-35, -35, +70)$ 兆赫，它很好的满足圆柱形对称的关系。对于未成对电子完全在 $2p$ 轨道中的情形， $(T_{XX}, T_{YY}, T_{ZZ}) = (-47.8, -47.8, +95.6)$ 兆赫，因此 $\rho_p = 0.73$ 。

(4) CHFCONH_2 自由基

在这个自由基中，未成对电子主要定位在碳原子上。但是实验表明， α 氢和 α 氟原子的张量主值为 (Z 轴垂直自由基平面)

$$a_H = -63 \quad T_{XX} = +32 \quad T_{YY} = 0 \quad T_{ZZ} = -33$$

$$a_F = +158 \quad T_{XX} = -203 \quad T_{YY} = -169 \quad T_{ZZ} = +372$$

这里有两点值得注意：(甲) a_H 的符号是负的，这符合自旋极化机理。因为在碳的 $2p_z$ 轨道中具有 α 自旋的未成对电子密度时， α 质子上应出现负自旋密度。但是 a_F 的符号却是正的，这说明 α 氟原子的超精细相互作用主要不是自旋极化机理引起的，而是通过 $p-\pi$ 相互作用直接偶合到氟原子上的。(乙) 再从 T_{XX}, T_{YY}, T_{ZZ} 的值来看，它粗略地符合 $(-B, -B, 2B)$ 的关系。再次说明了有部分的未成对电子是直接定位在 α 氟原子上的，也就是说，对这部分电子密度说来， α 氟原子实际上是“中央原子”。根据氟的 T 张量主值为 $(T_{XX}, T_{YY}, T_{ZZ}) = (-1515, -1515, +3030)$ ，得

$$\rho_F = \frac{+372}{3010} = 0.12$$

即有 12% 的电子密度是直接通过 $p-\pi$ 偶合定位在 α 氟原子上的。

3-6 α 氢原子的超精细偶合张量

研究 α 氢原子的偶合张量，最理想的对象就是 γ 辐照丙二酸单晶，因为它生成的主要自由基是 $\text{CH}(\text{COOH})_2$ 。这里只有一个 α 氢原子，未成对电子和 α 氢原子的超精细相互作用产生两条谱线，其裂距随取向而异。

实验表明它的张量主轴坐标系，如图 3-7。在这张量主轴坐标系中

$$|A_{XX}| = 29 \text{ 兆赫}$$

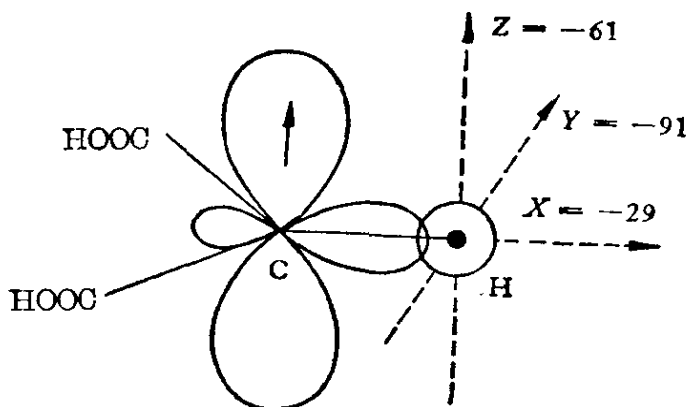


图 3-7 $\text{CH}(\text{COOH})_2$ 自由基的 α 质子张量主轴坐标系^[3]

$$|A_{YY}| = 91 \text{ 兆赫}$$

$$|A_{ZZ}| = 61 \text{ 兆赫}$$

并知它们具有相同的相对符号, 因此

$$|a| = \frac{1}{3}(29 + 91 + 61) = 60.3 \text{ 兆赫}$$

从自旋极化机理, 我们可以确定它的绝对符号. 由于在碳的 $2p_z$ 轨道中加入自旋为 α 的电子后, 在 α 氢原子位置上应产生负自旋密度, 所以 a 的符号应当是负的, 亦即

$$a = -60.3 \text{ 兆赫} \quad A_{XX} = -29 \quad A_{YY} = -91 \\ A_{ZZ} = -61 \text{ 兆赫} \quad (3-80)$$

关于负号的问题, 我们还可以从另一角度讨论得到. 历史上这一方法是先提出的, 它反过来又给自旋极化机理一个有力的证明. 下面我们就介绍这个方法, 为简单起见先进行定性的讨论^[43].

由于 $T_{zz} = g\beta g_n \beta_n \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right\rangle$. 当 $3 \cos^2 \theta - 1 = 0$ 时, $\theta = 54^\circ 44'$ 或 $\pi = 54^\circ 44'$. 因此可将空间划分成四个区域(图 3-8), 其中区域 I ($\theta \leq 54^\circ 44'$) 和区域 III ($\theta > 125^\circ 16'$) T_{zz} 应具正号而区域 II 和区域 IV ($125^\circ 16' > \theta > 54^\circ 44'$) T_{zz} 应具负号. 当 $\mathbf{H} \parallel \mathbf{X}$ 时, 电子的 p 轨道大部分在正区域内, 因此 T_{XX} 应为正值. 当 $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Y}$ 轴时, p 轨道大部分在负区域内, 故 T_{YY} 应为负值. 而当 $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$ 时, p 轨道一部分在正区域, 一部分在负区域, 因而它的绝对值应很小. 选用(3-80)式的符号, 得到

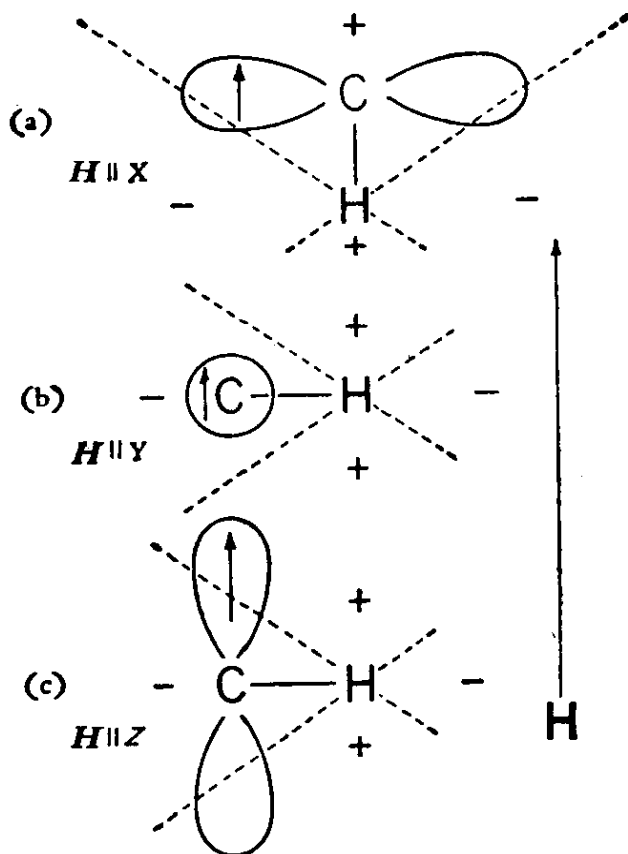


图 3-8 在取向自由基中 α 质子的各向异性超精细相互作用的符号

虚线代表形成 $(3 \cos^2 \theta - 1)$ 结面的圆锥体 X, Y, Z (如图 3-7)

(a) **H** 平行 C—H 键 (X 轴) (b) **H** 垂直 C—H 键和 $2p_z$ 轨道 (Y 轴) (c) **H** 平行 $2p_z$ 轨道 (Z 轴)

$$(T_{XX}, T_{YY}, T_{ZZ}) = (+31.3, -31.3, -0.7) \quad (3-81)$$

正符合这一讨论。

定量的计算比较复杂^[44]，这里只大概说一下计算的主要思想，采用如图 3-9 的坐标系，我们计算一下 T_{XX} (省去因子 $g\beta g_n \beta_n$)

$$T_{XX} = \int \psi(r, \theta, \phi) \left\{ \frac{3x^2 - r^2}{r^5} \right\} \psi(r, \theta, \phi) d\tau \quad (3-82)$$

采用 Slater 的 $2p_z$ 轨道波函数

$$\psi(r, \theta, \phi) = (K^3/32\pi)^{\frac{1}{2}} \rho \exp(-\rho/2) \sin \theta \cos \phi \quad (3-83)$$

式中

$$K = Z/a_0, \quad \rho = Kr \quad (3-84)$$

Z 是有效核电荷， a_0 为 Bohr 半径。

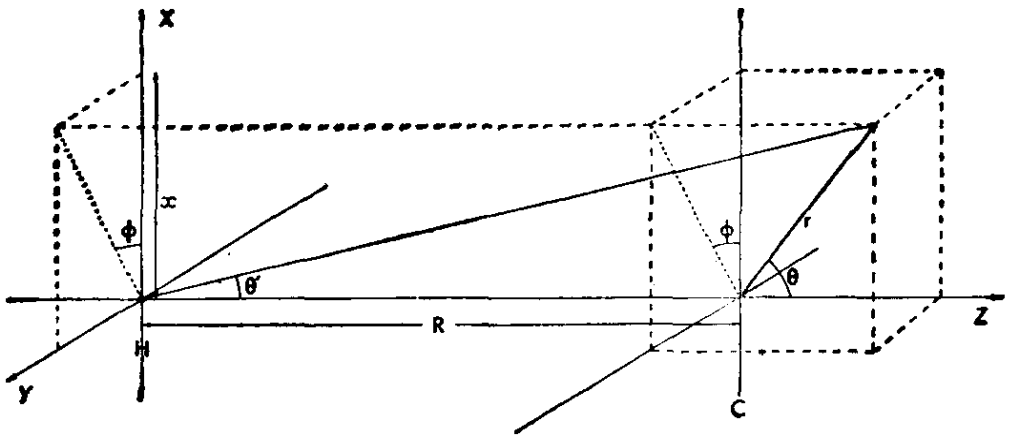


图 3-9 用来计算 α 质子偶合张量的坐标系(此坐标系的 X, Z 轴和图 3-7 对调了一下,为了和原文献一致不再变动)

从图可知

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ r' \cos \theta' &= R + r \cos \theta \\ r'^2 &= r^2 + R^2 + 2Rr \cos \theta \end{aligned} \quad (3-85)$$

如果将 r 表示成 ρ 并定义 $a = \frac{KR}{2}$, 则

$$T_{xx} = \frac{K^3}{32\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{\rho^4 e^{-\rho} (3\rho^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi - \rho^2 - 4a^2 - 4\rho a \cos \theta) \sin^3 \theta \cos^2 \phi}{(\rho^2 + 4a^2 + 4\rho a \cos \theta)^{5/2}} d\rho d\theta d\phi \quad (3-86)$$

这个积分分成三步进行: 第一步对 ϕ 积分, 这很容易. 第二步对 θ 积分, 这就很麻烦, 要分成两种情况, 一种是 $\rho < 2a$, 另一种是 $\rho > 2a$. 最后一步是对 ρ 积分, 积分的结果是 a 的函数. 由于 $a = \frac{1}{2} KR$, 所以积分的结果是键长和有效核电荷的函数. Mc-

Connell 等选用 $R = 1.088$ 埃, $Z = 3.18$, 得到

$(T_{xx}, T_{yy}, T_{zz}) = (-4.66, -38.66, +43.33)$ 兆赫和实验基本符合¹⁾.

丙二酸的结果告诉我们一重要事实, 即若有 $I = \frac{1}{2}$ 核其 dA

1) 注意: 在定量计算中我们的坐标选法(根据 Atherton 书中图 4.5)和上文不一样. 在这个坐标中实验值为 $(T_{xx}, T_{yy}, T_{zz}) = (-0.7, -31.3, +31.3)$.

主值为(-30, -60, -90)兆赫. 则它必是 α 质子. 且-30兆赫主轴方向是C—H键方向, -60兆赫是 $2p_z$ 轨道对称轴方向. -90兆赫主轴方向垂直于由C—H键和 $2p_z$ 轴所组成的平面. 因此通过对 A^2 的对角化得到(X, Y, Z)坐标系在(x, y, z)坐标系中的取向, 也就确定了自由基在空间的取向.

γ 辐照丙二酸也会生成另一种自由基: 它打掉一个COOH基形成 $\dot{C}H_2-COOH$. 这里连接在碳原子上有两个氢原子, 未成对电子和这两个氢核作用产生四条线, 分析ESR谱对角度的依赖关系可得两个 A^2 张量, 一个属于 H_1 , 另一个属于 H_2 , 对角化后得到主值和方向余弦, 发现: (1) 它们的主值是

$$\begin{aligned} A_{XX}^{(1)} &= -30 & A_{YY}^{(1)} &= -91 & A_{ZZ}^{(1)} &= -55 & a^{(1)} &= -62 \text{ 兆赫} \\ A_{XX}^{(2)} &= -37 & A_{YY}^{(2)} &= -92 & A_{ZZ}^{(2)} &= -59 & a^{(2)} &= -63 \text{ 兆赫} \end{aligned}$$

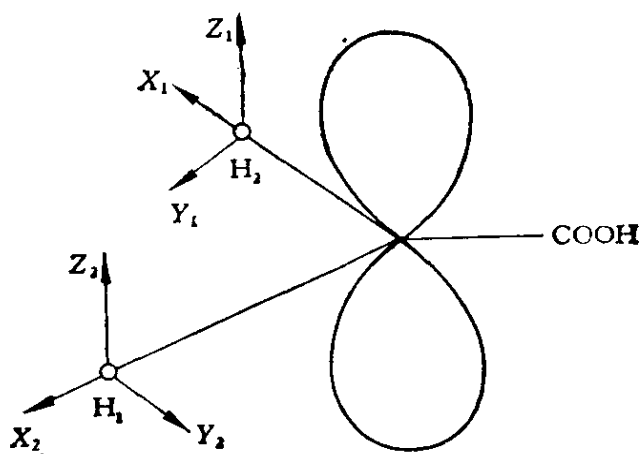


图 3-10 $\dot{C}H_2COOH$ 自由基中两个氢核超精细张量的主轴方向^[3]

(2) 它们的主轴如图 3-10, Z_1, Z_2 轴夹角为 4.4° , X_1, X_2 轴夹角为 $116 \pm 5^\circ$. 我们知道, $\dot{C}H_2COOH$ 基本上应是平面分子(sp^2 杂化), Z_1, Z_2 应平行. $\begin{array}{c} \dot{C} \\ / \quad \backslash \\ H \quad H \end{array}$ 夹角应为 120° . 实验结果证明了这一点, 误差小于 5° , 再次说明 ESR 方法可以定自由基的结构及其在晶体中的取向.

γ 辐照饱和碳氢化合物得到 $R-\dot{C}H-R'$ 其 α 质子的超精细耦合张量都类似丙二酸的结果. 但如果未成对电子是离域的, 主值就

有很大差别。γ 辐照戊烯二酸(HOOC—CH=CH—CH—COOH)就是一例。它实际上是烯丙自由基。实验表明，它的三个 CH 上氢核的超精细耦合张量具有相同的主轴坐标系 X, Y, Z, 并且其中两个质子的张量主值完全相同，它们是等性质子。这就是 H₁ 和 H₃。张量主值是：

	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	a
H ₁ , H ₃	-18	-53	-36	-36
H ₂	+12	+17	+7	+12

这个表中所列数值的绝对值是从实验求得的。至于符号则根据下列理由确定：H₁H₃ 取负号，理由和丙二酸一样根据 $\dot{C}H_2COOH$ 的 $a_a = -63$ 兆赫。故

$$\rho_1 = \rho_3 = \frac{-36}{-63} = 0.57$$

这里 ρ_1, ρ_3 取正号是因为我们知道 1, 3 位置上的自旋密度应取正号。至于

$$\rho_2 = \frac{12}{-63} = -0.19$$

这里为什么一定是负号呢？有三点根据：(1) 根据归一化要求 $\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = 1$, 故 $\rho_2 = 1 - 2 \times 0.57 = -0.14$, 说明碳原子“2”位置上的自旋密度应具负号。(2) 由于它实际上是烯丙自由基。溶液中烯丙自由基 ρ_2 是负的。(3) Heller 等作过定量计算。对于 H₁ 和 H₃, 由于

$$0.60(-30, -60, -90) = (-18, -36, -54)$$

和实验正符合，说明 H₁ 的各向异性张量完全是 ρ_1 贡献的， ρ_2, ρ_3 对它基本没有贡献，原因是 ρ_3 离 H₁ 太远， ρ_2 数值很小。但是 H₂ 上的各向异性张量却不单是 ρ_2 贡献的， ρ_1, ρ_3 都有贡献。Heller 等的计算表明，若取 $\rho_2 = +0.19$, 则

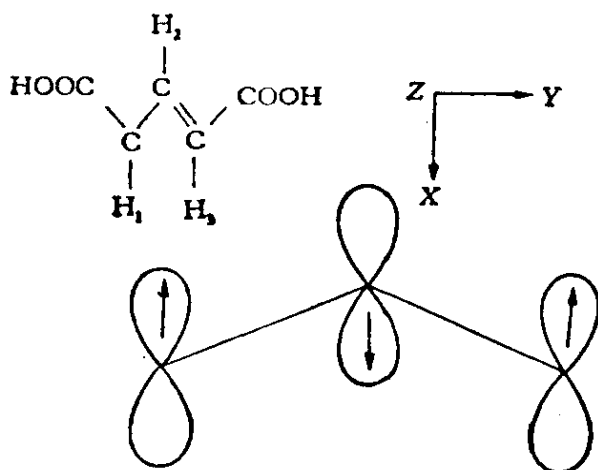


图 3-11 γ 辐照戊烯二酸产生的烯丙自由基示意图及主轴坐标系^[3]

$$(A_{XX}, A_{YY}, A_{ZZ}) = (+0.9, -19.2, -18.4)$$

它和实验不符合。若取 $\rho_2 = -0.19$, 则

$$(A_{XX}, A_{YY}, A_{ZZ}) = (+12.7, +16.8, +5.6)$$

和实验完全符合。从而再次证明 ρ_2 是负的。它实际上是个烯丙自由基。

3-7 β 质子的超精细偶合张量

多数 γ 辐照有机二元酸和氨基酸得到的自由基还含有 β 质子, 如 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$, $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$ 等。 β 质子也表现出超精细分裂。但 β 质子超精细张量的各向异性程度较小, 原因是各向异性张量 T 来自自旋间的偶极相互作用, 如

$$T_{zz} = g\beta g_n \beta_n \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right\rangle$$

当 r 大时, 此种相互作用迅速减小, 但另一方面它的各向同性超精细相互作用却很大, 原因就是 $\text{CH}_3^{(\beta)}$ 的三个质子可以先组成“群轨道”

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(a+b+c) \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(b-c) \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2a-b-c)$$

其中 ψ_3 和 $2p_z$ 的对称性一致, 所以就发生“超共轭作用”。显然这种作用和质子的位置有关。如果 $\text{C}-\text{H}^{(\beta)}$ 键平行 $2p_z$ (垂直自由基平面), 作用最大, 而若 $\text{C}-\text{H}^{(\beta)}$ 垂直 $2p_z$ (在自由基平面内), 则作用最小。若 $\text{C}-\text{H}^{(\beta)}$ 键和 $2p_z$ 轴的夹角为 θ (图 3-12), 则

$$A_\beta = A_1 + A_2 \cos^2 \theta \quad (3-87)$$

根据 (3-87) 式, 我们可以根据实验测定的 A_β 值定出 θ 角。今以 γ 辐照 α -氨基丙酸为例说明之^[45], γ 辐照后它打掉氨基生成 $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$ 。在室温时, CH_3 绕 $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha$ 轴作自由旋转。三个 β 质子等性偶合, 其值为

$$\langle A_\beta \rangle = A_1 + A_2 \langle \cos^2 \theta \rangle = A_1 + \frac{1}{2} A_2 \quad (3-88)$$

并且 $\langle A_\beta \rangle$ 值恰巧和 A_α 相同, 因此出现了 1:4:6:4:1 的五线。在

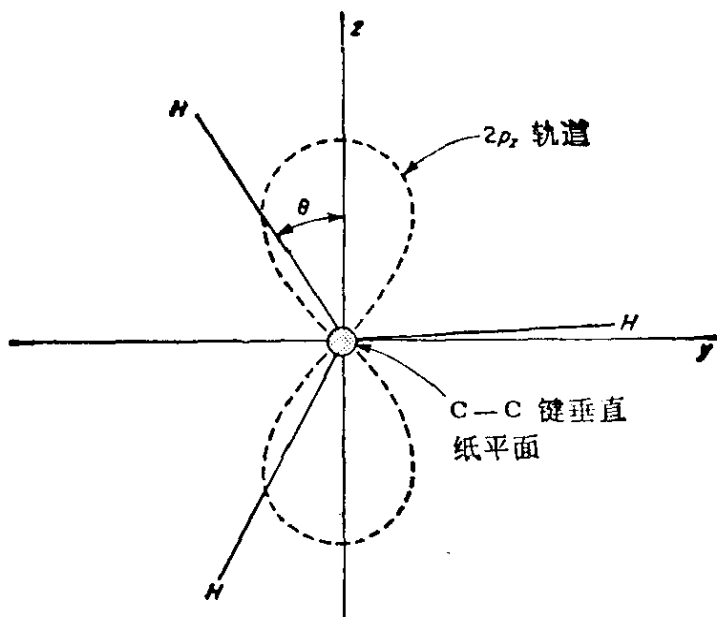


图 3-12 $\dot{\text{R}}\text{CHCH}_3$ 自由基中甲基上氢原子的取向

77K 时 CH_3 旋转发生阻碍，三个 β 质子不等性，此时 $a_\alpha = a_{\beta_2}$ ，但 $a_{\beta_1} \neq a_{\beta_2} \neq a_{\beta_3}$ ，故出现 1:1:2:2:1:1:1:1:2:2:1:1 的十二条线(图 3-13)。300 K 得到 CH_3 的平均偶合张量为 +67.0, +67.5, +76.5 兆赫，各向同性值为 +70 兆赫。这个张量是圆柱形对称的， $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$ 轴为其张量对称轴， α 质子偶合张量为 -25.0, -89.4, -49.8 兆赫，基本上和丙二酸结果一致。而且 α 质子的 X 主轴 ($\text{C}-\text{H}_\alpha$ 键方向) 和 CH_3 的 Z 轴 ($\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$ 键方向) 夹角 121° 和预想符合。

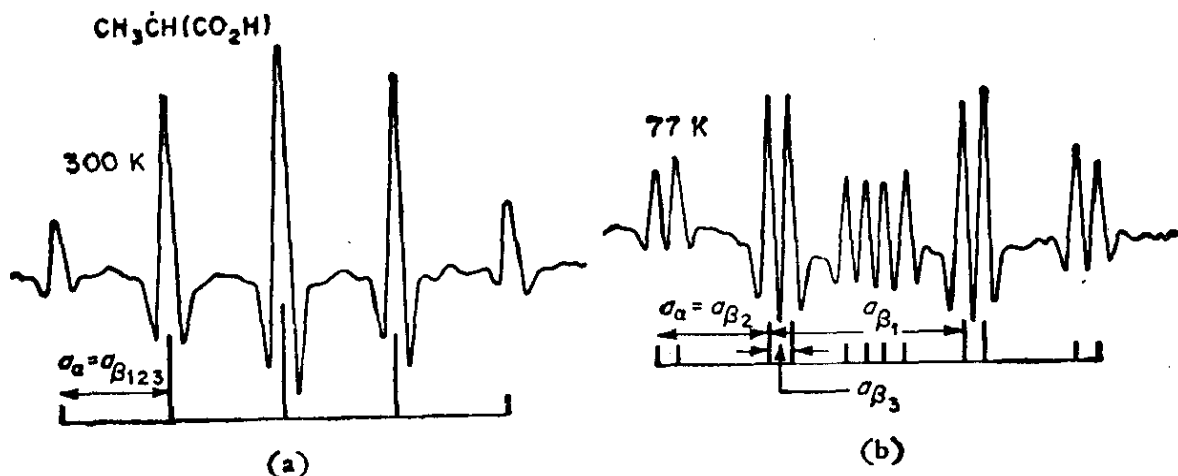


图 3-13 γ 辐照 α -氨基丙酸得到的 $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$ 自由基的 ESR 谱(二次微分线)

(a) 300K (b) 77K

77K 温度的结果是

	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	平均值
β_1	116	118	128	120
β_2	77	76	77	77
β_3	11	16	14	14

根据这三个张量的各向同性值, 即知 $A_1=9$ 兆赫, $A_2=122$ 兆赫, $\theta=18^\circ, 138^\circ, 258^\circ$, 并且

$$\frac{120+77+14}{3} = 70 \text{ 兆赫}$$

和室温结果一致. 这个例子告诉我们, 通过对不同温度的测量可以研究 $\text{CH}_3\text{—}\dot{\text{C}}\text{H—COOH}$ 中 CH_3 的阻碍内旋转问题.

3-8 σ 型有机自由基

迄今为止, 我们所讨论的自由基中, 未成对电子总是主要定位 在碳的 $2p_z$ (或 π) 轨道中. 因此看到的各向同性超精细分裂总是 很小的, 引起超精细分裂的原子核总是定位在 (或接近) $2p_z$ 轨道 的节面上.

但是有些自由基显示出很大的质子超精细分裂, 其值在 150—400 兆赫. 自旋极化间接机理是不能解释这么大的分裂值 的. 因此它只能是直接机理引起的, 即未成对电子所在的轨道中 含有一定量的 s 性格. 形象化地说, 我们可以认为未成对电子定 位在一个 σ 轨道中. 这个 σ 轨道原来是个 σ 键, 如 C—H 键, 在失 去氢原子后, 未成对电子就定位在这 σ 轨道中. σ 轨道多数具有 相当多的 s 成分, 所以 σ 自由基的特征就是它具有大的各向同性 超精细分裂. 并且由于它是质子和 σ 轨道的 s 成分的直接作用引 起的, 超精细偶合应具正号. 在乙炔自由基 $\cdot\text{C}\equiv\text{C—H}$, 乙烯自由

基 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \cdot\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$, 甲醛自由基 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \cdot\text{C}=\text{O} \end{array}$ 中都是如此. 甲醛自

由基的键角为 120° , 与它密切相关的还有 $\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \cdot\text{C}=\text{O} \end{array}$ 自由基.

在 HCO 自由基中, 质子超精细偶合常数为 384 兆赫^[46], 故氢的 1s 轨道自旋密度约为 0.27. 除氢原子外, 这是已知的最大值. 在 σ 自由基中, 直接作用的贡献总是大大超过间接机理引起的超精细贡献.

各向同性 ^{13}C 超精细分裂的大小更是一个重要的数据. 它可判定: 自由基中是不是有足够大的 s 轨道成分. 例如在平面 $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ 自由基中 $a^{\text{C}}=38.5$ 高斯, 但在 $\dot{\text{C}}\text{F}_3$ 自由基中 $a^{\text{C}}=271.6$ 高斯^[47]. 这是因为 $\dot{\text{C}}\text{F}_3$ 自由基并非是严格的平面分子, 而是有很大的角锥畸变. 这种畸变就导致未成对电子轨道中占有一定的 s 性格.

我们可以比较一下甲醛自由基和乙烯自由基. 在乙烯自由基中, $\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_3$ 核的超精细偶合常数为 43.7 兆赫, 95.2 兆赫, 190 兆赫. 其最大值也比甲醛自由基的 384 兆赫小得多. 偶合常数和键角有关, 从乙烯自由基的 H_1 为 43.7 兆赫, 可以估计出键角为 $140^\circ-150^\circ$.

σ 自由基的超精细偶合显示出大的各向异性. 例如在 FCO 自由基中, 超精细张量的主值为 1437.5, 708.2, 662.0 兆赫^[46].

采用 INDO 的分子轨道理论可以定出 σ 自由基中的自旋分布. 这里就不介绍了.

3-9 无规取向体系的 ESR 谱

已经讲过, 对 ESR 来说我们希望样品最好是单晶, 但遗憾的是许多样品很难或不可能做成单晶. 它们只能是多晶或无定形样品. 怎样从这些无规取向体系的 ESR 谱中得到有用的信息是 ESR 研究中一个十分重要的课题. 但这里有两方面的困难: (1) 理论上的困难. (2) 谱分辨不好, 得到的 ESR 谱往往是结构模糊的包络线. 这后一个困难是最主要的困难, 只有较特殊的条件下才能提供部分有用的信息.

1. 具有轴对称体系的线型

我们假设这个体系 $S=\frac{1}{2}$, $I=0$, 并且 g 张量是轴对称的(如

具有四方对称轴)。当将这种晶体磨细后,可以想象:四方轴可取向在空间的任一方向,或者说四方轴的所有取向都是等几率的。因此在共振磁场 H_{\perp} 和 H_{\parallel} 之间所有磁场处 H_r 都会有一些小晶体发生 ESR 共振,其中

$$H_r = \frac{h\nu}{g_{有效}\beta} = \frac{h\nu}{\beta} (g_{\parallel} \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{-1/2} \quad (3-89)$$

式中 θ 是对称轴和磁场 H 间的夹角。

由于所有取向都是等几率的,我们引入立体角 Ω 的概念。它的定义是

$$\Omega = \frac{\mathcal{A}}{4\pi r^2} \quad (3-90)$$

$4\pi r^2$ 是整个球的表面积, \mathcal{A} 是 Ω 所对应的那部分表面积。由于每一向径和球面上的点子是一一对应的,所以“四方轴的所有取向都是等价的”,即“在单位立体角中包含的四方轴数目对球的所有区域都是相等的”。如果球固定在磁场中,轴的取向可以用它相对于磁场 H_r 的角度 θ 测量之。

设 $H \parallel Z$ 轴,则球上一个圆环带的面积是 $2\pi (r \sin \theta) r \cdot d\theta$,故立体角为

$$d\Omega = \frac{2\pi r^2 \sin \theta d\theta}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta \quad (3-91)$$

这个立体角包含对称轴处在 θ 和 $\theta + d\theta$ 之间的那些小晶体,它们的共振磁场在 H_r 和 $H_r + dH_r$ 之间。 $d\Omega$ 就正比于体系在 H_r 和 $H_r + dH_r$ 内共振的几率 $P(H)dH$,即

$$P(H)dH \propto \sin \theta d\theta \quad (3-92)$$

或

$$P(H) \propto \frac{\sin \theta}{dH/d\theta} \quad (3-93)$$

(3-93)式告诉我们:(1)从分子看,由于 $0 \leq \sin \theta \leq 1$,最大值在 90° 处。这反映出,对称轴处于垂直于磁场方向的赤道平面内的体系占大多数,也就是说在 H_{\perp} 处信号强度应最强。(2)从分母看 $\frac{dH}{d\theta}$ 愈小 $P(H)$ 愈大,这意味着在接近转折点 H_{\perp} 和 H_{\parallel} 附

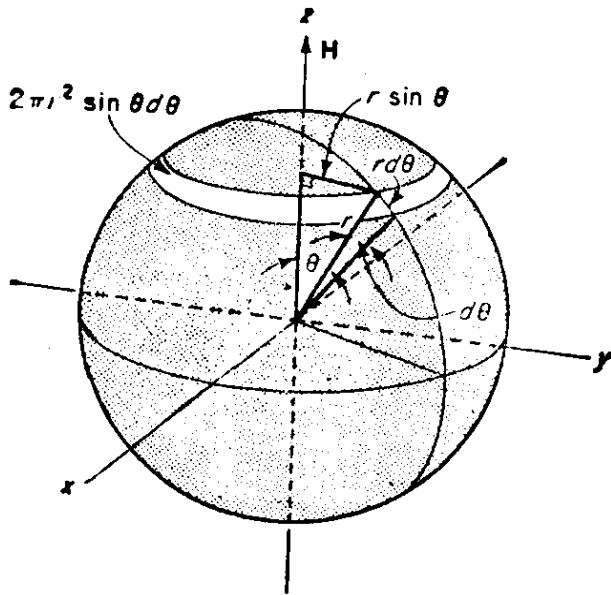


图 3-14 球面上的面积元

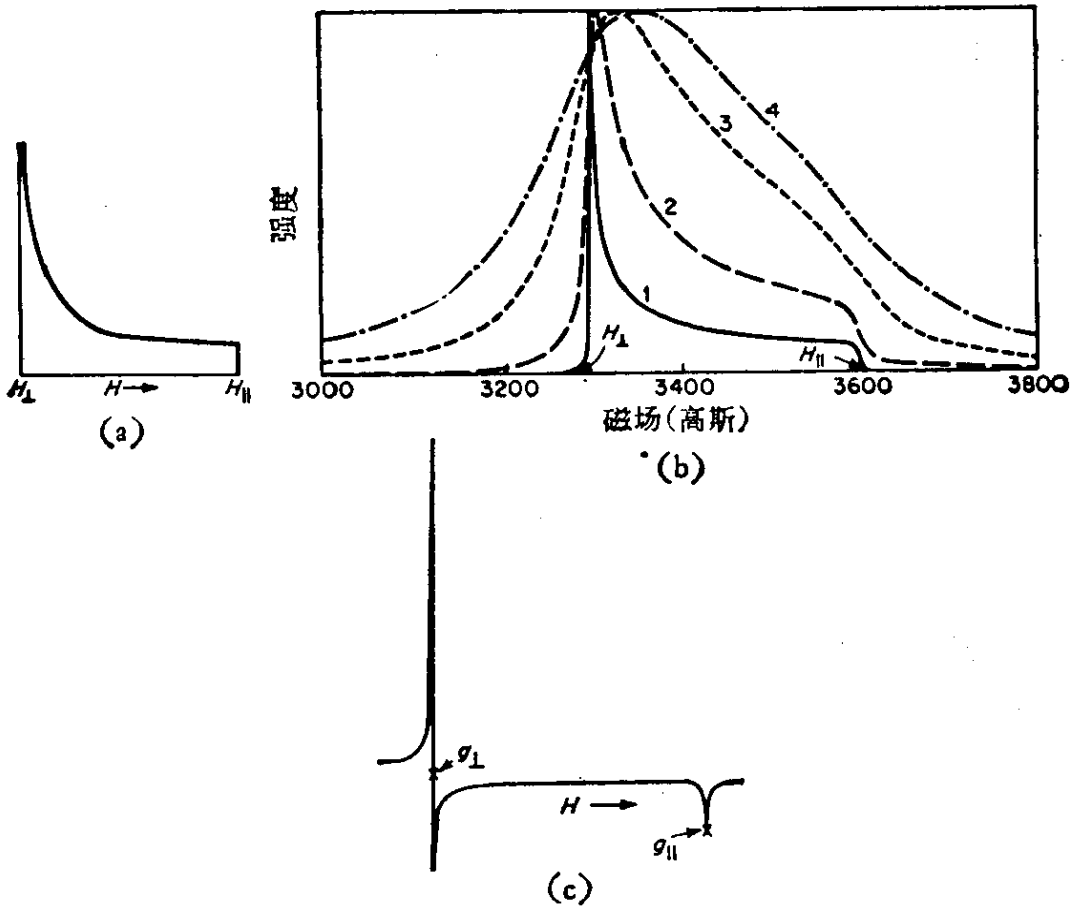


图 3-15 (a) 具有轴对称性的无规取向体系的理想吸收线型 $S = \frac{1}{2}$, $I=0$, 线型函数是 δ 函数 (b) 设个别线的线型为 Lorentz 型, 图中 1, 2, 3, 4 四线是假设线宽依次为 1, 10, 50, 100 高斯的理论吸收线, 可以看出, 线宽太宽则 g_{\perp} , g_{\parallel} 就难求准. (c) 微分线型. 这是 $g_{\perp} > g_{\parallel}$ 体系的 ESR 粉末谱 (此图是 MgO 中 V_1 中心的实际谱图)

近, 信号有两个极大值. 将(3-89)式微分, 即得

$$P(H) \propto \frac{\beta}{h\nu} \frac{(g_1^2 \cos^2 \theta + g_1^2 \sin^2 \theta)^{3/2}}{(g_1^2 - g_1^2) \cos \theta}$$

$$= \left(\frac{h\nu}{\beta}\right)^2 \frac{1}{H_\gamma^3 (g_1^2 - g_1^2) \cos \theta} \quad (3-94)$$

对于 $\theta = 0^\circ$, 由于 $\frac{h\nu}{\beta} = g_1 H_1$, 故 $P(H) \propto \frac{1}{H_1} = \text{常数}$, 它是有限值. 由于 $\cos \theta$ 在 $0^\circ - 90^\circ$ 区间内随着 θ 的增大而单调减少. 因此 $|P(H)|$ 单调地增加到无限大, 结果如图 3-15(a), 这里还没有考虑谱线的宽度, 如果考虑到线宽则如图 3-15(b) 所示^[48], 图中假设个别线的线型为 Lorentz 型, 线宽依次为 1, 10, 50, 100 高斯. 可以看出线宽太宽, 则 $g_1 g_1$ 就很难求得. 图 3-15(c) 是它的一次微分线, 这是很有用的图. 它告诉我们: (1) 如果样品的粉末谱如

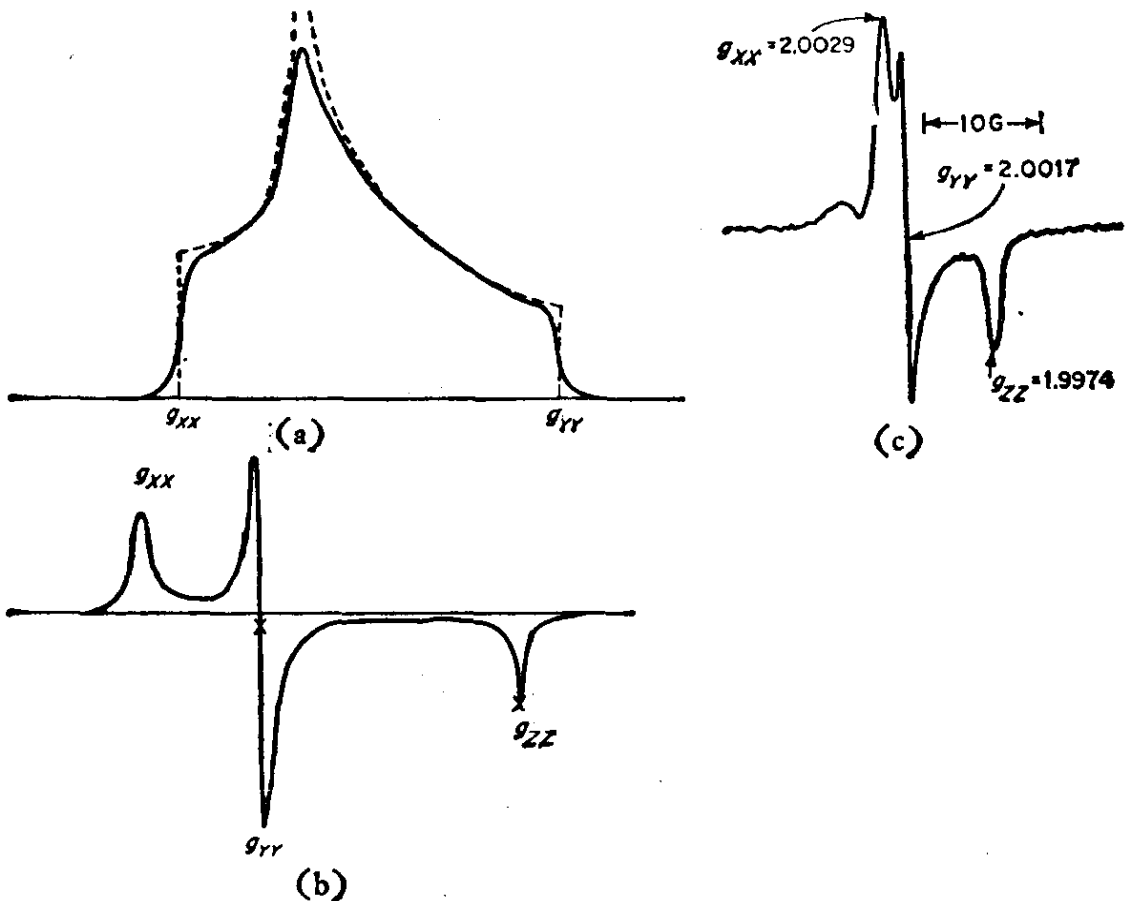


图 3-16 (a) 斜方对称体系的吸收线型 (b) (a) 图的微分线型, 这里 $g_{xx} > g_{yy} > g_{zz}$ (c) MgO 表面上 CO_2^- 离子的 ESR 谱 (最左端一个小峰是属于另一种不同中心的信号)

图3-15(c)所示, 则体系是轴对称的, (2) 如何从图求得 g_{\perp} 和 g_{\parallel} .

上面讲的是轴对称情形, 对于斜方或低对称体系. 理论较复杂, 它告诉我们应当有三个转折点, 其理论吸收线和微分线型如图3-16^[49]所示.

2. 具有各向同性 g 因子 $S = \frac{1}{2}$ 和一个 $I = \frac{1}{2}$ 核的体系的超精细吸收线型

现在我们考虑粉末样品的超精细分裂线型, 设体系是 $S = \frac{1}{2}$ 和一个 $I = \frac{1}{2}$ 核并且 g 因子是各向同性的.

从(3-44)式可知

$$\cos \Theta = \pm \left[\frac{4g^2\beta^2(\Delta H)^2 - (a-B)^2}{3B(2a+B)} \right]^{1/2} \quad (3-95)$$

式中 $\Delta H = H_r - H_0$, 微分之, 得

$$\begin{aligned} P(H) &\propto \frac{\sin \Theta}{d(\Delta H)/d\Theta} = \pm \frac{4g^2\beta^2\Delta H}{3B(2a+B)\cos \Theta} \\ &= \pm \frac{2g\beta}{3B(2a+B)\cos \Theta} \times [(a-B)^2 \\ &\quad + 3B(2a+B)\cos^2 \Theta]^{1/2} \end{aligned} \quad (3-96)$$

这个式子有正负号. 符号应这样选择, 即 $P(H)$ 必须是正的. 这样就会出现两个分立的包络线, 一个对应 $M_I = \frac{1}{2}$, 另一个对应 $M_I = -\frac{1}{2}$. 令 $\eta \equiv B/a$, 则(3-96)式可化成^[50]

$$P(H) \propto \frac{[(1-\eta)^2 + 3\eta(2+\eta)\cos^2 \Theta]^{1/2}}{\eta(2+\eta)\cos \Theta} \quad (3-97)$$

图3-17是 $P(H)$ 对 ΔH 作图, 选了九个 η 值, $P(H)$ 包络线的形状对于 η 值是十分敏感的. 特别是在 $\eta = -2$, 超精细分裂发现和取向无关, 这种情形很容易被误解成纯粹的各向同性超精细相互作用, 要区别这两者, 唯一的办法是在低粘度液体中做实验, 因为这时可以得到真正的各向同性超精细分裂值. 此外在 $\eta = 1$ 时, 除 $\Delta H = 0$ 外, $P(H)$ 也和 ΔH 无关, 在 $\Delta H = 0$ 处有奇点. 注

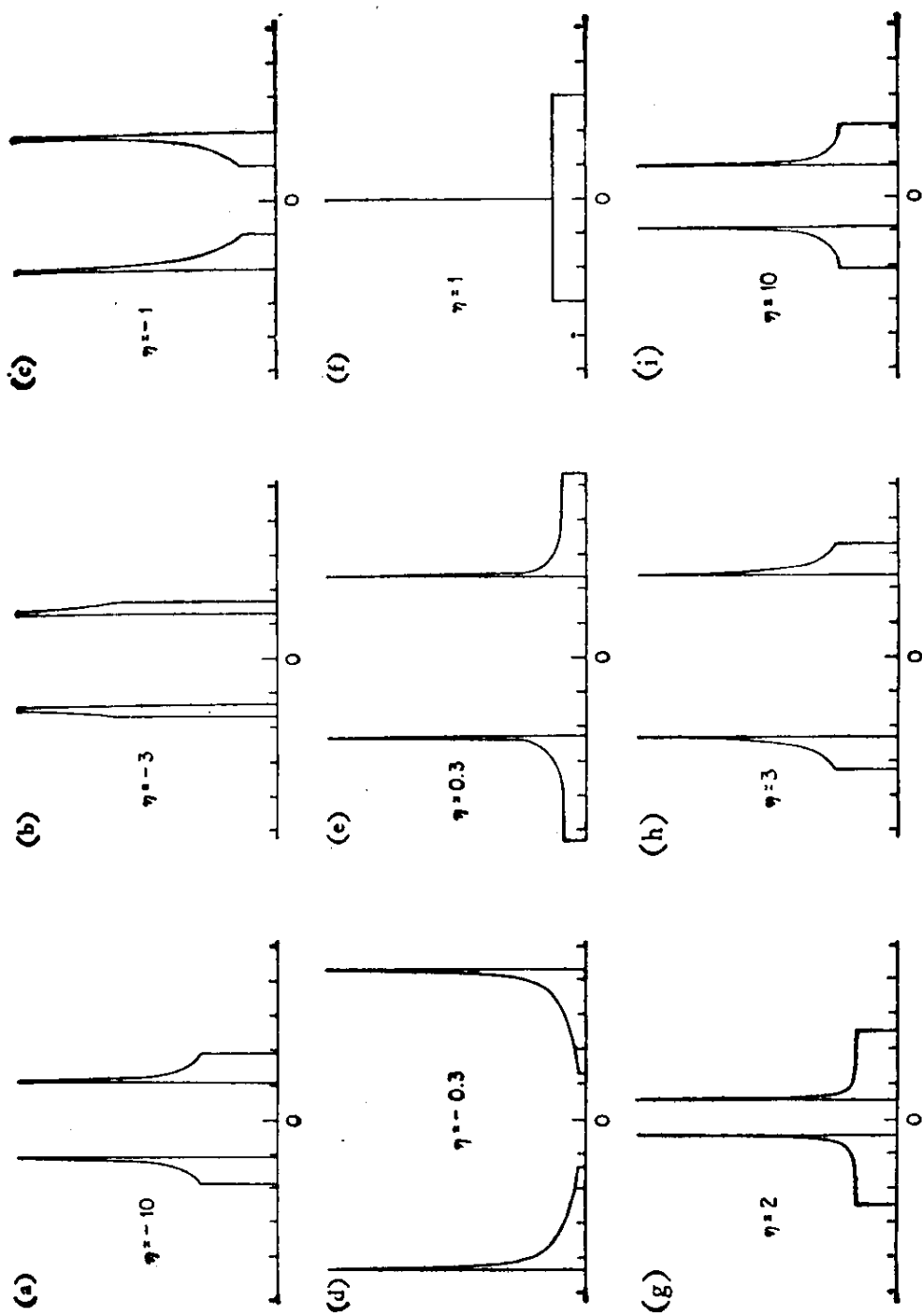


图 8-17 无规取向顺磁体系的超精细型 ($S = \frac{1}{2}$, $I = \frac{1}{2}$, g 因子为各向同性的) 图中是 $P(H)$ 对 ΔH

作图. 选了九个 η 值, ΔH 是任意单位 [根据公式 (3-97)]

意只有 $\eta=1$ 的情形, 实验超精细分裂值可以趋近于零。

除 $\eta=1$ 外的所有情形中, $P(H)$ 在 $\theta=0^\circ$ 处是有限值, 然后随着 θ 的增加而单调地增加, 到 90° 时它趋于无限大。图中没有考虑到线宽, 即线型函数为 δ 函数线型。

图 3-18 是 FCO 自由基的 ESR 谱^[46], 它无规取向在 CO 基块中, 温度是 4.2 K。虽然它并不是严格轴对称的, 但我们暂且当作是轴对称的。外侧两线间距是 $|a+2B| \cong 514$ 高斯, 内侧两线间距是 $|a-B| \cong 246$ 高斯。从这里可得 $a = \pm 940$ 兆赫, $B \cong \pm 250$ 兆赫或 $a \cong \pm 20$ 兆赫, $B \cong \pm 710$ 兆赫。根据进一步的研究或参照类似自由基的数据知道, 前一种数据是正确的。

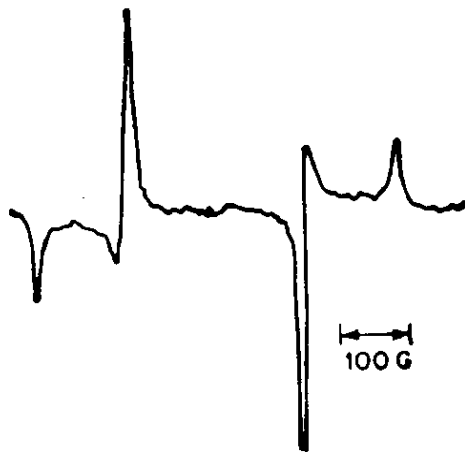


图 3-18 FCO 自由基在 CO 基块中的
4.2 K ESR 谱

微波频率为 9123.97 兆赫, g 是各向同性的。超精细相互作用只是近似为轴对称的 $a \cong \pm 940$ 兆赫, $B \cong \pm 250$ 兆赫。值得注意单晶结果为 708.2, 662.0, 和 1437.5 兆赫。由此可知 $a=936$ 兆赫, B 在 228—274 兆赫。两者十分符合。

如果对称性低于轴对称, 或者如果磁性核多于一个, 或者 g 张量也是各向异性的, 理论处理就十分复杂。只有一些较简单的情形可以定出 g 和 A 张量的某些(或全部)张量主值。图 3-19 列出了一些理想化的微分线型, 对于复杂体系, 无规取向谱的分析是十分麻烦的。

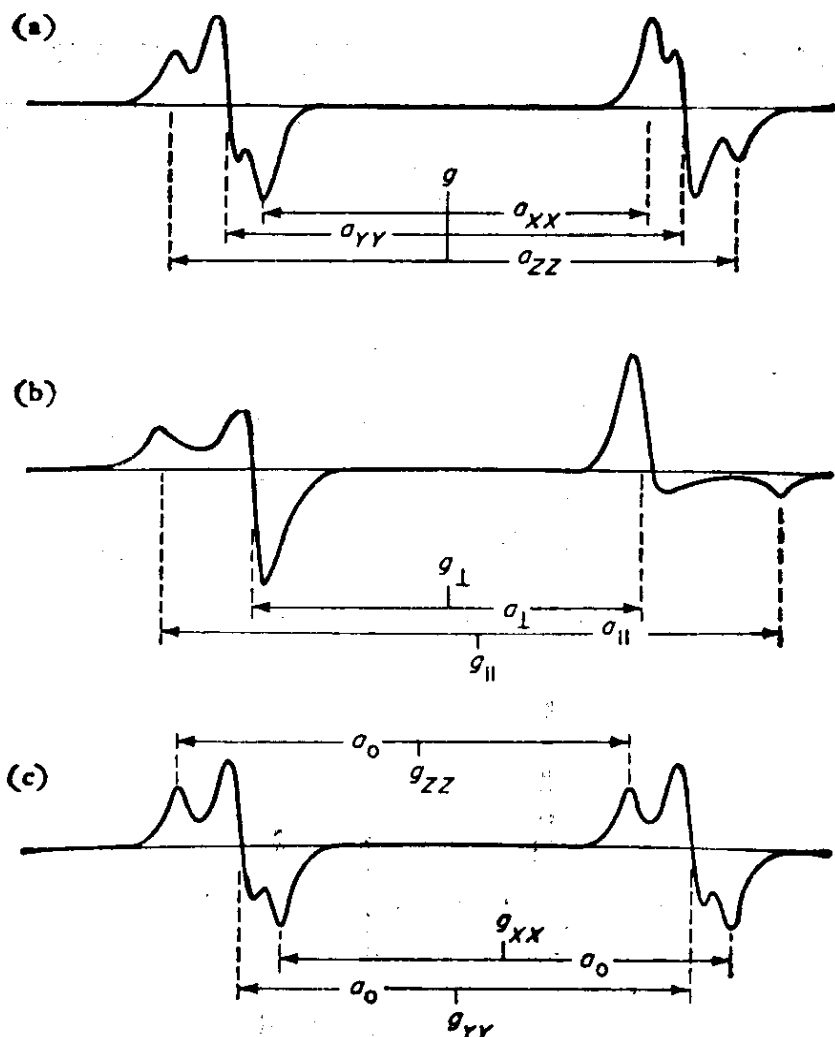


图 3-19^[51] 自由基的一次微分粉末 ESR 谱体系

中只有一个 $I = \frac{1}{2}$ 的磁性核

- (a) g 因子是各向同性的且 $a_{ZZ} > a_{YY} > a_{XX}$
- (b) 轴对称 $g_{\perp} < g_{\parallel}$, $a_{\perp} > a_{\parallel}$
- (c) 各向同性超精细分裂 $g_{XX} < g_{YY} < g_{ZZ}$

3-10 无机自由基

无机自由基 ESR 谱的指定和解释是 ESR 研究中十分活跃的一个领域。本书不可能介绍它的全部内容，只能举几个例子扼要说明它的主要特征。

1. 自由基品种的鉴定

和有机自由基一样，无机材料在受到高能射线辐照后会产生无机自由基。它的超精细张量主值可以作为鉴定自由基品种的主

要线索，例如，77K 温度下用 X 射线辐照 LiF，当 $H \parallel [100]$ 得到 1:2:1 的三线。这表明它是两个等性的 $I = \frac{1}{2}$ 核贡献的。g 张量主值为 $g_{xx} = 2.0234$ ， $g_{yy} = 2.0227$ ， $g_{zz} = 2.0031$ ，很接近轴对称的情形。超精细耦合张量也表现出轴对称： $a_{\parallel} = 887$ 高斯， $a_{\perp} = 59$ 高斯。由此可以断定它是 F_2^- 离子 (V_K 心) 贡献的。

如果 γ 辐照 KCl 单晶^[52]，ESR 谱就如图 3-20 所示，从这个图看可以完全肯定它是下列三种离子贡献的： $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}^-$ ， $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}^-$ ， $^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}^-$ 。我们知道， ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的天然丰度为 75.53% 和 24.47% (约等于 3:1)。因此这三种离子的相对丰度应为

$$^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl} = \frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4} = \frac{9}{16} = 56.25\%$$

$$^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl} = 2 \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{4} = \frac{6}{16} = 37.5\%$$

$$^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl} = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4} = \frac{1}{16} = 6.25\%$$

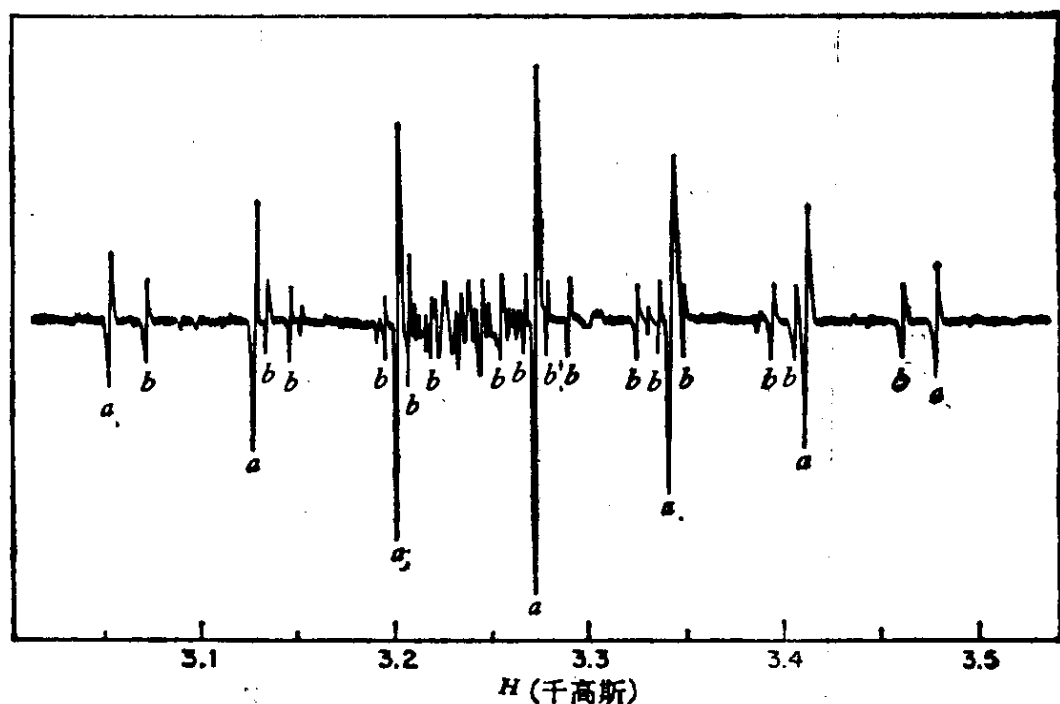


图 3-20 77K 温度时 KCl 的 V_K 心的 ESR 谱

磁场平行 [100] 方向 (在 (100) 面中)，微波频率为 9.263 千兆赫 a 线为 $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$ b 线为 $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$

对于 $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$, 它为 1:2:3:4:3:2:1 的 t 线 (图中 a 线). 由于 $\gamma(^{35}\text{Cl}) = 0.26212$, $\gamma(^{37}\text{Cl}) = 0.21818$, 故 $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ 没有简并态, 出现了 16 条线 (b 线) 其强度为 a 线的 $\frac{37.50}{56.25} = 0.67$ 倍. 超精细分裂值为 a 线的 $\frac{0.21818}{0.26212} = 0.83$ 倍. 和实验完全符合. $^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ 由于强度太低而未显示.

此外由于 g 和 A 是各向异性的, 图中 3.2—3.3 千高斯区的稠密谱线是 $\theta = 90^\circ$ 所反映的. KCl 的 g_x, g_y, g_z 为 2.0428, 2.0447, 2.0010, $a_{\parallel} = 101$ 高斯, $a_{\perp} = 9$ 高斯. 对应于 g_x, g_y 相应的共振磁场为 3239.7 和 3232.0 高斯, 正是稠密线的中心, a 值很小, 约为 a_{45° 的 $\frac{1}{8}$. 所以这个例子告诉我们, 从 ESR 谱可以完全鉴定出自由基的品种.

有时光凭 ESR 结果还是不能完全确定自由基品种的, 例如 γ 辐照 KNO_3 (图 3-21)^[53], 这里至少有三种自由基, 每种自由基含

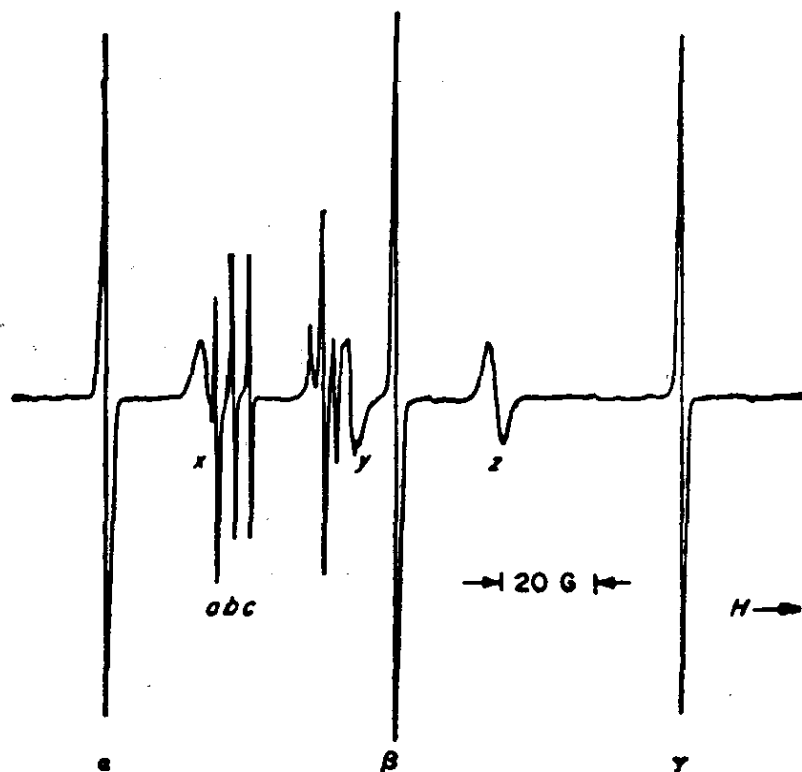


图 3-21 γ 辐照 KNO_3 得到自由基的 ESR 谱

品种 A (α, β, γ 线) 是 NO_2 自由基, 品种 B (a, b, c 线) 是 NO_3 自由基, 品种 C (x, y, z 线) 是 NO_2^- 自由基

有一个氮原子，因为它出现 ^{14}N 的三线分裂。但是要确定自由基的品种需要进一步的信息，从下列多方面的考虑。估计它是 NO_2 ， NO_3 及 $\text{NO}_3^{\cdot-}$ 贡献的。

鉴定这些自由基往往需要从理论上知道每种自由基的结构和未成对电子所在的轨道，并且参照它在其它基质中的性质后才能确定。如在各种基质中， NO_2 的 ^{14}N 超精细分裂只有很小的各向异性。而各向同性值较大，约为 150 兆赫，这是因为“固定不动”的 NO_2 虽应表现出较大的各向异性，但是实验告诉我们，即使在固体中， NO_2 通常总是围绕它的二重轴作快速旋转的，因此，它的各向异性值一般很小，根据表 3-4 的值， $A_{\parallel}=176$ 兆赫， $A_{\perp}=139$ 兆赫，推断品种 A 可能是 NO_2 。它的 g 张量很接近各向同性，并且 $g_{\text{各向同性}} \simeq 2.000$ 。产生较大超精细偶合常数的原因是未成对电子主要定位在氮原子的非键 sp^3 轨道上。

表 3-4 γ 辐照 KNO_3 中发现的自由基品种的 g 和 A 张量

自 由 基 品 种	g 张 量 主 值	^{14}N 超精细张量主值(兆赫)
A	$g_{\parallel}=2.006$	$A_{\parallel}=176$
	$g_{\perp}=1.996$	$A_{\perp}=139$
B	$g_{\parallel}=2.0031$	$A_{\parallel}=12.08$
	$g_{\perp}=2.0232$	$A_{\perp}=9.80$
C	$g_{\parallel}=2.0015$	$A_{\parallel}=177.6$
	$g_{\perp}=2.0057$	$A_{\perp}=89.0$

在 NO_3 中，未成对电子定位在一个大部分由氧原子的非键 p 轨道组成的轨道中，这些非键 p 轨道垂直分子平面。氧原子的 p 轨道端对端彼此重叠，因此氮的超精细偶合常数应很小。 NO_3 基本是平面分子，从表可知，品种 B 可能是 NO_3 。

品种 C 表现出相当大的各向同性和各向异性超精细相互作用，它可能是 $\text{NO}_3^{\cdot-}$ ，由于这个离子稍具非平面性，亦即它是稍有畸变的 π 型自由基。因此 A_{\parallel} ， A_{\perp} 也较大，畸变会导致未成对电子所在的轨道中引进某些 s 性格，因此就产生大的各向同性超精细分裂。

2. 结构信息

当自由基品种已被鉴定后, g 和 A 张量可以对自由基的几何结构和电子结构提供一定的信息, 如 NaNO_2 中的 NO_2 自由基即是一例. 从附录常数表可知, 如果一个电子在氮的 $2s$ 轨道上, 它将产生各向同性超精细分裂. $a=1540$ 兆赫, 现在 NO_2 的实测值为 $a=151$ 兆赫, 因此氮 $2s$ 轨道上的自旋密度为 $\rho_s = \frac{151}{1540} = 0.10$. 此外, 从各向异性超精细张量的最大值, 氮 $2p_x$ 轨道中的自旋密度为 $\rho_p = \frac{12}{48} = 0.25$, 所以 $2p/2s$ 比为 2.5. 从杂化轨道理论知它的键角应在 $130-140^\circ$ 之间, 这和气相振动分析及气体微波波谱得出的 134° 完全符合. 注意氮的 $2p$ 和 $2s$ 轨道上的电子自旋密度总和不等于 1, 其余的自旋密度分布在氧原子的 $2p$ 轨道中.

当各向同性超精细偶合常数很小时, 如表 3-4 中的 B 自由基, 你一定要小心谨慎, 不要认为它一定是未成对电子所处的轨道掺杂有 s 性格, 因此就用 s 性格百分数去解释它. 因为除了直接掺杂 s 性格外, 自旋极化效应产生的间接机理也会贡献各向同性超精细偶合. 一般地说, 如果 $\rho_s < 0.05$ 用键角变化解释它是靠不住的.

比较一下同电子自由基的 ESR 结果是颇有兴趣的. 表 3-中列出了 ClO_3 , SO_3^- , PO_3^{2-} 自由基和 NO_2 , CO_2^- 自由基的数据. 很明显, 当中央原子的原子序数减小时, ρ_p/ρ_s 比减小, 四原子自由基就愈接近角锥形, 而三原子自由基就更加弯曲.

3-11 固体中的点缺陷

所谓“点缺陷”是晶体中的定位缺陷, 它和像位错那样的“线缺陷”不同. 某些主要类型的点缺陷是:

(1) 空位¹⁾

1) 本书“空位”指 vacancy, “空穴”指 hole 请勿混淆.

表 3-5 一些同电子自由基的 ESR 数据比较表

自由基	基质	g 张量				超精细张量 (兆赫)				自旋密度			
		g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	g 各向同性	T_{xx}	T_{yy}	T_{zz}	a	ρ_s	ρ_p	ρ_p/ρ_s	$\rho_p + \rho_s$
ClO_3	KClO_4	2.0132	2.0132	2.0066	2.0110	-40.5	-40.5	81	342	0.076	0.34	4.5	0.42
SO_3^-	$\text{K}_2\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2$				2.0036	-35	-35	70	358	0.13	0.49	4.5	0.62
PO_3^{2-}	$\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2.001	2.001	1.999	2.000	-148	-148	297	1660	0.16	0.53	3.3	0.69
NO_2	NaNO_2	2.0057	2.0015	1.9910	1.9994	-22.3	37.0	-14.8	153	0.099	0.44	4.4	0.54
CO_2^-	NaHCO_2	2.0032	2.0014	1.9975	2.0007	-32.0	78.0	-46.0	468	0.15	0.50	3.3	0.65

- (2) 在取代或间隙晶位中的杂质原子或离子
- (3) 俘获电子中心
- (4) 俘获空穴中心
- (5) 断键

许多点缺陷是顺磁性的。在顺利的情况下，可以从 ESR 谱鉴定出点缺陷的品种和结构。空位本身不是顺磁性的，但它的存在会形成某些顺磁中心。

1. 点缺陷的产生

即使是最高纯度的基质晶体，取代点缺陷在基质晶体中仍然是常常存在的。对于高熔点固体(如金属氧化物)尤其如此，碱金属卤化物中常有 OH^- 离子，这是原材料中水的水解反应产生的，此外还有 O_2^- 离子也常存在于卤化物晶体中。在制备单晶过程中，人们还常常有意在溶液或熔体中加入极少量的杂质。

取代逆磁杂质在离子辐射(γ 线、X 线或紫外线)辐照下可以变成顺磁价态。或者它原来就是顺磁性的，辐照后它变成另一种顺磁价态。实际上，这些辐射可以产生相当数量的空位。在碱金属卤化物中产生大量的阴离子空位。在辐照中，这些空位可以俘获一个或两个自由电子。另一方面，辐照固体可以使电子从某些晶位中释放出来，这些晶位具有相当低的电子亲和力。生成的空穴可以定位在同一个晶位上(自俘获空穴如 F_2^- 离子)，也可以在晶体中游荡直到它被杂质离子或阴离子空位所俘获。如果我们在用电子或离子辐射辐照的同时就记录 ESR 谱，我们可检察出短寿命的自由基品种。在许多固体中，X 或 γ 辐射不能使晶位中的原子产生位移。对于这些物质，用高能质子束或中子束照射不但会产生各种类型的空位，而且会提供某些电子。

2. 取代杂质或间隙杂质

如果取代杂质或间隙杂质是顺磁性的，通常总可看到 ESR 谱。但即使它不是顺磁性的，只要它邻近顺磁中心并且它的核自

旋不等于零,也仍然可以看到 ESR.

最简单的杂质缺陷是原子,它可以用紫外、X 线或 γ 线辐照产生. 基质必须足够硬以防止它快速扩散,因扩散后原子要发生重合,例如,在 20 K 温度时氢原子可以产生并俘获在酸中 (H_2SO_4 , H_3PO_4 或 HClO_4)^[54]. 但在较高的温度中,ESR 谱迅速消失. 但是俘获在 CaF_2 ^[55] 或 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ^[56] 中的氢原子在室温可保存数年. 不管是什么基质,总可看到大的双线分裂,其超精细偶合常数接近于自由原子值 1420 兆赫. 实际数值为 1391—1460 兆赫的范围内. 当 HI 光解后产生氢原子俘获在低温稀有气体基块中时^[57], 氢原子波函数和能级会受到基质波函数的微扰,因此占据不同晶位上的氢原子可以有不同的超精细偶合值. 而且在 Xe 基块中,由于氢的 1s 和 Xe 的 5s 轨道重叠会显示出 ^{129}Xe 和 ^{131}Xe 的超精细结构. 当氢原子和基质粒子相距很近时,氢原子的电子云和基质粒子的电子云相重叠,结果就产生交换力,这种交换力会导致超精细偶合常数的增加,甚至会超过自由原子值. 另一种作用是范德华力,它导致超精细偶常数的减少,定量的研究证明,理论和实验是很符合的(表 3-6).

表 3-6 氢原子在稀有气体基块中的超精细偶合常数(光解 HI)

基质值	a (兆赫)	$\Delta a/a_0(\%)$	$\Delta a/a_0(\%)$ 理论值	备 注
自由原子	1420.40573	...		
氖(Ne)	1426.56	+0.43		在氖中只有一种晶位
氩(Ar)	1413.82	$\left\{ \begin{array}{l} -0.46 \\ -0.29 \\ +1.15 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0.72 \\ \dots \\ +0.74 \end{array} \right.$	
	1416.31			
	1436.24			
氙(Kr)	1411.79	$\left\{ \begin{array}{l} -0.59 \\ +0.47 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0.80 \\ +0.36 \end{array} \right.$	
	1427.06			
氙(Xe)	1405.57	-1.04		有 Xe 超精细结构

CaF_2 中俘获的氢原子是个很好的例子，说明 ESR 方法可以详细的研究这些“中心”。“中心”由下列二步处理产生。

(1) 在存在有金属铝的情况下，将 CaF_2 和 H_2 一起加热，此时就在氟离子晶位上形成氢化物离子 (H^-)。

(2) X 线辐照后， H^- 就失去一个电子，随即氢原子就从空位逸出一段距离到一个间隙晶位。图 3-22 毫不含糊地表明了氢原子的最后环境，氢原子大的双线进一步分裂成强度为二项式分布的九线。表明它周围有八个等性的 ^{19}F 核，这说明氢原子是在一

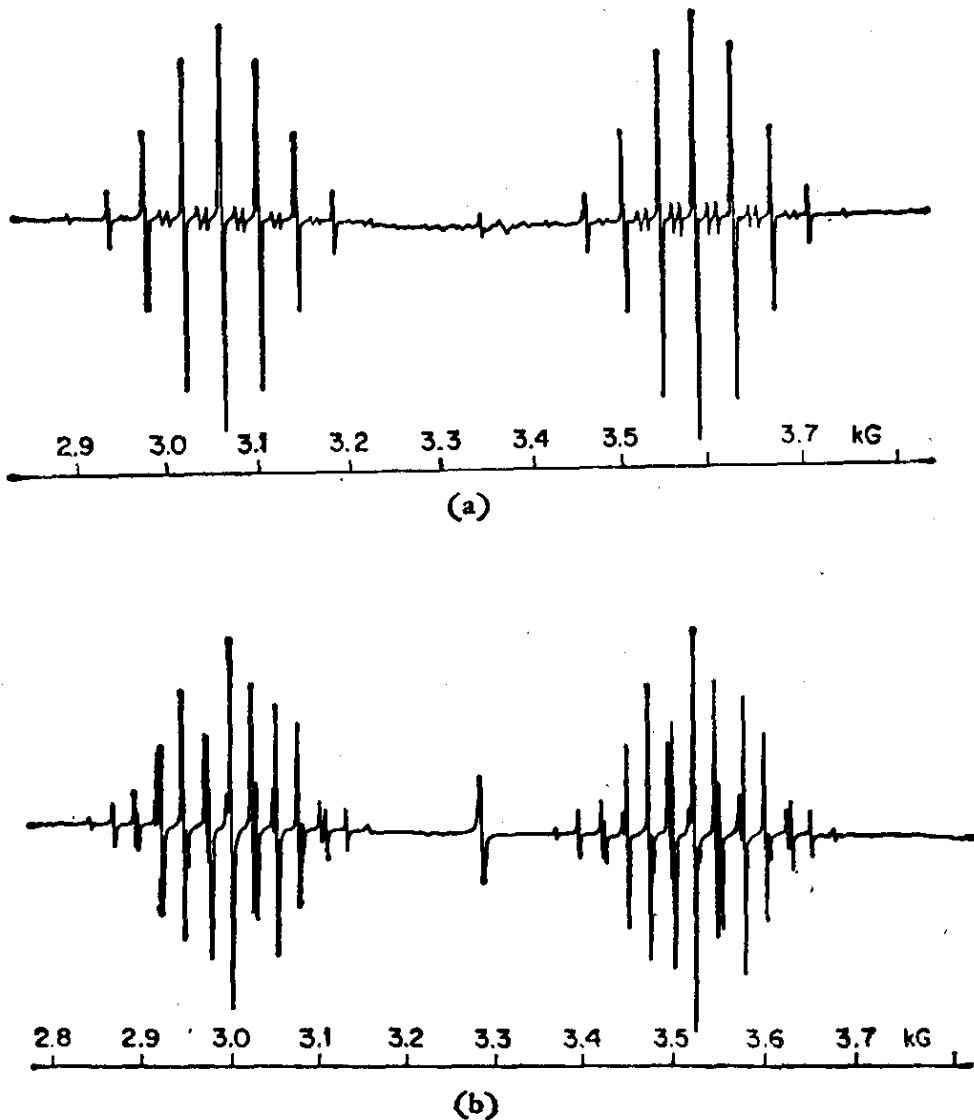


图 3-22 X 辐照 CaF_2 产生的间隙氢原子的 ESR 谱

(a) $H \parallel [100]$ 在 (001) 平面中的弱线是“禁阻”跃迁 (b) $H \parallel [110]$ 在 (001) 平面中

个立方体的中心，这个立方体的八个角上各占一个 ^{19}F 核。当磁场平行 $[100]$ 方向。这时所有的H—F轴都和磁场夹有相同的角度，这就得到图3-22(a)，图中弱线是“禁阻”跃迁引起的。由于A是各向异性的($A_{\parallel}^F=173.8$ 兆赫， $A_{\perp}^F=69.0$ 兆赫)，因此，当 $\mathbf{H} \parallel [110]$ ，出现如图3-22(b)的谱。

在碱金属卤化物的 U_2 心中，氢原子周围同时被卤素离子的四面体和碱金属离子的四面体包围着。ESR谱由两组13条线组成，两组线间隔约500高斯。对于 $\mathbf{H} \parallel [100]$ ，卤核的超精细耦合常数依次为45兆赫(在NaCl中)，25兆赫(在KCl中)和133兆赫(在KBr中)碱金属阳离子的超精细分裂没有分辨开。

氮原子也已在许多基质中研究过，最有趣的是“I型”金刚石，它的谱如图3-23^[58]。

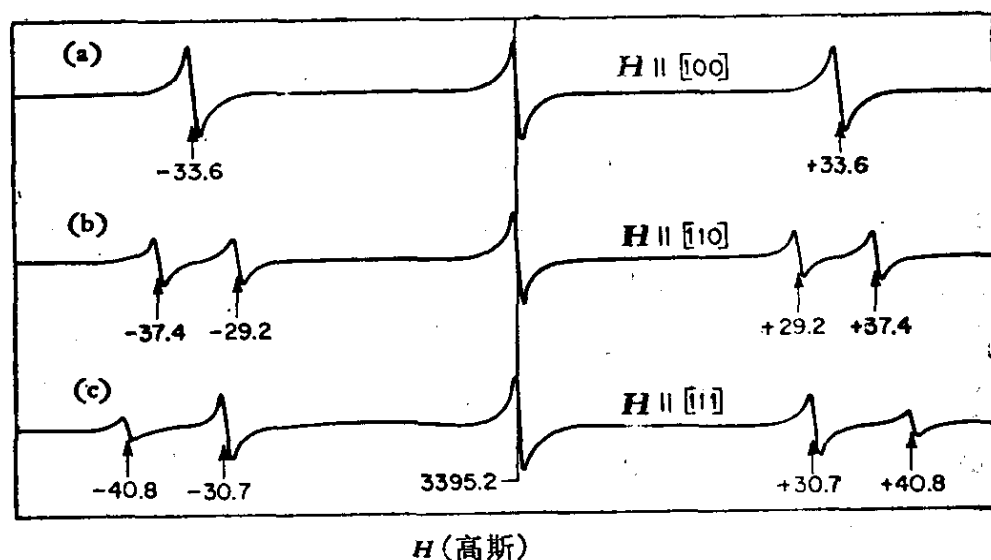


图3-23 295K 温度时氮原子的 ESR 谱

(a) $\mathbf{H} \parallel [100]$ (b) $\mathbf{H} \parallel [110]$ (c) $\mathbf{H} \parallel [111]$

取代顺磁杂质缺陷是各式各样的。作为电子施主，硅中可以有磷、砷、锑、铋等杂质。因为它们的每个原子比基质多带一个电子，作为电子受主，硅中可有硼、铝、镓、铟等杂质，用 ESR 和 ENDOR 技术研究了施主的性质，施主的原子核会引起超精细分裂。观察邻近的递次壳层中 ^{29}Si 分裂可以详细地绘出施主电子的

类氢波函数。事实上，它是 ENDOR 技术接触到的第一个主要问题。

KCl 中的 O_2^- 离子示于图 3-24 中。当磁场垂直分子轴时，它显示出相对强度为 1:4:10:20:31:40:44:40:31:20:10:4:1 的 13 条线，在铷的卤化物中也看到类似的结果^[59]。这些超精细线是由 KCl 中四个等性最邻近 ^{89}K 核引起的，这就证明了 $p\pi$ 轨道的取向应如图 3-24 所示。因为它的 g 张量主值是

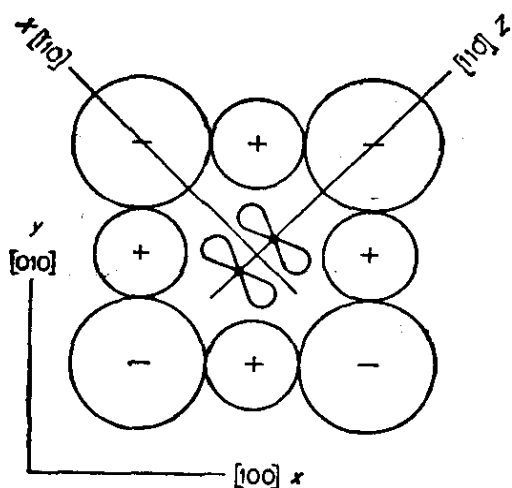


图 3-24 食盐结构的碱金属卤化物晶体中 O_2^- 离子的取向

条线，在铷的卤化物中也看到类似的结果^[59]。这些超精细线是由 KCl 中四个等性最邻近 ^{89}K 核引起的，这就证明了 $p\pi$ 轨道的取向应如图 3-24 所示。因为它的 g 张量主值是

$$g[110] = 2.4359$$

$$g[1\bar{1}0] = 1.9512$$

$$g[001] = 1.9551$$

根据这些主值可以推导出 $p\pi$ 轨道的取向。在铷的卤化物中也发现 $p\pi$ 轨道有类似的取向。但在钠的卤化物中， $p\pi$ 轨道平行 $[100]$ 方向。

即使某些取代杂质是逆磁性的，仍有可能看到 ESR 谱。 V_{OH} 中心就是一例。另一种是碱金属卤化物中的 F_A 中心。如果 KCl 阴离子空位中有一个俘获电子，当邻近这个电子的钾原子被钠原子取代后，线宽将从 46 高斯增到 71 高斯。

ENDOR 技术可以验证邻近核的位置。ENDOR 技术还可以检察碱金属卤化物中的碱土金属阳离子的影响。当铝核处在顺磁中心的最邻近处，也可看到石英中铝的 ESR 谱。

许多过渡金属或稀土离子常常作为取代杂质存在于各种基质中，这些都是 ESR 研究的对象。很容易看到许多单晶中的 Cr^{3+} ， Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 离子，但这些谱的解释至少需用晶体场理论。将在第五章中介绍。

3. 俘获电子中心

阴离子空位中俘获一个电子通常称为 F 中心。研究得最多

的是碱金属卤化物的 F 中心。图 3-25 是 NaH 中的 F 中心^[60],

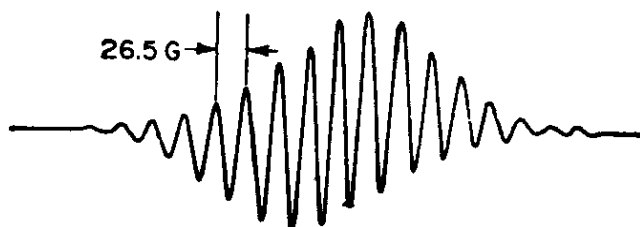


图 3-25 NaH 中 F 中心的 ESR 谱 77K 时有 19 条超精细线微波频率是 9.1539 千兆赫

NaH 可以看成是一种假的碱金属卤化物。19 条线的相对强度是 1:6:21:56:120:216:336:456:546:580:546:..., 它是六个等性的最邻近 ^{23}Na 离子 ($I = \frac{3}{2}$) 贡献的。对于其它碱金属卤化物的 F 中心(除了 LiF, NaF, RbCl, CsCl), ESR 谱中含有大量彼此重叠的超精细线, 因此只能看到一条宽的包络线。ENDOR 技术可以把这些超精细线分辨开: 例如 LiF, ENDOR 技术可以得到第一至第八邻近壳层的详细信息。 F 中心附近原子核的超精细结构数据可以详细地提供俘获电子波函数的空间分布情况。由于 F 中心邻近可以有許多递次壳层, 虽则壳层愈远作用愈弱。但问题一般是很复杂的。NaF 还比较简单, 因 ^{23}Na 和 ^{19}F 自然丰度都是 100%, 没有其它同位素。对于 KCl 它有 ^{39}K , ^{41}K , ^{35}Cl , ^{37}Cl , 这就更增加 F 中心波谱的复杂性。

碱土金属氧化物(如 MgO)中阴离子空位处俘获一个电子也可以称为 F 中心。由于这些离子是二价的, 所以和碱金属卤化物相比, 俘获电子处在更深的势阱中, 电子波函数的定域性更强。这从邻近原子核的超精细分裂值大小中就可估计得出。在其它碱土金属的氧化物、硫化物、硒化物中以及在一些盐或氧化物中(如 NaN_3 ^[61], CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 ^[62], BeO , ZnO ^[63])也都看到了 F 中心的 ESR 谱。

碱金属卤化物中阴离子空位簇还会引起 F 聚集中心。 M 中心包含“两个阴离子空位加一个电子中心”, 其方向平行 [011] 及其

等价取向。两个电子的相互作用产生一个逆磁基态($S=0$)和一个激发三重态($S=1$) R 中心在(111)平面中包含三个相邻的阴离子空位, 每个空位含有一个电子, 基态是轨道二重简并态($S=\frac{1}{2}$), 观察它的 ESR 谱需要很低的温度。它也有激发四重态($S=\frac{3}{2}$), 当光激发后, 也可看到激发四重态的 ESR 谱。

4. 俘获空穴中心

当中心拿掉电子后就形成俘获空穴中心。俘获空穴中心是缺电子中心。从阴离子上拿掉一个电子就剩下一个净的正电荷。这就是“正空穴”或简称“空穴”。空穴可以在晶体中自由游荡, 在下列两种情形它被俘获, 一种是它遇到可变价的杂质原子, 另一种是它遇到阳离子空位。

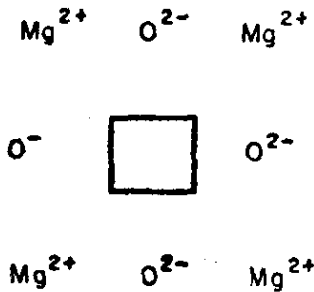


图 3-26 MgO 中 V_1 中心的模型

当空穴被俘获在阳离子空位时就称它为 V_i 中心。在 γ 辐照 MgO 或 CaO 晶体时就会形成 V_i 中心。

在碱金属卤化物中, 卤素离子 X^- 失去一个电子后变成 X 原子。这个原子可以和 [110] 方向的一个邻近 X^- 阴离子缔合在一起形成所谓 V_K 中心。 V_K 中心实际是 X_2^- 分子, 如 KCl 中 $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}^-$, $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}^-$, $^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}^-$ (图 3-20) 已在无机自由基中讲过。 X_2^- 分子也可只占一个阴离子晶位。在这个情况中, 它和 $\langle 110 \rangle$ 轴方向的最邻近阴离子有强烈的相互作用。实际上就形成一种线型的 X_3^- 离子, 我们称为 H 中心。 X_3^- 的外侧两个原子会贡献次级超精细分裂。其大小约为原来 X_2^- 的初级分裂的 $\frac{1}{10}$ 倍。外侧两个原子上的自旋密度约为 0.04—0.10。

例题和习题

例 1 证明(3-37)式和(3-39)式。

解 我们令 H 方向为 Z 方向, P 轨道在 ZX 平面内. 由于

$$\left. \begin{aligned} p_z &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} f(r) \cos \theta \\ p_x &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} f(r) \sin \theta \cos \phi \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

故

$$\left\langle p_z \left| \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right| p_z \right\rangle = \frac{4}{5} \int_0^\infty \frac{f^2(r)}{r^3} r^2 dr = 2B \quad (2)$$

这里我们令此积分值为 $2B$. 为了书写方便, 省去了因子 $g_n \beta_n g \beta$. 对于 p_z , 由于 $\theta = \alpha$, 因此

$$B \equiv \left\langle p_z \left| \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2r^3} \right| p_z \right\rangle \quad (3)$$

类似地

$$\left\langle p_x \left| \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right| p_x \right\rangle = \frac{-2}{5} \int_0^\infty \frac{f^2(r)}{r^3} r^2 dr = -B \quad (4)$$

$$\left\langle p_x \left| \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right| p_z \right\rangle = 0 \quad (5)$$

因此, 设在一般情形下 P 和 H 夹 Θ 角, 即

$$p = p_z \cos \Theta + p_x \sin \Theta \quad (6)$$

故

$$\begin{aligned} \left\langle p \left| \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right| p \right\rangle &= \cos^2 \Theta \left\langle p_z \left| \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right| p_z \right\rangle \\ &\quad + 2 \sin \Theta \cos \Theta \left\langle p_x \left| \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right| p_z \right\rangle \\ &\quad + \sin^2 \Theta \left\langle p_x \left| \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right| p_x \right\rangle \\ &= 2B \cos^2 \Theta - B \sin^2 \Theta = B(3 \cos^2 \Theta - 1) \\ &= \left\langle p_z \left| \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2r^3} \right| p_z \right\rangle (3 \cos^2 \Theta - 1) \end{aligned} \quad (7)$$

同理可得

$$\begin{aligned} \left\langle p_z \left| \frac{3xz}{r^3} \right| p_z \right\rangle &= \left\langle p_x \left| \frac{3xz}{r^3} \right| p_x \right\rangle = 0 \\ \left\langle p_x \left| \frac{3xz}{r^3} \right| p_x \right\rangle &= \frac{3}{4\pi} \int_0^\infty \frac{f^2(r)}{r^3} r^2 dr \int_0^\pi 3 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos^2 \phi d\phi \\ &= \frac{3}{2} B \end{aligned} \quad (8)$$

故

$$\left\langle p \left| \frac{3xz}{r^5} \right| p \right\rangle = 2 \sin \Theta \cos \Theta \left\langle p_x \left| \frac{3xz}{r^5} \right| p_x \right\rangle = 3B \sin \Theta \cos \Theta \quad (9)$$

类此可证

$$\left\langle p \left| \frac{3yz}{r^5} \right| p \right\rangle = 0 \quad (10)$$

例2 证明(3-50)式.

解 设有两组原点重合的正交坐标系 (x, y, z) 和 (X, Y, Z) . \hat{S} 为一自旋角动量向量(可以是电子或核), 则

$$\mathbf{S} = S_x \mathbf{e}_x + S_y \mathbf{e}_y + S_z \mathbf{e}_z = S_X \mathbf{e}_X + S_Y \mathbf{e}_Y + S_Z \mathbf{e}_Z \quad (11)$$

令 \mathbf{e}_z 在 (x, y, z) 坐标系中为

$$\mathbf{e}_z = \sin \theta \cos \phi \mathbf{e}_x + \sin \theta \sin \phi \mathbf{e}_y + \cos \theta \mathbf{e}_z \quad (12)$$

将 \mathbf{e}_z 点乘(11)式两边, 即得

$$S_z = \sin \theta \cos \phi S_x + \sin \theta \sin \phi S_y + \cos \theta S_z \quad (13)$$

设 S_z 的本征函数为 α', β' , S_x 的本征函数为 α'', β'' . 则 α', β' 可表成 α'', β'' 的线性组合, 如

$$\alpha' = a\alpha'' + b\beta'' \quad (14)$$

现在的问题就是要找出线性组合系数 a, b . 从 $S_z \alpha' = \frac{1}{2} \alpha'$, 即得

$$(\sin \theta \cos \phi S_x + \sin \theta \sin \phi S_y + \cos \theta S_z) (a\alpha'' + b\beta'') = \frac{1}{2} (a\alpha'' + b\beta'')$$

因为

$$\left. \begin{aligned} S_x \alpha'' &= \frac{1}{2} \beta'' & S_y \alpha'' &= \frac{i}{2} \beta'' & S_z \alpha'' &= \frac{1}{2} \alpha'' \\ S_x \beta'' &= \frac{1}{2} \alpha'' & S_y \beta'' &= -\frac{i}{2} \alpha'' & S_z \beta'' &= -\frac{1}{2} \beta'' \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

所以

$$\begin{aligned} \sin \theta \cos \phi \left(\frac{a\beta'' + b\alpha''}{2} \right) + \sin \theta \sin \phi \left(\frac{ia\beta'' - ib\alpha''}{2} \right) + \cos \theta \left(\frac{a\alpha'' - b\beta''}{2} \right) \\ = \frac{1}{2} (a\alpha'' + b\beta'') \end{aligned}$$

比较两边系数, 即得

$$\left. \begin{aligned} b \sin \theta e^{-i\phi} + a \cos \theta &= a \\ a \sin \theta e^{i\phi} - b \cos \theta &= b \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

此外

$$aa^* + bb^* = 1$$

因此

$$\frac{b}{a} = \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} e^{i\phi} = \frac{2 \sin^2 \frac{\theta}{2}}{2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}} e^{i\phi} = \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\cos \frac{\theta}{2}} e^{i\phi}$$

选择 $a = \cos \frac{\theta}{2}$, 则

$$b = \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi}$$

显然, 这里 a 和 b 已经自动满足(17)式.

$$aa^* + bb^* = \cos^2 \frac{\theta}{2} + \sin^2 \frac{\theta}{2} e^{i\phi} e^{-i\phi} = 1$$

这就得到了

$$\alpha' = \cos \frac{\theta}{2} \alpha'' + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \beta''$$

由于 β' 和 α' 是共轭正交的, 并且相因子 ϕ 可选作零, 故得

$$\begin{bmatrix} \alpha' \\ \beta' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} \\ -\sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha'' \\ \beta'' \end{bmatrix}$$

或

$$\begin{bmatrix} \alpha'' \\ \beta'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & -\sin \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha' \\ \beta' \end{bmatrix} \quad (17)$$

这就是(3-50)式.

例 3 请解释, 在核塞曼项可忽略的情况下, 对于超精细偶合张量有类似(3-15)式的公式.

解 设 \mathbf{H} 的方向是 Z , 并忽略核的塞曼项, 在强磁场时, $\hat{\mathbf{S}}$ 在磁场方向量子化.

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \hat{S}_z + S_z (\mathbf{1} \cdot \mathbf{A}) \cdot \hat{\mathbf{I}} = g\beta H M_s + M_s (\mathbf{1} \cdot \mathbf{A}) \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (18)$$

若 \hat{I}_z 的本征函数为 α, β , 则以 α, β 为基, $\hat{\mathcal{H}}$ 的矩阵表象为

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{array}{cc} & \begin{array}{c} \alpha \\ \beta \end{array} \\ \begin{array}{c} \alpha \\ \beta \end{array} & \begin{bmatrix} g\beta H M_s + \frac{M_s}{2} (\quad)_x, & \frac{M_s}{2} [(\quad)_x - i (\quad)_y] \\ \frac{M_s}{2} [(\quad)_x + i (\quad)_y] & g\beta H M_s - \frac{M_s}{2} (\quad)_x \end{bmatrix} \end{array} \quad (19)$$

其相应久期方程的解为

$$(g\beta H M_s - E)^2 = \left(\frac{M_s}{2} \right)^2 [(\quad)_x^2 + (\quad)_y^2 + (\quad)_z^2]$$

$$E = g\beta H M_S \pm \frac{M_S}{2} \sqrt{(\quad)_x^2 + (\quad)_y^2 + (\quad)_z^2} \quad (20)$$

现在, 令

$$\begin{aligned} a^2_{\text{有效}} &\equiv (\quad)_x^2 + (\quad)_y^2 + (\quad)_z^2 = (\mathbf{1} \cdot \mathbf{A})^2 = \mathbf{1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{1} \\ &= [l_x l_y l_z] \begin{bmatrix} (\mathbf{A}^2)_{xx} & (\mathbf{A}^2)_{xy} & (\mathbf{A}^2)_{xz} \\ (\mathbf{A}^2)_{yx} & (\mathbf{A}^2)_{yy} & (\mathbf{A}^2)_{yz} \\ (\mathbf{A}^2)_{zx} & (\mathbf{A}^2)_{zy} & (\mathbf{A}^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (21)$$

这就类似(3-15)式所以求 g 张量和求 \mathbf{A} 张量的办法是一样的。

所以(20)式变成

$$E = g\beta H M_S \pm \frac{M_S}{2} a_{\text{有效}} \quad (22)$$

根据 ESR 选律 $\Delta M_S = 1$, 得

$$\Delta E = g\beta H \pm \frac{1}{2} a_{\text{有效}} \quad (23)$$

或

$$\begin{aligned} H_{\pm} &= H_0 \pm \frac{1}{2} a'_{\text{有效}} \\ |H_+ - H_-| &= a'_{\text{有效}} \end{aligned} \quad (24)$$

这就是说, 在核塞曼项可忽略的情况下两条超精细线的间距即为 $a_{\text{有效}}$, $a^2_{\text{有效}}$ 和磁场方向余弦 $(l_x l_y l_z)$ 的关系式, 如(21)式。对于要考虑核塞曼项的情况, 需要 $H_{\text{有效}}(+)$, $H_{\text{有效}}(-)$ 。

例 4 验证表 3-2 中磁场方向余弦为 $(\cos 30^\circ, 0, \cos 60^\circ)$ 的情况。

解

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \mathbf{1} \cdot \mathbf{A} &= -\frac{1}{2} [\cos 30^\circ, 0, \cos 60^\circ] \begin{bmatrix} 46.9 & \pm 103.4 & 32.4 \\ \pm 103.4 & 392.7 & \mp 6.0 \\ 32.4 & \mp 6.0 & 157.7 \end{bmatrix} \\ &= [-28.4, \mp 43.27, -53.46] \end{aligned} \quad (25)$$

$$\frac{g_n \beta_n}{h} |H| (\cos 30^\circ, 0, \cos 60^\circ) = [42.87, 0, 24.75] \quad (26)$$

$$\therefore \left. \begin{aligned} \frac{g_n \beta_n}{h} H_{\text{有效}}(+)&= [(42.87 - 28.4), \mp 43.27, (24.75 - 53.46)] \\ \frac{g_n \beta_n}{h} H_{\text{有效}}(-)&= [(42.87 + 28.4), \pm 43.27, (24.75 + 53.46)] \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

$$\frac{g_n \beta_n}{h} |H_{\text{有效}}(+)| = 53.9, \quad \frac{g_n \beta_n}{h} |H_{\text{有效}}(-)| = 114.0 \quad (28)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta E_a - \Delta E_d}{h} &= 54 + 114 = 168 \text{ 兆赫} \\ \frac{\Delta E_b - \Delta E_c}{h} &= 114 - 54 = 60 \text{ 兆赫} \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

$H_{\text{有效}}(+)$ 和 $H_{\text{有效}}(-)$ 的方向余弦为

$$\left. \begin{aligned} &\left(\frac{14.47}{54}, \mp \frac{43.27}{54}, -\frac{28.71}{54} \right) = (0.268, \mp 0.801, -0.532) \\ \text{和} &\left(\frac{71.27}{114}, \pm \frac{43.27}{114}, \frac{78.21}{114} \right) = (0.625, \pm 0.380, +0.686) \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

所以

$$\begin{aligned} \cos \theta &= (0.268)(0.625) + (\mp 0.801)(\pm 0.380) + (-0.532)(0.686) \\ &= -0.5019 \end{aligned}$$

即 $\theta = 120^\circ$

故

$$f_a = f_d = \sin^2 60^\circ = 0.750, \quad f_b = f_c = \cos^2 60^\circ = 0.250 \quad (31)$$

例 5 求矩阵 A 的本征值和本征向量, 并验证 $\mathcal{Q}A\mathcal{Q}^+ = {}^a A$, 其中

$$A = \begin{bmatrix} 5 & 1 & -1 \\ 1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & 3 \end{bmatrix}$$

解 这个例子说明 g^2 张量和 A^2 张量的对角化步骤.

$$\begin{vmatrix} 5-\lambda & 1 & -1 \\ 1 & 3-\lambda & -1 \\ -1 & -1 & 3-\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (32)$$

展开此行列式得

$$(\lambda - 2)(\lambda - 3)(\lambda - 6) = 0 \quad (33)$$

所以 $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = (2, 3, 6)$

要求方向余弦, 需解下列联立方程组:

$$\begin{cases} c_1(5-\lambda) + c_2 - c_3 = 0 \\ c_1 + c_2(3-\lambda) - c_3 = 0 \\ -c_1 - c_2 + c_3(3-\lambda) = 0 \\ c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1 \end{cases} \quad (34)$$

上述四个方程中只有三个是独立的, 现将 $\lambda_3 = 6$ 代入 (34) 式, 解得

$$(c_1, c_2, c_3) = \left(\frac{2}{\sqrt{6}}, \frac{1}{\sqrt{6}}, \frac{-1}{\sqrt{6}} \right)$$

同理可求其它两组方向余弦, 结果得

$$\varphi = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{-1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix}$$

故

$$\begin{aligned} \varphi A \varphi^+ &= \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{-1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 5 & 1 & -1 \\ 1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{-1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 2\sqrt{6} \\ \sqrt{2} & -\sqrt{3} & \sqrt{6} \\ \sqrt{2} & \sqrt{3} & -\sqrt{6} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 6 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (35)$$

例 6 证明(3-79)式.

解 设碳的 $2s$, $2p_x$, $2p_y$ 轨道彼此杂化成三根 sp^2 杂化轨道 ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 .

$$\phi_i = K_i (S + \lambda_i P_i) \quad (36)$$

根据 ϕ_i 的归一化性质知

$$1 = \langle \phi_i | \phi_i \rangle = K_i^2 \langle S + \lambda_i P_i | S + \lambda_i P_i \rangle = K_i^2 (1 + \lambda_i^2)$$

故

$$K_i = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda_i^2}}$$

$$\phi_i = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda_i^2}} (S + \lambda_i P_i) \quad (37)$$

由于

$$\langle P_i | P_j \rangle = \cos \theta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (38)$$

再利用正交性质, 当 $i \neq j$ 时

$$0 = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \frac{1}{\sqrt{(1+\lambda_i^2)(1+\lambda_j^2)}} \langle S + \lambda_i P_i | S + \lambda_j P_j \rangle$$

$$= \frac{1 + \lambda_i \lambda_j \cos \theta_{ij}}{\sqrt{(1+\lambda_i^2)(1+\lambda_j^2)}}$$

即

$$\left. \begin{aligned} 1 + \lambda_1 \lambda_2 \cos \theta_{12} &= 0 \\ 1 + \lambda_2 \lambda_3 \cos \theta_{23} &= 0 \\ 1 + \lambda_3 \lambda_1 \cos \theta_{31} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

从(39)式中前后两式得

$$\lambda_2 = \frac{-1}{\lambda_1 \cos \theta_{12}} \quad \lambda_3 = \frac{-1}{\lambda_1 \cos \theta_{13}}$$

代入中间式子, 得

$$1 + \frac{\cos \theta_{23}}{\lambda_1^2 \cos \theta_{12} \cos \theta_{13}} = 0$$

$$\lambda_1^2 = \frac{-\cos \theta_{23}}{\cos \theta_{12} \cos \theta_{13}} \quad (40)$$

由于
令

$$\theta_{12} + \theta_{23} + \theta_{31} = 360^\circ$$

$$\Delta \equiv \theta_{12} - \theta_{13}$$

则

$$\theta_{12} = 180^\circ - \left(\frac{\theta_{23} - \Delta}{2} \right)$$

$$\theta_{13} = 180^\circ - \left(\frac{\theta_{23} + \Delta}{2} \right)$$

$$\cos \theta_{12} \cos \theta_{13} = \cos \left[180^\circ - \left(\frac{\theta_{23} - \Delta}{2} \right) \right] \cos \left[180^\circ - \left(\frac{\theta_{23} + \Delta}{2} \right) \right]$$

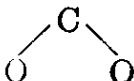
$$= \cos \theta_{23} + \cos \Delta$$

因此

$$\lambda_1^2 = \frac{-2 \cos \theta_{23}}{\cos \theta_{23} + \Delta}$$

或

$$\theta_{23} = \cos^{-1} \left(\frac{-\lambda_1^2 \cos \Delta}{2 + \lambda_1^2} \right) \quad (41)$$

这是很一般的结果。在 CO_2^- 实例中, 由于 Z 轴正好是  的分角线,

故 $\Delta = 0$ 。因此

$$\theta_{23} = \cos^{-1} \left(\frac{-\lambda_1^2}{2 + \lambda_1^2} \right)$$

此式可以再改变一下: 因

$$2 \cos^2 \frac{\theta_{23}}{2} = 1 + \cos \theta_{23} = 1 - \frac{\lambda_1^2}{2 + \lambda_1^2} = \frac{2}{2 + \lambda_1^2}$$

因此

$$\theta_{23} = 2 \cos^{-1} (2 + \lambda_1^2)^{-\frac{1}{2}}$$

例7 二特丁基氧氮自由基可作为 2, 2, 4, 4-四甲基环丁烷-1, 3-二酮的取代杂质引进去。在单斜晶体的 abc' 坐标系中 A^2 和 g^2 张量如下:

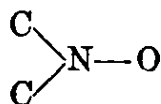
A_{xx}^2	54.86 G^2	g_{xx}^2	4.03081
A_{xy}^2	26.66	g_{xy}^2	-0.00057
A_{xz}^2	11.10	g_{xz}^2	+0.00501
A_{yy}^2	1018.9	g_{yy}^2	4.00955
A_{yz}^2	-70.42	g_{yz}^2	+0.00092
A_{zz}^2	43.86	g_{zz}^2	4.02834

(a) 求证在主轴坐标系中

$A_{xx} = 7.85 G$	$g_{xx} = 2.0087$
$A_{yy} = 5.60 G$	$g_{yy} = 2.0061$
$A_{zz} = 32.01 G$	$g_{zz} = 2.0024$

(b) 求出 A 和 g 的方向余弦矩阵

(c) 晶体结构表明:



平面是在晶体的 ac' 面上。N—O 键和 a 轴夹 34° 角。我们总假定, A 张量的最大主值方向相当于氮的 $2p_z$ 轨道方向。请你利用 (b) 的结果验证上述假定的正确性^[64]。

解 展开 A^2 的久期行列式为

$$\lambda^3 - 11.1762 (\times 10^2) \lambda^2 - 9.7199 \times (10^4) \lambda - 1.9812 \times (10^6) = 0$$

解此方程得三根 (61.623, 31.360, 1024.64) G^2 , 故

$$(A_{xx}, A_{yy}, A_{zz}) = (7.85, 5.60, 32.01) G$$

同理可展开 g^2 的久期行列式为

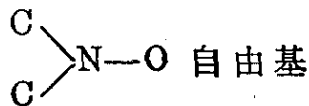
$$\lambda^3 - 12.06870 \lambda^2 + 48.55100 \lambda - 65.10484 = 0$$

解得 $(g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}) = (2.0087, 2.0061, 2.0024)$

用和例 5 同样办法可解出方向余弦。其结果为

$$\varphi = \begin{array}{ccc} & a & b & c' \\ \left[\begin{array}{ccc} 0.8672 & 0.0125 & 0.4983 \\ -0.4945 & 0.0751 & 0.8665 \\ 0.0266 & 0.9970 & -0.0712 \end{array} \right] \end{array}$$

由于 A 张量最大主值相当于氮 $2p_z$ 方向, 我们可以看出, 它和 b 轴的夹角为 $\cos^{-1}(0.9970) = 4^\circ 24'$, 这在误差 5° 范围内. 由此可知,



平面确实在 ac' 平面内, 此外 λ_1 主值和 a 轴夹角为

$$\cos^{-1}(0.8672) = 30^\circ \approx 34^\circ$$

所以 λ_1 主值方向就是 N—O 键的方向.

例 8 实验测得 $-\text{O}_3\text{S}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{SO}_3^-$ 自由基的超精细偶合张量为^[65] (X , Y , Z 见图 3-7 所示, 即 X 指向 C—H, Z 平行 $2p_z$ 轨道)

	X	Y	Z
A_α^{H}	-28	-95	-57 兆赫
A^{O}	+56	+62	+260 兆赫

(a) 试从质子的各向同性和各向异性超精细偶合常数计算 ρ_α

(b) 从 ^{13}C 的各向异性超精细偶合常数计算 ρ_α

解 (a) $(A_\alpha^{\text{H}})_{\text{各向同性}} = \frac{1}{3}(-95 - 28 - 57) = -60$ 兆赫

故
$$\mathbf{T}_\alpha^{\text{H}} = \begin{bmatrix} +32 & & \\ & -35 & \\ & & +3 \end{bmatrix}$$

采用 McConnell $Q_\alpha = -76$ 兆赫, 故

$$\rho_\alpha = (A_\alpha^{\text{H}})_{\text{各向同性}} / Q_\alpha = -60 / -76 = +0.79$$

$\mathbf{T}_\alpha^{\text{H}}$ 的理论张量是

$$(\mathbf{T}_\alpha^{\text{H}}) = \begin{bmatrix} +43 & & \\ & -38 & \\ & & -5 \end{bmatrix}$$

比较这两个 $\mathbf{T}_\alpha^{\text{H}}$ 的最大分量, $\rho_\alpha \approx \frac{35}{43} = 0.81$, 这是因为从各向异性值求 ρ_α 是不易准的, 因为这些张量分量本身不易准确. 所以此值只能作参考.

(b) 再从 ^{13}C 的各向异性张量看

$$A_{\text{iso}}^{\text{O}} = \frac{1}{3}(62 + 56 + 260) = +126$$

$$\mathbf{T}^{\text{O}} = \begin{bmatrix} -70 & & \\ & -64 & \\ & & +134 \end{bmatrix}$$

这基本上符合圆柱形对称 ($-B, -B, +2B$) 的情况, 故

$$\rho_{\sigma} = \frac{+134}{181.6} = 0.74$$

这个值和从 $(A_{\parallel}^{\text{Xe}})_{\text{iso}}$ 值基本一致, 故知 ρ_{σ} 在 0.74—0.79 范围内.

例 9 下表给出在 $\text{XeF}^{[66]}$ 和 KrF 中的 ^{129}Xe 和 ^{19}F 超精细张量的主值.

自 由 基	$A_{\parallel}^{\text{Xe}}$ (兆赫)	A_{\perp}^{Xe} (兆赫)	A_{\parallel}^{F} (兆赫)	A_{\perp}^{F} (兆赫)
^{129}XeF	2368	1224	2637	526
KrF	—	—	3531	759

图 3-27 是 XeF 的一次微分线.

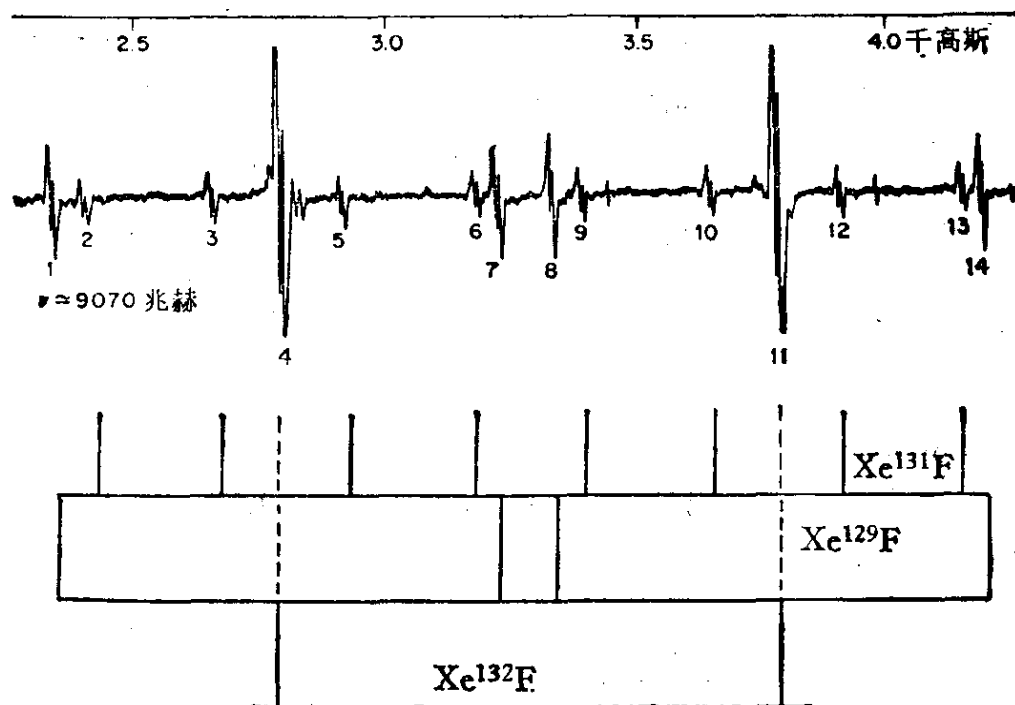


图 3-27 γ 辐照 XeF_4 单晶中 XeF 自由基的 ESR 谱

这里有三种 XeF 的贡献, ^{131}XeF , ^{129}XeF , ^{132}XeF 及其它 $I=0$ 的 XeF . 图中每条线分裂成两线的原因是邻近 XeF 自由基中的 ^{19}F 引起的分裂, 这是很有趣的例子. 自由基分子间引起的超精细分裂是很少见的

- 请解释图 3-27
- 利用附录中常数表计算 s 和 p 的自旋密度, 并讨论未成对电子的轨道本性
- 比较 KrF 和 XeF 中氟的 p 自旋密度. 用 Kr 和 Xe 的相对电负性

来解释它们的区别(注意含有未成对电子的分子轨道是反键轨道)。

解 (a) XeF_4 单晶在 γ 辐照后产生 XeF 自由基。Xe 有 ^{129}Xe ($I = \frac{1}{2}$, 26.2%), ^{131}Xe ($I = \frac{3}{2}$, 21.2%) 及 ^{132}Xe ($I = 0$) 等非磁性核, 质量数从 124—136 以 132 最多, 总数占 52.5%。因此 ^{129}XeF 是四条线, ^{131}XeF 为八条线, ^{132}XeF 为两条线。其强度比应是

$$4J_{129} : 2J_{132} = 26.2 : 52.5$$

$$4J_{129} : 8J_{131} = 26.2 : 21.2$$

故

$$J_{132} : J_{129} : J_{131} = 8 : 2 : 1$$

再从 $a(129) : a(131) = |\gamma(129)| : |\gamma(131)| = 0.73995 : 0.21935 = 3.4$ 和实验值 3.4 正符合。从而知图中 4, 11 是 ^{132}XeF 。1, 7, 8, 14 是 ^{129}XeF 。2, 3, 5, 6, 9, 10, 12, 13 是 ^{131}XeF 。图中每条线分裂成两条是由于邻近 XeF 自由基分子中的 ^{19}F 引起的超超精细分裂。

(b) 从表知道

$$a(^{129}\text{Xe}) = \frac{1}{3} (1224 + 1224 + 2368) = 1605.3 \text{ 兆赫}$$

$$T(^{129}\text{Xe}) = \begin{bmatrix} -381.3 & & \\ & -381.3 & \\ & & 762.7 \end{bmatrix} \text{ 兆赫}$$

它严格满足 $(-B, -B, +2B)$ 表明 Xe 是中央原子。同理

$$a(^{19}\text{F}) = \frac{1}{3} (526 + 526 + 2637) = 1229.6 \text{ 兆赫}$$

$$T(^{19}\text{F}) = \begin{bmatrix} -703.6 & & \\ & -703.6 & \\ & & 1407.4 \end{bmatrix} \text{ 兆赫}$$

它也严格满足圆柱对称条件说明 XeF 轴是对称轴。同理对于 KrF 自由基 $a(^{19}\text{F}) = 1683.0$ 兆赫

$$T(^{19}\text{F}) = \begin{bmatrix} -924 & & \\ & -924 & \\ & & +1848 \end{bmatrix}$$

这些表明它们是一些 σ 自由基, 未成对电子所占轨道具有轴对称性。它在 s 和轨道的自旋密度为

$$^{129}\text{XeF} \quad s(\text{Xe}) = \frac{1605.3}{33030} = 4.9\% \quad p(\text{Xe}) = \frac{762.7}{2104} = 36.3\%$$

$$s(\text{F}) = \frac{1229.6}{47910} = 2.6\% \quad p(\text{F}) = \frac{1407.4}{3030} = 46.4\%$$

$$\text{KrF} \quad s(\text{F}) = \frac{1683.0}{47910} = 3.5\% \quad p(\text{F}) = \frac{1848}{3030} = 61.0\%$$

这表明 KrF 中未成对电子更集中在氟原子端。

习题 1 设某一自由基在单晶正交坐标系中的超精细张量是

$$\begin{bmatrix} 15 & 0 & 0 \\ 0 & 11 & -1.73 \\ 0 & -1.73 & 9 \end{bmatrix}$$

这超精张量的主值是什么？

习题 2 图 3-28 表示, 当磁场处于 ab , ac , bc 平面时, 顺磁点缺陷的单线 ESR 谱随角度 θ 的变化情形, 晶体是斜方对称的。 $\nu = 9.520$ 千兆赫。

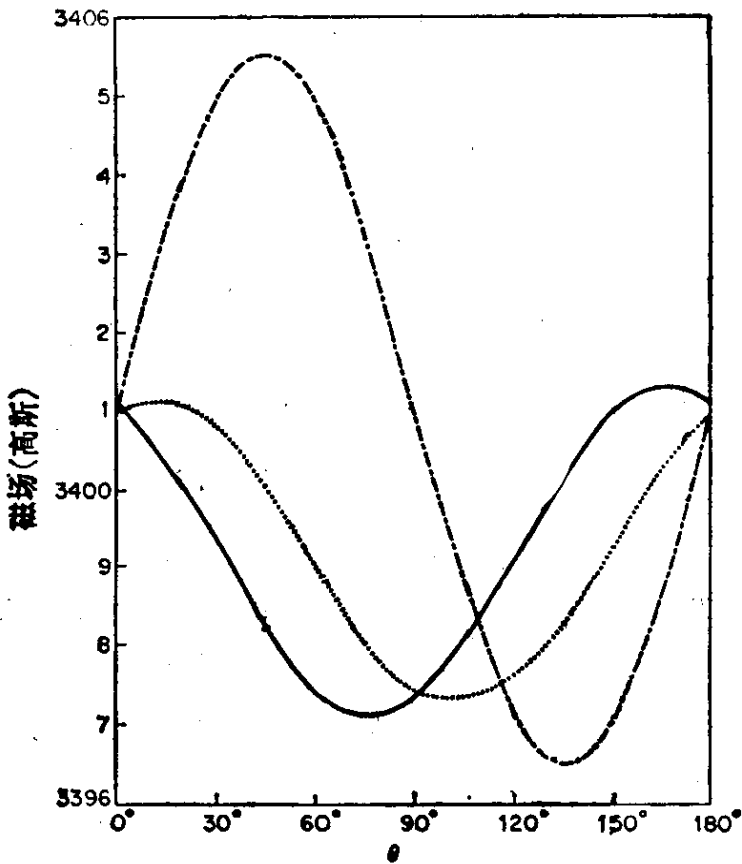
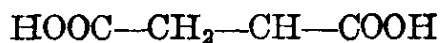


图 3-28 在斜方晶体的 ab (---), ac (.....) 和 bc (——) 平面中共振磁场 H_r 随旋转角度 θ 的变化规律

(a) 请从此图, 写出 g^2 张量。

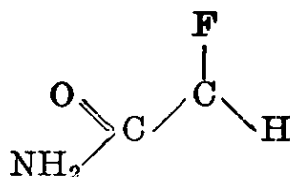
(b) 对角化此张量, 求出 g 的主值和方向余弦矩阵 (注意 g 的主值都是正值)。

习题3 在自由基



中, 实验表明, 两个 β 质子的各向同性超精细耦合常数是 +100 和 +80 兆赫. 设 $A_1=0$, $A_2=121$ 兆赫, 请根据(3-87)式计算每个 β 质子的 θ 角

习题4 自由基



具有下列超精细张量的主值^[67]

	X	Y	Z	
A_{α}^{H}	-31	-96	-63	兆赫
A^{F}	-45	-11	+530	兆赫

这里Z轴相当于p轨道方向.

(a) 请你计算各向同性超精细耦合常数和各向异性超精细耦合张量.

(b) 计算 ρ_{C} 和 ρ_{F} (从各向异性张量求它).

(c) 请你用共轭体系和卤素相互作用的有机化学观点解释一下, 为什么氟原子上有如此大的自旋密度.

习题5 γ 辐照¹³C富集的甘氨酸($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$)形成 $\text{NH}_3^+-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}_2^-$ 自由基. 相对于单斜晶体的 a^*bc 坐标轴(a^* 轴垂直 bc 平面)¹³C的超精细张量是^[68]

$$A^{\circ} = \begin{bmatrix} 55.3 & \pm 38.2 & 33.2 \\ \pm 38.2 & 225.7 & \pm 48.7 \\ 33.2 & \pm 48.7 & 99.2 \end{bmatrix} \text{兆赫}$$

这个张量相对于主轴坐标系的方向余弦矩阵是

$$\begin{bmatrix} 0.902 & \mp 0.080 & -0.424 \\ 0.360 & \mp 0.404 & 0.841 \\ 0.239 & \pm 0.911 & 0.335 \end{bmatrix}$$

(a) 请你对角化¹³C超精细张量.

(b) 定出碳原子 $2p_z$ 轨道相对于 a^*bc 坐标系的夹角

习题6 γ 辐照 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ 单晶产生一种自由基, 它具有下列 g 和 A 张量的主值和方向余弦^[69]. 每一个超精细张量对应于一个 $I=\frac{1}{2}$ 的核, 晶

体是斜方的。方向余弦相对于斜方晶体的 abc 坐标轴。

	主 值	方 向 余 弦		
A^I (兆赫)	1698	± 0.54	0.84	0.00
	1228	∓ 0.84	0.54	0.00
	1228	0.00	0.00	1.00
A^{II} (兆赫)	238	∓ 0.50	0.87	0.00
	227	± 0.87	0.50	0.00
	224	0.00	0.00	1.00
g	2.0019	± 0.54	0.84	0.00
	2.0035	∓ 0.84	0.54	0.00
	2.0037	0.00	0.00	1.00

(a) 根据超精细偶合的大小和各向异性的程度,你能否说明 A^I , A^{II} 是属于什么核的。从而估计它是什么自由基?

(b) 定出自由基对称轴在 abc 坐标系中的取向。假设 g 张量是轴对称的。

(c) 比较超精细张量和 g 张量的方向余弦矩阵可以看出, A^I , A^{II} 张量的最大主值方向和 g 张量的最小主值方向一致。这有什么意义?试讨论自由基的几何构型。

习题 7 图 3-29 表示,在具有食盐结构的碱金属卤化物晶体中有一个阴离子空位,空位中有一个电子,电子周围的邻近离子组成递次壳层。

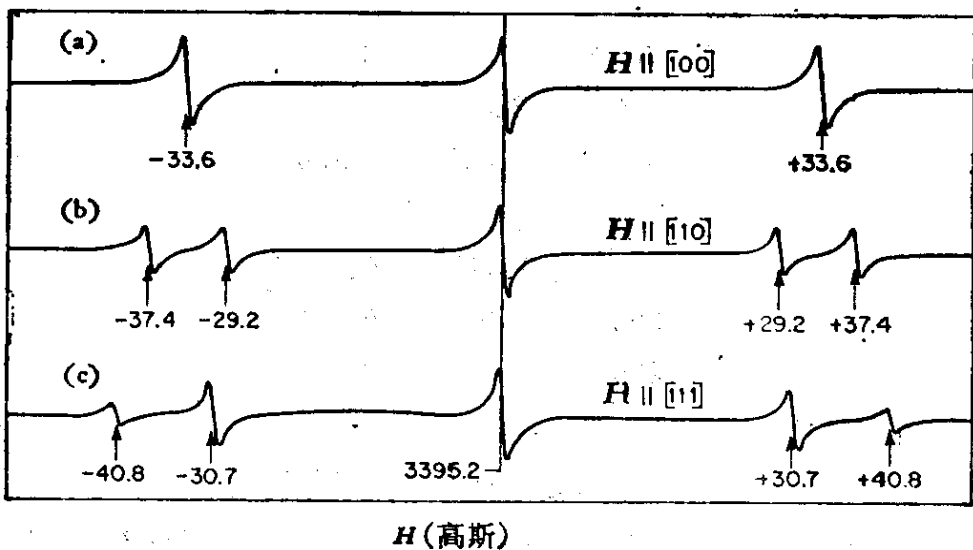


图 3-29 具有食盐结构晶体的 F 中心的邻近离子的递次壳层(壳层数代表密勒指数的平方和)

(a) 对于这种 NaF 中的 F 中心, 如果只有六个第一壳层的邻近离子具有超精细相互作用, 请你计算一下当 $\mathbf{H} \parallel [111]$ 方向时超精细线的强度分布.

(b) 如果 12 个第二壳层核也有超精细相互作用. 谱线应怎样进一步分裂?

(c) 设第一壳层核 $a^{\text{Na}} = 105.6$ 高斯, 第二壳层 $a^{\text{F}} = 61.6$ 高斯. NaF 中的 F 中心的理论谱应当怎样?

习题 8 对于 MgO 中的 F 中心, $^{25}\text{Mg} (I = \frac{5}{2})$ 的自然丰度是 10.05%, 其余镁核是 ^{24}Mg 或 $^{26}\text{Mg} (I = 0)$.

(a) 求证: 有 $\sim 36\%$ 的 F 中心, 其最邻近离子有一个是 ^{25}Mg 核.

(b) 如果磁场 \mathbf{H} 和 $e^- - ^{25}\text{Mg}$ 轴夹 θ 角, 超精细分裂值(单位高斯)为

$$\Delta H = 3.94 + 0.48(3 \cos^2 \theta - 1)$$

请你绘出 $\mathbf{H} \parallel [001]$ 的理论谱(这里要考虑几种 $e^- - ^{25}\text{Mg}$ 取向). 同时请绘出只有 $I = 0$ 的最邻近镁离子的 F 中心的 ESR 谱, 要正确的表示出它们的强度.

(c) MgOF 中心有两个 ^{25}Mg 最邻近离子的百分数约为 $\sim 10\%$. 这种中心的超精细线最多可以有多少条?

(d) 画出 $\mathbf{H} \parallel [111]$ 具有两个 ^{25}Mg 邻近离子的 F 中心的超精细谱, 画时强度标尺比(b)中放大 10 倍.

(e) 从超精细耦合张量的各向同性值, 计算一下俘获电子波函数在每个 ^{25}Mg 原子上的 s 性格百分数.

提示 e^- 邻近有六个 Mg 核, 如果它们中间有一个是 ^{25}Mg , 几率应为 $C_6^1(0.1)(0.9)^5 \approx 36\%$. 如果它们中间有两个是 ^{25}Mg 核, 几率是

$$C_6^2(0.1)^2(0.9)^4 \approx 10\%.$$

习题 9 辐照 LiF 产生 F_3^{2-} 离子, 这里有三个氟核, 中央氟核和 1, 3 两个氟核的超精细张量依次为^[70]

$$\begin{bmatrix} 715 & 0 & 0 \\ 0 & 3146 & 0 \\ 0 & 0 & 504 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 224 & 0 & 0 \\ 0 & 1060 & 0 \\ 0 & 0 & 398 \end{bmatrix}$$

请你递次画出 $\mathbf{H} \parallel X, Y, Z$ 时的理论谱. Z 轴是直线型 F_3^{2-} 离子的分子轴, 讨论一下这个离子基的结构.

习题 10 KI 中 S_2^- 离子在 4K 的 ESR 谱示于图 3-30^[71]. 图中示出 (100) 平面中四种取向的 ESR 谱. θ 是磁场和 $\langle 100 \rangle$ 轴的夹角, 在 3.4 千高

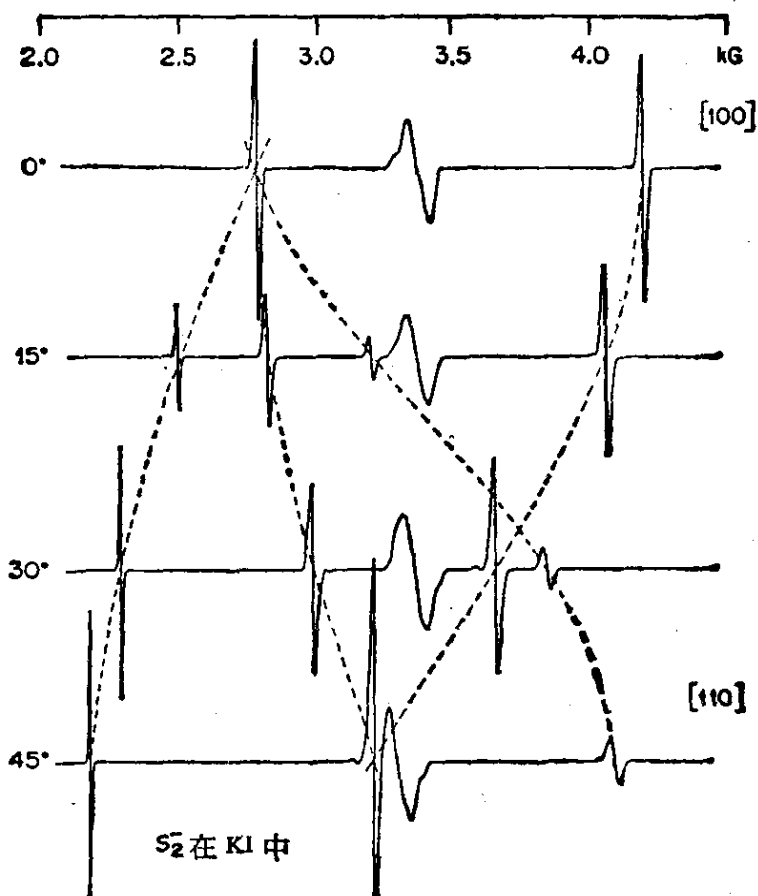


图 3-30 KI 中 S_2^- 离子在 4K 的 ESR 谱. $\nu=9.390$ 千兆赫. 图中给出磁场在 (100) 平面中的四个取向. 这里 0° 相当于 $H \parallel [100]$.

斯附近出现的宽线是另一种缺陷引起的杂信号. 在 $\nu=9.390$ 千兆赫时, $\theta=0^\circ$ 的两条线为 2732 和 4128 高斯, 在 $\theta=45^\circ$ 时, 它在 2190, 3221 和 4099 高斯. 图中表现出线宽的各向异性. 这是因为它和基质核有微弱的超精细相互作用产生出未分辨开的超精细谱. 在任意取向可看到六条线.

(a) 从谱线数目和它们的重叠情况, 定出 S_2^- 离子的取向 (亦即标出主轴的方向).

(b) g 张量主值是多少?

(注意: π 轨道方向相当于最小的 g 主值. 在 KI, KBr 和 NaI 中这个取向是相同的. 对于 KCl, RbBr, RbI, 此轨道平行 $[110]$ 方向, 和 O_2^- 情形一样 (见图 3-24).

第四章 有机三重态分子和 双基的 ESR 谱

在上面两章中,我们讨论的是自由基,即分子中只有一个未成对电子的体系,并且在讨论中从不考虑未成对电子间的相互作用。这一章我们将讨论分子中具有两个未成对电子的体系,这就是三重态分子(triplet molecule)和双基(biradical)。我们知道,分子中是可以有多于一个未成对电子的,只要这两个电子不在同一空间轨道中,它们的自旋是可以平行的。如果这两个电子在同一空间轨道中,那么由于 Pauli 原理的限制,自旋必须反平行。

当分子中有两个未成对电子时,这两个电子间就产生相互作用。在磁场中它有五种作用:(1)电子间的交换相互作用。(2)电子间的偶极-偶极相互作用。(3)电子和外磁场的塞曼作用。(4)电子和磁性核间的超精细相互作用。(5)磁性核和外磁场的塞曼作用。因此和自由基相比理论处理要复杂一些。

由于未成对电子间的偶极-偶极相互作用是强烈各向异性的,而且这种作用很大。因此要观察三重态的 ESR 谱早期都是用单晶样品,只有在高灵敏度仪器中才可以观察多晶样品的信号。特别是三重态分子的 ESR 谱除了有 $\Delta M_S=1$ 跃迁外,还有 $\Delta M_S=2$ 跃迁。后者的各向异性程度较小,较易观察。

三重态分子和双基的主要区别在于两个未成对电子间距离的大小。三重态分子中电子的距离较近,相互作用强烈。双基中电子的距离较远,相互作用较弱,因而可以在溶液中观察到双基的 ESR 谱。

为了对三重态和双基的波谱特征有一个初步的感性认识,这里先举一个双基的实例。把图 4-1(a)所示的化合物溶于四氢呋喃中,然后进行氧化并在 77K 测定 ESR 谱。ESR 表明,开始氧化时得到的是自由基的波谱,其结构如图 4-1(b),由于苯环上有

交换两行或两列时,行列式值变号的性质,所以可以用行列式函数来描述这种反对称波函数.

我们令 $\phi_a = \psi_a(x, y, z)\alpha$ 表示单电子哈密顿算符的本征函数,下标 a 表示一组量子数 (n, l, m_l) , 自旋为 α . 令 $\bar{\phi}_a$ 表示 $\psi_a(xyz)\beta$, 则对于处在不同轨道的两电子体系,我们可以构成四个行列式函数

$$|\phi_a\phi_b| \quad |\phi_a\bar{\phi}_b| \quad |\bar{\phi}_a\phi_b| \quad |\bar{\phi}_a\bar{\phi}_b| \quad (4-4)$$

这里

$$|\phi_a\phi_b| \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)) \quad (4-5)$$

注意(4-4)式中的四个函数都是 $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$ 的本征函数,但是它们并不都是 \hat{S}_z 和 \hat{S}^2 的共同本征函数,其中只有 $|\phi_a\phi_b|$ 和 $|\bar{\phi}_a\bar{\phi}_b|$ 是 \hat{S}_z 和 \hat{S}^2 的共同本征函数,而 $|\phi_a\bar{\phi}_b|$ 和 $|\bar{\phi}_a\phi_b|$ 却不是.

例如

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |\phi_a\bar{\phi}_b| &= (\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} + \hat{S}_1^+\hat{S}_2^- + \hat{S}_1^-\hat{S}_2^+) \\ &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2) - \phi_a(2)\bar{\phi}_b(1)] \\ &= \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} - 2 \times \frac{1}{4}\right) \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2) - \phi_a(2)\bar{\phi}_b(1)] \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} [\bar{\phi}_a(1)\phi_b(2) - \bar{\phi}_a(2)\phi_b(1)] \\ &= |\phi_a\bar{\phi}_b| + |\bar{\phi}_a\phi_b| \end{aligned} \quad (4-6)$$

同理

$$\hat{S}^2 |\bar{\phi}_a\phi_b| = |\bar{\phi}_a\phi_b| + |\phi_a\bar{\phi}_b|$$

因此,为了保证它们是 \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 的共同本征函数,需将 $|\phi_a\bar{\phi}_b|$, $|\bar{\phi}_a\phi_b|$ 线性组合成新的函数,这就有

$$\left. \begin{aligned} {}^3\Psi_1 &= |\phi_a\phi_b| \\ {}^3\Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\phi_a\bar{\phi}_b| + |\bar{\phi}_a\phi_b| \} \\ {}^3\Psi_{-1} &= |\bar{\phi}_a\bar{\phi}_b| \\ {}^1\Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\phi_a\bar{\phi}_b| - |\bar{\phi}_a\phi_b| \} \end{aligned} \right\} \quad (4-7)$$

容易证明, (4-7)式可以写成另一形式. 在新形式中它表示成空间函数和自旋函数的乘积.

$$\begin{aligned}
 {}^3\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]\alpha(1)\alpha(2) \\
 &\equiv \Psi_T(1, 2)\alpha\alpha \\
 {}^3\Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \\
 &\quad \times \left[\frac{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} \right] \\
 &\equiv \Psi_T(1, 2) \left[\frac{\alpha\beta + \beta\alpha}{\sqrt{2}} \right] \\
 {}^3\Psi_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]\beta(1)\beta(2) \\
 &\equiv \Psi_T(1, 2)\beta\beta \\
 {}^1\Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \\
 &\quad \times \left[\frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} \right] \\
 &\equiv \Psi_S(1, 2) \left[\frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \right]
 \end{aligned} \tag{4-8}$$

这里需要说明两点: (1) 左边函数的符号意义是 ${}^{2S+1}\Psi_{M_S}$, 即

$$\left. \begin{aligned}
 \hat{S}_Z({}^{2S+1}\Psi_{M_S}) &= M_S({}^{2S+1}\Psi_{M_S}) \\
 \hat{S}^2({}^{2S+1}\Psi_{M_S}) &= S(S+1)({}^{2S+1}\Psi_{M_S})
 \end{aligned} \right\} \tag{4-9}$$

例如, 由于 $\hat{S}^2 {}^1\Psi_0 = 0$, $\hat{S}_Z {}^1\Psi_0 = 0$, 故 $M_S = 0$, $S = 0$, 因此记作

$${}^{2 \cdot 0 + 1}\Psi_0 = {}^1\Psi_0$$

(2) (4-8)式的右边表明, 若空间函数是对称的, 则自旋函数是反对称的. 若空间函数是反对称的, 则自旋函数是对称的. 从而保证其整个乘积函数为反对称的.

现在我们计算一下这四个状态的能量. 如果两电子体系总的哈密顿算符可以写成单电子哈密顿算符之和并且不包含自旋, 那么(4-8)式的四个函数就都是 \mathcal{H} 的本征函数, 并且它们是简并

的,如

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) \quad (4-10)$$

则

$$\begin{aligned} E(^1\Psi_0) &= \frac{1}{2} \langle \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) | \hat{h}(1) \\ &\quad + \hat{h}(2) | \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \rangle \\ &\quad \times \left\langle \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \left| \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \right. \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \{ 2\langle \psi_a | \hat{h} | \psi_a \rangle + 2\langle \psi_b | \hat{h} | \psi_b \rangle \} \\ &= E_a + E_b \end{aligned} \quad (4-11)$$

同理

$$E(^3\Psi_1) = E(^3\Psi_0) = E(^3\Psi_{-1}) = E_a + E_b$$

如果总的哈密顿算符 $\hat{\mathcal{H}}$ 中包含有两个未成对电子间的静电排斥项 $g_{12} \equiv \frac{e^2}{r_{12}}$ 情形就不同了,因为

$$\begin{aligned} \langle ^1\Psi_0 | g_{12} | ^1\Psi_0 \rangle &= \frac{1}{2} \langle \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) | g_{12} | \psi_a(1)\psi_b(2) \\ &\quad + \psi_a(2)\psi_b(1) \rangle \left\langle \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \left| \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \right. \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \{ 2\langle \psi_a(1)\psi_b(2) | g_{12} | \psi_a(1)\psi_b(2) \rangle \\ &\quad + 2\langle \psi_a(1)\psi_b(2) | g_{12} | \psi_a(2)\psi_b(1) \rangle \} \\ &\equiv C + J \end{aligned} \quad (4-12)$$

这里

$$C \equiv \langle \psi_a(1)\psi_b(2) | g_{12} | \psi_a(1)\psi_b(2) \rangle$$

称为库仑积分,

$$J \equiv \langle \psi_a(1)\psi_b(2) | g_{12} | \psi_a(2)\psi_b(1) \rangle$$

称为交换积分,而

$$\begin{aligned} \langle ^3\Psi_0 | g_{12} | ^3\Psi_0 \rangle &= \frac{1}{2} \langle \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1) | g_{12} | \psi_a(1)\psi_b(2) \\ &\quad - \psi_a(2)\psi_b(1) \rangle \left\langle \frac{\alpha\beta + \beta\alpha}{\sqrt{2}} \left| \frac{\alpha\beta + \beta\alpha}{\sqrt{2}} \right. \right\rangle \\ &= C - J \end{aligned}$$

同理

$$\begin{aligned} \langle {}^3\Psi_1 | g_{12} | {}^3\Psi_1 \rangle &= \langle {}^3\Psi_0 | g_{12} | {}^3\Psi_0 \rangle = \langle {}^3\Psi_{-1} | g_{12} | {}^3\Psi_{-1} \rangle \\ &= C - J \end{aligned} \quad (4-13)$$

这就说明,当两个电子接近时,由于电子间存在静电排斥能,原来四重简并的能级就分裂为二,一个是单重态 ${}^1\Psi_0$, 另一个能级是三重简并的 ${}^3\Psi_{M_s}$ ($M_s=1, 0, -1$). 它们的空间波函数是反对称函数 $\Psi_T(1, 2)$, 而自旋函数依次为 $\alpha\alpha$, $\frac{\alpha\beta + \beta\alpha}{\sqrt{2}}$, $\beta\beta$. 单重态和三重态间的能量间隔为

$$E({}^1\Psi_0) - E({}^3\Psi_{M_s}) = (C + J) - (C - J) = 2J$$

有意思的是,虽则引起简并解除的原因是由于电子间的静电排斥能,但是我们却可用一种等效的自旋哈密顿算符同样得到上述的能级分裂. 令

$$\hat{\mathcal{H}} = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (4-14)$$

则

$$\begin{aligned} \langle {}^1\Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | {}^1\Psi_0 \rangle &= \frac{3}{2} J \\ \langle {}^3\Psi_{M_s} | \hat{\mathcal{H}} | {}^3\Psi_{M_s} \rangle &= -\frac{1}{2} J \quad (M_s=1, 0, -1) \end{aligned} \quad (4-15)$$

这就得到和图 4-2 同样的能量间隔. 因此电子自旋间交换能的不同也可用(4-14)式所示的 $\hat{\mathcal{H}}$ 算符等效地反映出来,所以以后我们就用(4-14)式来代表电子自旋间的交换相互作用.

根据 J 的大小和符号可以区分几种不同的情况.

(1) 首先是 J 的大小. 对于三重态分子, J 一般都很大,如磷光态的萘分子单重态和三重态间隔为 14600 厘米^{-1} , 而在磁场中三重态间的能量间隔只有 0.1 厘米^{-1} . 对于双基 J 则比较小. 这是因为交换相互作用与电子间距离有关. 三重态分子中两个电

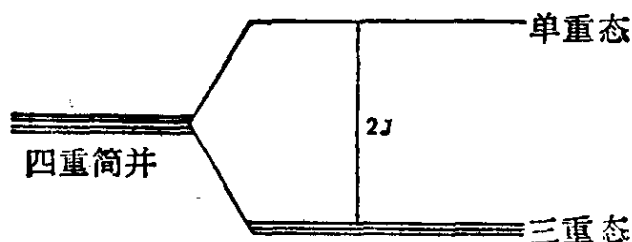


图 4-2 单重态和三重态的能量间隔

子很近因此交换能很大, 而双基中两个电子较远, 交换能就较小。下节就讲到, 当两个未成对电子靠近后, 它们之间还有另一种作用, 即电子自旋间的偶极-偶极相互作用。这种作用是各向异性的, 并且也随电子间距离的增大而减少。因此研究三重态分子的 ESR 谱最好用单晶样品, 在溶液中看不到 ESR 谱, 而双基的偶极-偶极相互作用较小, 由它引起的弛豫机理很弱, 这就有可能在溶液状态看到 ESR 谱。

(2) 其次是 J 的符号, 从(4-13)式即知, 若 $J < 0$, 基态应是单重态。而 $J > 0$, 基态应是三重态。所以有机三重态分子共有三种: 一种是基态三重态分子[如碳烯(carbene)、氮烯(nitrene)等], 这种分子 J 一般都很大。第二种是激发三重态分子, 即它的基态是单重态, 光激发后先变成激发单重态, 随之经过一种无辐射过程转变成激发三重态即磷光态分子。磷光态蔡就是一例。第三类称为热占有三重态分子, 即它的基态虽是单重态, 但由于 $|J|$ 较小, 三重态和单重态的分子比应服从 Boltzmann 分布, 即三重态分子数约为 $3e^{-2|J|/kT}$ 。所以当 $|J|$ 小时, 虽则多数分子仍处于逆磁性单重态, 但仍有少部分是顺磁性三重态分子, 因而仍可看到 ESR 谱。

4-2 电子自旋间的偶极-偶极相互作用和零场分裂

设两个电子的自旋磁矩为 $\mu_1 = -g\beta S_1$, $\mu_2 = -g\beta S_2$, 则根据经典描述, 自旋间的偶极-偶极相互作用为

$$\hat{\mathcal{H}}_{ss} = g^2\beta^2 \left\{ \frac{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right\} \quad (4-16)$$

在选定正交坐标系(x, y, z)后, (4-16)式可展开如下:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{ss} = g^2\beta^2 \left\{ \left(\frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right) S_{1x}S_{2x} + \left(\frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right) S_{1y}S_{2y} + \left(\frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right) S_{1z}S_{2z} \right. \\ \left. - \left(\frac{3xy}{r^5} \right) (S_{1x}S_{2y} + S_{1y}S_{2x}) - \left(\frac{3yz}{r^5} \right) (S_{1y}S_{2z} + S_{1z}S_{2y}) \right. \\ \left. - \left(\frac{3zx}{r^5} \right) (S_{1z}S_{2x} + S_{1x}S_{2z}) \right\} \quad (4-17) \end{aligned}$$

(4-17)式可简写成下一形式

$$\hat{\mathcal{H}}_{ss} = \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{D}' \cdot \mathbf{S}_2 \quad (4-18)$$

其中

$$D'_{ij} = g^2 \beta^2 \left\langle \frac{r^2 \delta_{ij} - 3ij}{r^5} \right\rangle \quad (i, j = x, y, z) \quad (4-19)$$

这里方括〈〉表示对整个空间波函数求平均，原因是电子并不是定位在空间某一点上的。

(4-18)式是一种表示 $\hat{\mathcal{H}}_{ss}$ 的办法，但我们也可有另一种更好的表示 $\hat{\mathcal{H}}_{ss}$ 的式子，这就是

$$\hat{\mathcal{H}}_{ss} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (4-20)$$

(4-20)式中 \mathbf{S} 是总自旋算符，即 $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ 而

$$D_{ij} = \frac{1}{2} g^2 \beta^2 \left\langle \frac{r^2 \delta_{ij} - 3ij}{r^5} \right\rangle \quad (i, j = x, y, z) \quad (4-21)$$

下面我们就先证明(4-20)式。

由于在以 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ 为基时，算符 $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ 的矩阵表象是

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-22)$$

故

$$\hat{S}_x^2 = \hat{S}_y^2 = \hat{S}_z^2 = \frac{1}{4} \mathbf{1}$$

$$\hat{S}_x \hat{S}_y + \hat{S}_y \hat{S}_x = \frac{1}{4} \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] = 0 \quad (4-23)$$

这里 $\mathbf{1}$ 是单位矩阵。

再根据

$$S_i^2 = (S_{1i} + S_{2i})^2 = (S_{1i}^2 + S_{2i}^2 + 2S_{1i}S_{2i}) \quad (4-24)$$

得

$$\begin{aligned} S_{1i}S_{2i} &= \frac{1}{2} (S_i^2 - S_{1i}^2 - S_{2i}^2) \\ &= \frac{1}{2} \left\{ S_i^2 - \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right) \right\} \end{aligned} \quad (4-25)$$

$$\begin{aligned}
 S_x S_y + S_y S_x &= (S_{1x} + S_{2x})(S_{1y} + S_{2y}) + (S_{1y} + S_{2y})(S_{1x} + S_{2x}) \\
 &= (S_{1x} S_{1y} + S_{1y} S_{1x}) + (S_{2x} S_{2y} + S_{2y} S_{2x}) \\
 &\quad + (S_{1x} S_{2y} + S_{1y} S_{2x}) + (S_{1y} S_{2x} + S_{1x} S_{2y}) \\
 &= 2(S_{1x} S_{2y} + S_{2x} S_{1y}) \quad (4-26)
 \end{aligned}$$

同理有 $S_y S_z + S_z S_y = 2(S_{1y} S_{2z} + S_{1z} S_{2y})$

$$S_z S_x + S_x S_z = 2(S_{1z} S_{2x} + S_{1x} S_{2z})$$

将(4-25)(4-26)等式代入(4-17)式, 即得

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{H}}_{ss} &= \frac{g^2 \beta^2}{2} \left\{ \left(\frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right) S_x^2 + \left(\frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right) S_y^2 + \left(\frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right) S_z^2 \right. \\
 &\quad - \frac{1}{2} \left[\frac{3r^2 - 3(x^2 + y^2 + z^2)}{r^5} \right] - \left(\frac{3xy}{r^5} \right) (S_x S_y + S_y S_x) \\
 &\quad \left. - \left(\frac{3yz}{r^5} \right) (S_y S_z + S_z S_y) - \left(\frac{3zx}{r^5} \right) (S_z S_x + S_x S_z) \right\} \quad (4-27)
 \end{aligned}$$

由于 $r^2 - (x^2 + y^2 + z^2) \equiv 0$, 故得(4-20)式.

(4-20)式还可以有一更简洁的证明, 注意到

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{D}' \cdot \mathbf{S}_1 = \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{D}' \cdot \mathbf{S}_2 = 0 \quad (4-28)$$

故

$$\begin{aligned}
 \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} &= (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) \cdot \frac{1}{2} \mathbf{D}' (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) \\
 &= \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{D}' \cdot \mathbf{S}_2 = \hat{\mathcal{H}}_{ss} \quad (4-29)
 \end{aligned}$$

我们知道, 对张量 \mathbf{D} 来说存在有张量的主轴坐标系 (X, Y, Z) , 在主轴坐标系中, 张量为对角形 ${}^d\mathbf{D}$, 对角线元素为 D_{XX}, D_{YY}, D_{ZZ} . 因此在张量主轴坐标系中

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{H}}_{ss} &= \frac{1}{2} g^2 \beta^2 \left\{ \left\langle \frac{r^2 - 3X^2}{r^5} \right\rangle S_X^2 + \left\langle \frac{r^2 - 3Y^2}{r^5} \right\rangle S_Y^2 \right. \\
 &\quad \left. + \left\langle \frac{r^2 - 3Z^2}{r^5} \right\rangle S_Z^2 \right\} \quad (4-30)
 \end{aligned}$$

为简便起见, 我们令

$$\left. \begin{aligned}
 \mathcal{X} &\equiv -\frac{1}{2} g^2 \beta^2 \left\langle \frac{r^2 - 3X^2}{r^5} \right\rangle \\
 \mathcal{Y} &\equiv -\frac{1}{2} g^2 \beta^2 \left\langle \frac{r^2 - 3Y^2}{r^5} \right\rangle \\
 \mathcal{Z} &\equiv -\frac{1}{2} g^2 \beta^2 \left\langle \frac{r^2 - 3Z^2}{r^5} \right\rangle
 \end{aligned} \right\} \quad (4-31)$$

则

$$\hat{\mathcal{H}}_{ss} = -(\mathcal{X}S_X^2 + \mathcal{Y}S_Y^2 + \mathcal{Z}S_Z^2) \quad (4-32)$$

今定义三重态的自旋函数如下:

$$\begin{aligned} | +1 \rangle &\equiv \alpha(1)\alpha(2) \\ | 0 \rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ | -1 \rangle &\equiv \beta(1)\beta(2) \end{aligned} \quad (4-33)$$

则以三重态自旋函数为基, $\hat{\mathcal{H}}_{ss}$ 的矩阵表象是

$$\begin{array}{c} \langle +1 | \\ \langle 0 | \\ \langle -1 | \end{array} \begin{array}{ccc} | +1 \rangle & | 0 \rangle & | -1 \rangle \\ \left[\begin{array}{ccc} -\frac{1}{2}(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) - \mathcal{Z} & 0 & \frac{1}{2}(\mathcal{Y} - \mathcal{X}) \\ 0 & -(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) & 0 \\ \frac{1}{2}(\mathcal{Y} - \mathcal{X}) & 0 & -\frac{1}{2}(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) - \mathcal{Z} \end{array} \right] \end{array} \quad (4-34)$$

利用这个矩阵的无迹性质 $\mathcal{X} + \mathcal{Y} + \mathcal{Z} = 0$ 很易求得它的本征值为

$$E_X = \mathcal{X} \quad E_Y = \mathcal{Y} \quad E_Z = \mathcal{Z} \quad (4-35)$$

相应的本征函数是

$$\begin{aligned} |T_X\rangle &= \frac{e^{i\theta}}{\sqrt{2}}[|1\rangle - |-1\rangle] \\ |T_Y\rangle &= \frac{e^{i\phi}}{\sqrt{2}}[|1\rangle + |-1\rangle] \\ |T_Z\rangle &= |0\rangle \end{aligned} \quad (4-36)$$

这里 $e^{i\theta}$, $e^{i\phi}$ 是相因子, 可任意选择, 但下面一种选择方式是最好的, 即令 $\theta = \pi$, $\phi = \frac{\pi}{2}$, 即

$$\begin{aligned} |T_X\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|-1\rangle - |+1\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta\beta - \alpha\alpha) \\ |T_Y\rangle &= \frac{i}{2}[|-1\rangle + |+1\rangle] = \frac{i}{\sqrt{2}}(\beta\beta + \alpha\alpha) \\ |T_Z\rangle &= |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) \end{aligned} \quad (4-37)$$

这样选择的好处就是新基能满足下列关系式:

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_X |T_X\rangle &= 0 & \hat{S}_Y |T_X\rangle &= -i |T_Z\rangle & \hat{S}_Z |T_X\rangle &= i |T_Y\rangle \\
 \hat{S}_X |T_Y\rangle &= i |T_Z\rangle & \hat{S}_Y |T_Y\rangle &= 0 & \hat{S}_Z |T_Y\rangle &= -i |T_X\rangle \\
 \hat{S}_X |T_Z\rangle &= -i |T_Y\rangle & \hat{S}_Y |T_Z\rangle &= i |T_X\rangle & \hat{S}_Z |T_Z\rangle &= 0 \\
 \hat{S}_X^2 |T_X\rangle &= 0 & \hat{S}_Y^2 |T_X\rangle &= |T_X\rangle & \hat{S}_Z^2 |T_X\rangle &= |T_X\rangle \\
 \hat{S}_X^2 |T_Y\rangle &= |T_Y\rangle & \hat{S}_Y^2 |T_Y\rangle &= 0 & \hat{S}_Z^2 |T_Y\rangle &= |T_Y\rangle \\
 \hat{S}_X^2 |T_Z\rangle &= |T_Z\rangle & \hat{S}_Y^2 |T_Z\rangle &= |T_Z\rangle & \hat{S}_Z^2 |T_Z\rangle &= 0
 \end{aligned} \quad (4-38)$$

下节就会看到(4-38)式的优越性.

除(4-18), (4-20), (4-30)式外, $\hat{\mathcal{H}}_{ss}$ 还可表成另一形式, 即令

$$\begin{aligned}
 D &\equiv \frac{1}{2}(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) - \mathcal{Z} = -\frac{3}{2} \mathcal{Z} \\
 E &\equiv -\frac{1}{2}(\mathcal{X} - \mathcal{Y})
 \end{aligned} \quad (4-39)$$

则

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{H}}_{ss} &= D \left(\hat{S}_Z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E (\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2) \\
 &= D \left(\hat{S}_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2) \\
 &= D \left(\hat{S}_Z^2 - \frac{2}{3} \right) + E (\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2)
 \end{aligned} \quad (4-40)$$

$$E_X = \frac{1}{3} D - E$$

$$E_Y = \frac{1}{3} D + E \quad (4-41)$$

$$E_Z = -\frac{2}{3} D$$

(4-40)式是文献中常见到的式子, 它的好处是能直接反映出对称性质. 因为在轴对称时, $E=0$

$$\hat{\mathcal{H}}_{ss} = D \left\{ \hat{S}_Z^2 - \frac{2}{3} \right\}$$

总起来说, 我们有四种表示 $\hat{\mathcal{H}}_{ss}$ 的方法, 这就是(4-18), (4-

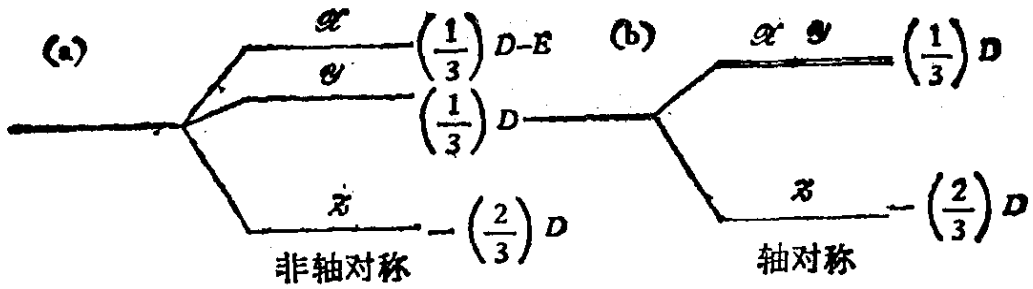


图 4-3

20), (4-30)和(4-40)式。从图4-3可知,由于电子自旋间有偶极-偶极相互作用,三重态能级的简并性被解除,在轴对称条件下,

$$E_x = E_y = \frac{1}{3} D$$

所以能级分裂为二。而在一般情况下,简并性完全被解除。这种能级分裂我们称之为零场分裂。因为在没有外磁场时这种分裂就已存在。对于有机三重态分子来说引起零场分裂的原因就是电子自旋间的偶极-偶极相互作用。以后会讲到,对于过渡金属离子也有零场分裂,但引起零场分裂的主要原因是自旋-轨道相互作用。

4-3 三重态分子的 ESR 谱

1. 三重态分子在磁场中的能级和波函数

现在开始考虑外磁场的作用。为了使问题简化些,把我们的注意力集中在由电子自旋间的偶极-偶极相互作用引起的新的特征上,我们假设 g 是各向同性的,并且忽略未成对电子和磁性核的超精细相互作用,因此体系的哈密顿算符是

$$\mathcal{H} = g\beta H \cdot S - (\mathcal{X}S_x^2 + \mathcal{Y}S_y^2 + \mathcal{Z}S_z^2) \quad (4-42)$$

(4-42)式中第一项是未成对电子($S=1$)和外磁场的塞曼项,第二项是 \mathcal{H}_{ss} 。

设 H 在主轴坐标系中的方向余弦是 (l, m, n) , 则以 $|T_x\rangle |T_y\rangle |T_z\rangle$ 为基, (4-42)式的矩阵表象是

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{matrix} & |T_x\rangle & |T_y\rangle & |T_z\rangle \\ \langle T_x| & \mathcal{X} & -ig\beta Hn & ig\beta Hm \\ \langle T_y| & ig\beta Hn & \mathcal{Y} & -ig\beta Hl \\ \langle T_z| & -ig\beta Hm & ig\beta Hl & \mathcal{Z} \end{matrix} \quad (4-43)$$

(4-43)式的一般解是 (l, m, n) 相当复杂的函数. 为此我们考虑几种特殊情形.

先考虑磁场在 Z 方向即 $(l, m, n) = (0, 0, 1)$, 这时久期方程的解为

$$\begin{aligned} E_z &= \mathcal{Z} \\ E_+ &= \frac{1}{2}(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) + \left\{ \left[\frac{1}{2}(\mathcal{X} - \mathcal{Y}) \right]^2 + (g\beta H)^2 \right\}^{1/2} \\ E_- &= \frac{1}{2}(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) - \left\{ \left[\frac{1}{2}(\mathcal{X} - \mathcal{Y}) \right]^2 + (g\beta H)^2 \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (4-44)$$

其相应的本征函数为

$$\begin{aligned} |T_z\rangle &= |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta\alpha + \alpha\beta) \\ |+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left[1 + \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_x\rangle \right. \\ &\quad \left. + i \left[1 - \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_y\rangle \right\} \\ |-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ i \left[1 - \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_x\rangle \right. \\ &\quad \left. + \left[1 + \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_y\rangle \right\} \end{aligned} \quad (4-45)$$

注意: 当 H 很大时, $\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta} \rightarrow 0$, 因此

$$|\pm\rangle \rightarrow |\pm 1\rangle \quad (4-46)$$

这说明在高场时, 电子自旋间的偶合被解除. 现在我们看一下“ $\Delta M_s = 1$ 跃迁” $|-\rangle \rightarrow |0\rangle$ 和 $|0\rangle \rightarrow |+\rangle$

$$\begin{aligned} E_0 - E_- &= \mathcal{Z} - \frac{1}{2}(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) + \frac{1}{2}\delta = \frac{3\mathcal{Z}}{2} + \frac{1}{2}\delta \\ E_+ - E_0 &= \frac{1}{2}(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) - \mathcal{Z} + \frac{1}{2}\delta = -\frac{3\mathcal{Z}}{2} + \frac{1}{2}\delta \end{aligned} \quad (4-47)$$

在通常的 ESR 实验中, 微波频率 ν 是固定的, 所以根据(4-47)式即得共振磁场为

$$H(E_0 - E_-) = \frac{1}{g\beta} \left\{ \left[h\nu - \frac{3}{2} \mathcal{X} \right]^2 - \left[\frac{1}{2} (\mathcal{X} - \mathcal{Y}) \right]^2 \right\}^{1/2}$$

$$H(E_+ - E_0) = \frac{1}{g\beta} \left\{ \left[h\nu + \frac{3}{2} \mathcal{X} \right]^2 - \left[\frac{1}{2} (\mathcal{X} - \mathcal{Y}) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (4-48)$$

把 \mathcal{X} , \mathcal{Y} , \mathcal{Z} 和 D , E 的关系(4-39)式代进去, (4-48)式还可写成

表 4-1 三重态分子的能级、波函数和 $\Delta M_s = 1$ 跃迁的共振磁场

(1) $H \parallel X$

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (\mathcal{Y} + \mathcal{Z}) \pm \left\{ \left(\frac{\mathcal{Y} - \mathcal{Z}}{2} \right)^2 + (g\beta H)^2 \right\}^{1/2} E_0 = \mathcal{X}$$

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left[1 + \left(\frac{\mathcal{Y} - \mathcal{Z}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_Y\rangle + i \left[1 - \left(\frac{\mathcal{Y} - \mathcal{Z}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_Z\rangle \right\}$$

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ i \left[1 - \left(\frac{\mathcal{Y} - \mathcal{Z}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_Y\rangle + \left[1 + \left(\frac{\mathcal{Y} - \mathcal{Z}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_Z\rangle \right\}$$

$$|0\rangle = |T_X\rangle$$

$$\text{共振磁场} = \frac{1}{g\beta} \left\{ \left(h\nu \pm \frac{3\mathcal{X}}{2} \right)^2 - \left(\frac{\mathcal{Y} - \mathcal{Z}}{2} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

(2) $H \parallel Y$

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (\mathcal{X} + \mathcal{Z}) \pm \left\{ \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Z}}{2} \right)^2 + (g\beta H)^2 \right\}^{1/2} E_0 = \mathcal{Y}$$

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left[1 + \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Z}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_Z\rangle + i \left[1 - \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Z}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_X\rangle \right\}$$

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ i \left[1 - \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Z}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_Z\rangle + \left[1 + \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Z}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_X\rangle \right\}$$

$$|0\rangle = |T_Y\rangle$$

$$\text{共振磁场} = \frac{1}{g\beta} \left\{ \left(h\nu \pm \frac{3\mathcal{Y}}{2} \right)^2 - \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Z}}{2} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

(3) $H \parallel Z$

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (\mathcal{X} + \mathcal{Y}) \pm \left\{ \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{2} \right)^2 + (g\beta H)^2 \right\}^{1/2} E_0 = \mathcal{Z}$$

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left[1 + \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_X\rangle + i \left[1 - \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_Y\rangle \right\}$$

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ i \left[1 - \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_X\rangle + \left[1 + \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta} \right) \right]^{1/2} |T_Y\rangle \right\}$$

$$|0\rangle = |T_Z\rangle$$

$$\text{共振磁场} = \frac{1}{g\beta} \left\{ \left(h\nu \pm \frac{3\mathcal{Z}}{2} \right)^2 - \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{2} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

$$\left. \begin{aligned} H(E_0 - E_-) &= \frac{1}{g\beta} \{ [h\nu + D]^2 - E^2 \}^{1/2} \\ H(E_+ - E_0) &= \frac{1}{g\beta} \{ [h\nu - D]^2 - E^2 \}^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (4-49)$$

由此可见，如果零场分裂常数不等于零，共振线的位置是不对称的。在(4-49)式中有三个未知数 g , D , E 。因此如果 $E \neq 0$ ，至少还要测定其它取向的一条线才能完全确定这三个参数。

上面讲的是 $H \parallel Z$ 的情况，对于 $H \parallel X$ 及 $H \parallel Y$ 情况同样可以求解。实际上根据对称性，只需将 X, Y, Z 作一次轮换即可。表 4-1 列出了三重态分子的能级、波函数、和 $\Delta M_s = 1$ 跃迁时的共振磁场。

2. $\Delta M_s = 2$ 跃迁

上面已指出：在高场时， $|\pm\rangle \rightarrow |\pm 1\rangle$ ，自旋在磁场方向量子化， M_s 是好的量子数，能态可以用 $|M_s\rangle$ 表征。所以当微波磁场垂直恒磁场方向时，它只产生 $\Delta M_s = 1$ 跃迁， $|+1\rangle$ 和 $|-1\rangle$ 态之间的跃迁是禁戒的。但是在低场时，波函数是高场状态函数的线性组合， M_s 不再是好的量子数。这样，当微波磁场平行于恒磁场方向时就会产生一种新的跃迁。我们称为“ $\Delta M_s = 2$ 跃迁”或“半场线”，因为这条线的 g 值接近于 4。

从表 4-1 可知，当 $H \parallel Z$ 时，并且微波磁场也平行 Z 时，它能产生 $\Delta M_s = 2$ 跃迁，而当微波磁场垂直于 Z 时，则不能产生 $\Delta M_s = 2$ 跃迁，因为

$$\begin{aligned} |\langle + | \hat{S}_z | - \rangle|^2 &= \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta} \right)^2 \\ \langle + | \hat{S}_x | - \rangle &= \langle + | \hat{S}_y | - \rangle = 0 \end{aligned} \quad (4-50)$$

显然，从这个式子可知，“ $\Delta M_s = 2$ 跃迁”的强度应当比正常的 $\Delta M_s = 1$ 跃迁弱得多，因为它在正常意义下，它是禁戒的。但是下文会知道，由于它的各向异性较小，所以在无规取向样品中这个跃迁反而显得很重要。由于

$$\Delta E = E_+ - E_- = \left[\frac{1}{2}(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) + \frac{1}{2}\delta \right] - \left[\frac{1}{2}(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) - \frac{1}{2}\delta \right] = \delta$$

所以在固定微波频率时, 它的共振磁场为

$$h\nu = \delta = \{(\mathcal{X} - \mathcal{Y})^2 + 4(g\beta H)^2\}^{1/2}$$

或

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2g\beta} \{(h\nu)^2 - (\mathcal{X} - \mathcal{Y})^2\}^{1/2} \\ &= \frac{1}{2g\beta} \{(h\nu)^2 - 4E^2\}^{1/2} \end{aligned} \quad (4-51)$$

如果体系的 $E=0$ (即轴对称情形), 它在 $g=4$ 处发生共振. 这就是“半场线”名称的由来. 并且

$$H(E_+ - E_-) = \frac{h\nu}{2g\beta} = \frac{1}{4} [H(E_0 - E_-) + H(E_+ - E_0)] \quad (4-52)$$

上面是 $H \parallel Z$ 的情况. 对于 $H \parallel X$ 及 $H \parallel Y$ 而且微波磁场平行于外磁场时, 也能得到 $\Delta M_s = 2$ 跃迁, 其共振磁场和相对强度见表 4-2.

表 4-2 $\Delta M_s = 2$ 跃迁的共振磁场和相对强度

取 向	共 振 磁 场	相 对 强 度
X	$\left(\frac{1}{2g\beta}\right)\{(h\nu)^2 - (\mathcal{Y} - \mathcal{X})^2\}^{1/2}$	$\{(\mathcal{Y} - \mathcal{X})/\delta\}^2$
Y	$\left(\frac{1}{2g\beta}\right)\{(h\nu)^2 - (\mathcal{X} - \mathcal{X})^2\}^{1/2}$	$\{(\mathcal{X} - \mathcal{X})/\delta\}^2$
Z	$\left(\frac{1}{2g\beta}\right)\{(h\nu)^2 - (\mathcal{X} - \mathcal{Y})^2\}^{1/2}$	$\{(\mathcal{X} - \mathcal{Y})/\delta\}^2$

3. 激发三重态分子的 ESR 谱

为了验证上述理论分析, 现在举萘的激发三重态的 ESR 谱说明之. 我们知道, 在用紫外或可见光辐照芳烃固溶体时, 许多芳烃分子在低温时能显示出长寿命的激发态存在, 寿命可长达几分钟说明激发态是个亚稳态. 最早 Lewis 就假定: 这个长寿命态是个三重态. 由于直接从单重态激发到三重态或者从三重态跃回到单重态是“自旋禁戒”的, 因此显示较长的寿命. 光激发的初期是先激发到激发单重态, 而后由于 Hund 原理, 对于处于两个不同空间

轨道的电子, 电子自旋平行的状态是较稳定的状态(亚稳态)。因此激发单重态就通过一种无辐射跃迁过程使自旋反转变成为激发三重态(图 4-4)。

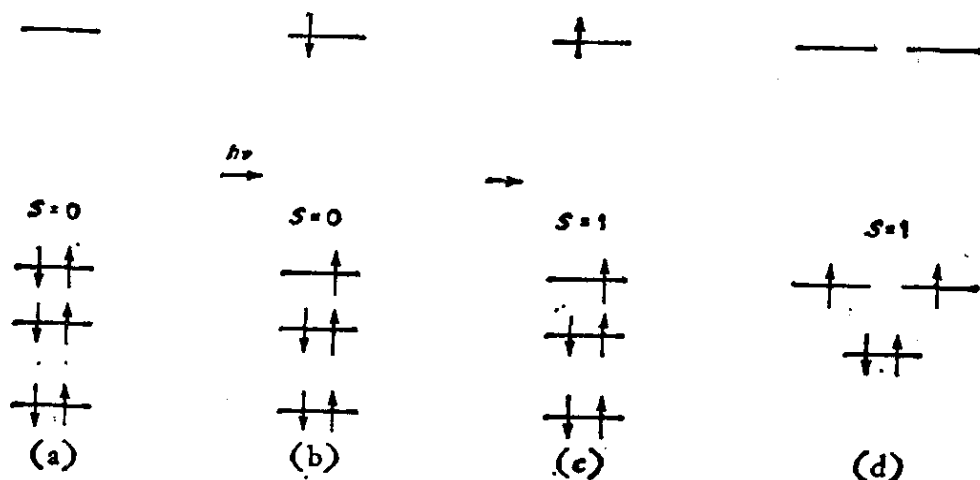


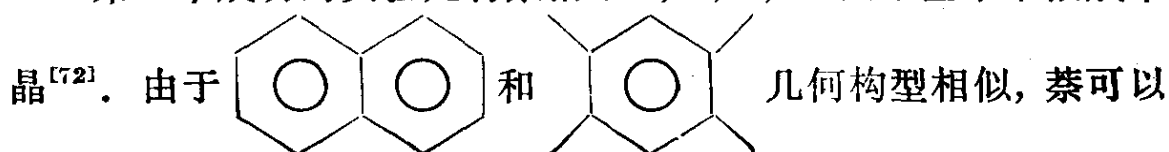
图 4-4

- (a) 基态单重态的电子组态, 水平线代表轨道能级
- (b) 光激发后先变成激发单重态, 这里自旋仍成对
- (c) 从(b)到(c)通过无辐射过程, 此时自旋反转变为激发三重态
- (d) 基态三重态分子的电子组态, 这里表明最高成键轨道应当是简并轨道, 这样才能使两个电子分占据两个轨道成为三重态分子

Lewis 的预言很快由磁化率测定得到证实, 即当紫外辐照时, 顺磁性增加。停止照射后, 顺磁性衰减的情况和磷光衰减的情况一致。由于激发三重态直接回到基态也是自旋禁戒的, 所以磷光可持续一定的时间。

既然磁化率实验已经证明了 Lewis 的理论, 所以很早就有人想用 ESR 研究它, 但均失败了。原因有二: (a) 早期仪器灵敏度太低。(b) 两个电子自旋间的偶极-偶极相互作用是强烈各向异性的, 因此必须做成单晶才能研究, 而需做成单晶必须找到合适的基质。如果直接用纯芳烃化合物制成单晶, 则由于三重态激子可以很快地在分子间转移能量使三重态猝灭。只有稀释的固溶体单晶才能实现 ESR。

第一个成功的实验是将萘溶于 1, 2, 4, 5-四甲基苯中做成单晶^[72]。由于



直接取代单晶中的四甲基苯分子, 并且由于萘含量很少, 萘和萘之间没有转移三重态激子的机会. 实验表明, 这个分子的主轴 X , Y , Z 如图 4-5.

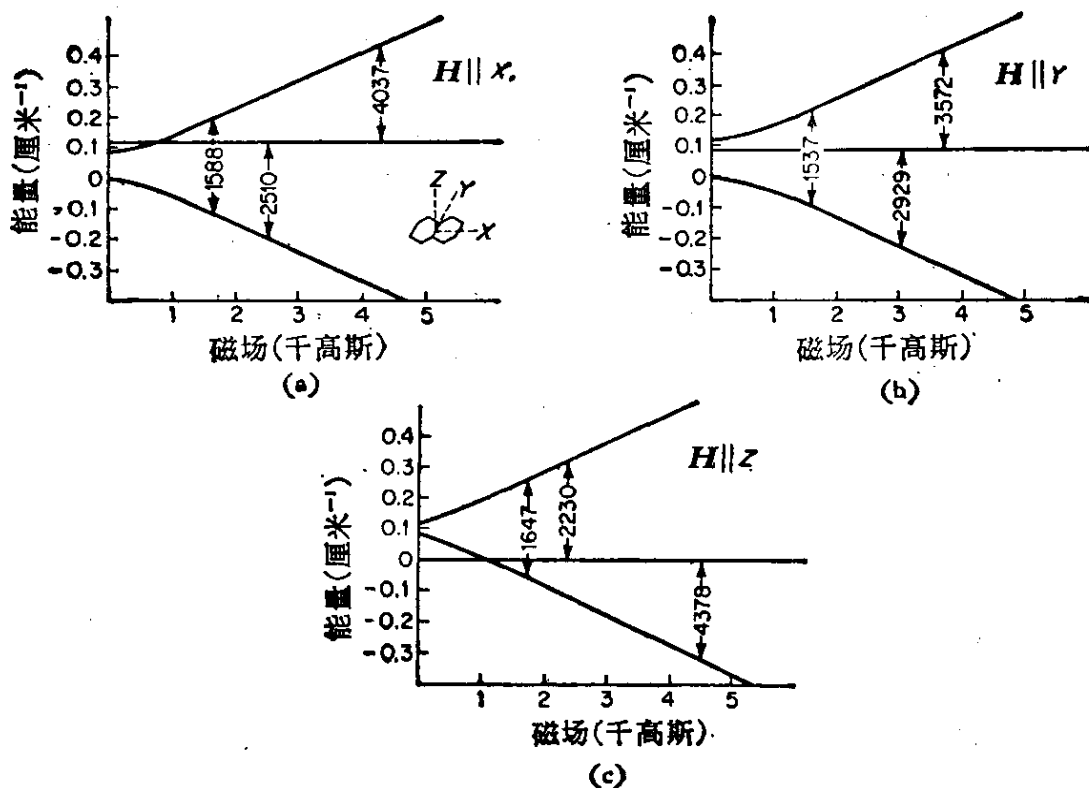


图 4-5 萘最低三重态的能级和磁场的函数关系^[73]

$$\nu = 9.272 \text{ 千兆赫}$$

(a) $H \parallel X$ (b) $H \parallel Y$ (c) $H \parallel Z$. 萘的主轴坐标系见图(a), 图中“半场线”只能在微波磁场平行于外磁场时才能看到

当磁场平行这三个主轴时得到图 4-5, 4-6 和图 4-7. 从图可知, $g = 2.0030$, $D = 0.1003 \text{ 厘米}^{-1}$, $E = -0.0137 \text{ 厘米}^{-1}$ D 和 E 的大小反映出两个未成对电子的平均距离, 不过这要有个前提, 即引起零场分裂的原因主要是 \mathcal{H}_{ss} 引起的.

当磁场平行萘分子的 X 或 Y 轴时, 在 77 K 可以分辨出 1:4:6:4:1 的超精细结构^[74], 利用氘代萘分子定出 1, 4, 5, 8 质子的 $a = 5.61$ 高斯, 2, 3, 6, 7 质子的 $a = 2.29$ 高斯. 我们知道, 溶液萘负离子基的 a 值依次为 4.90 和 1.83 高斯, 二者比值相同. 这是因为在萘三重态分子中, 一个电子在最低反键轨道, 另一个在

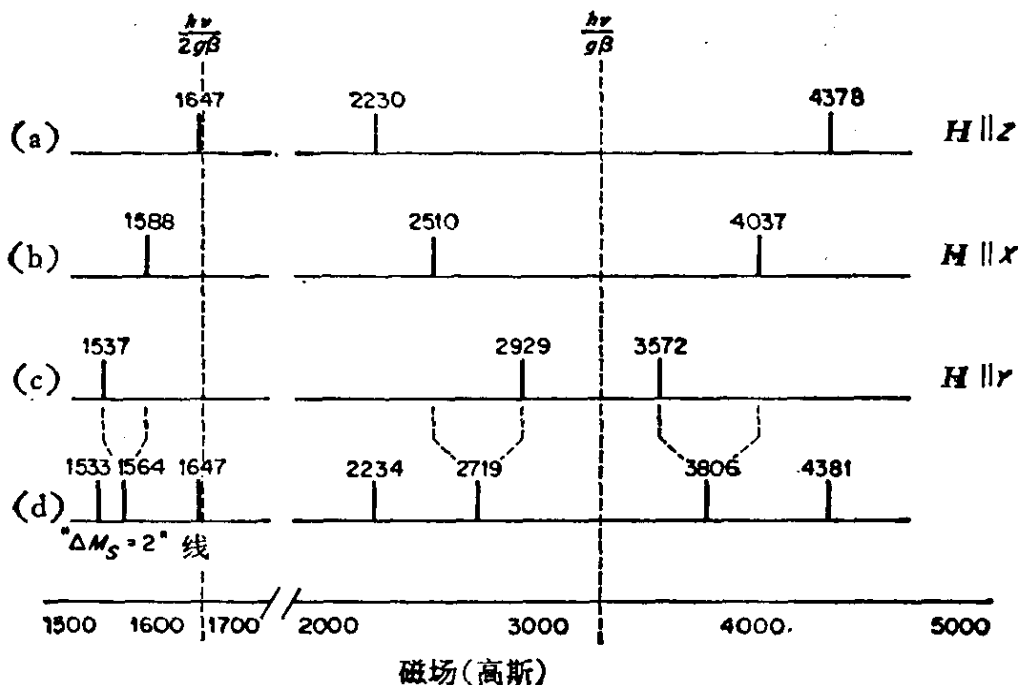


图 4-6 萘三重态 ESR 线的位置(此图和图 4-5 实际是一样的)

$\nu = 9.272$ 千兆赫

(a) $H \parallel Z$ (b) $H \parallel X$ (c) $H \parallel Y$ (d) 是假设分子绕 Z 轴作快速旋转时的理论 ESR 谱, 这里出现 $H \parallel Z$ 的线, 并且出现 $H \parallel X$ 和 $H \parallel Y$ 的时间平均效应

线如 $\frac{1}{2}(2510 + 2929) = 2719$ 等。值得注意的是 1533 线这是 $H_{\text{最小}}$ 线

最高成键轨道。按照对偶原理, 这对轨道系数的绝对值应当相同, 所以在萘的 1 和 2 位置上的相对未成对电子密度值也应当和萘负离子基相同。

由于三重态分子是刚性地固定在单晶中, 因此也有各向异性的超精细贡献。其理论解释类似于对 C—H 键的处理。当 H 平行萘的 X 轴时, H 就垂直 $2P_z$ 轨道和 1, 4, 5, 8 位置上的 C—H

键。所以可把萘三重态分子看成是 $\begin{matrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{matrix} \text{—H}$ 的一些集合。这就

说明, 无论是各向同性贡献以及三个各向异性超精细张量主值之比都应和丙二酸自由基结果相似, 计算得

$$\rho_1 = 0.219 \quad \rho_2 = 0.062 \quad \rho_3 = -0.063$$

$\rho_1/\rho_2 = 3.52$, 而当 $H \parallel Z$ 时, $a_1/a_2 = 2.45$, 二者很接近。由于非邻碳原子间也有 $2p_z$ 的偶极-偶极贡献, 所以二者有些差别。

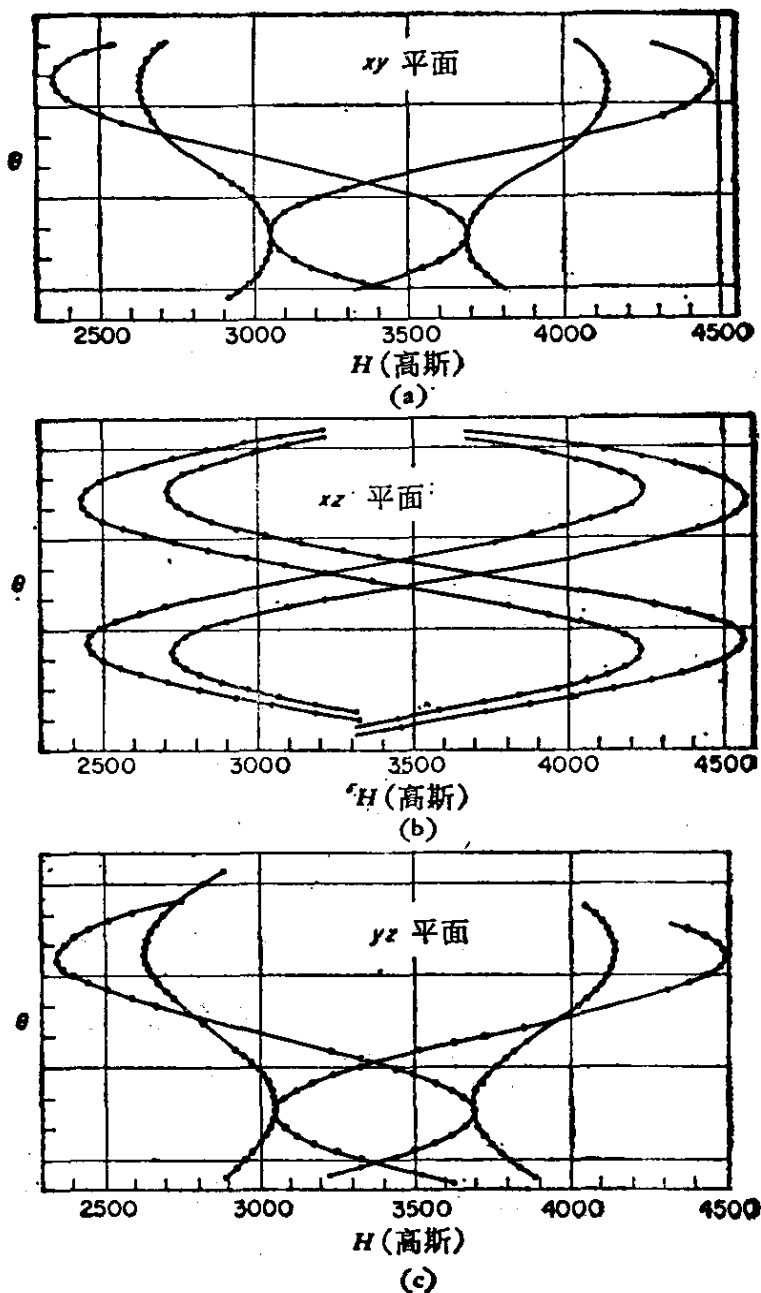


图 4-7 羰三重态分子的共振磁场和角度 θ 的依赖关系

(a) H 在 xy 平面 (b) H 在 xz 平面 (c) H 在 yz 平面

(由此图可知, 它的各向异性是十分强烈的, 分布范围在 2000 高斯。因此对于多晶来说很难看到 ESR 谱。只有在很高灵敏度仪器内才能看到)

在超精细结构问题上有一点亟须注意, 因 $\mathcal{H} = a\hat{S}_z\hat{I}_z$ 。因此对于“ $M_s=0$ ”态能级不分裂。因此它也是两个跃迁, 其情形和 $S = \frac{1}{2}$, $I = \frac{1}{2}$ 体系相似。因此三重态分子的自旋密度归一化到 1 而不是 2。有人可能会本能地想到: 由于三重态有两个未成对电

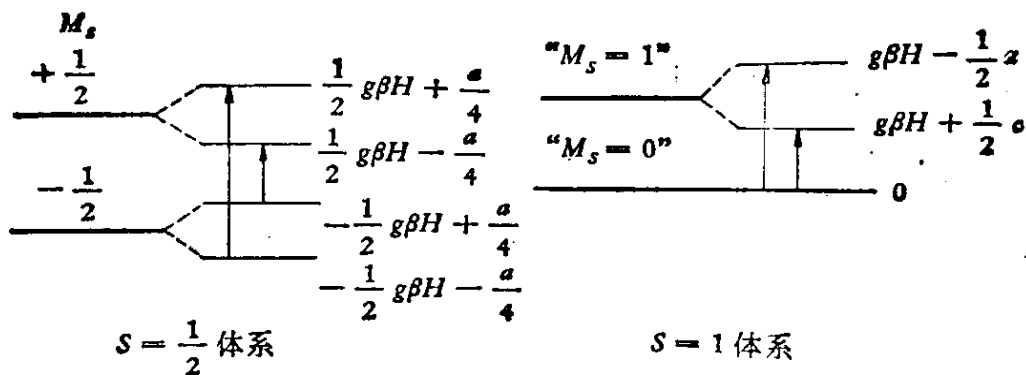


图 4-8 $S=1$ 体系的超精细分裂和 $S=\frac{1}{2}$ 体系的比较

注意在 $S=\frac{1}{2}$ 体系根据 $\Delta M_S=1, \Delta M_I=0$ 有两个跃迁

$$\Delta E_1 = g\beta H + \frac{a}{2}, \quad \Delta E_2 = g\beta H - \frac{a}{2}, \quad |\Delta E_1 - \Delta E_2| = a$$

而在 $S=1$ 体系中, 注意“ $M_S=0$ ”不分裂, 所以它也是两条线

$$\Delta E_1 = g\beta H + \frac{a}{2}, \quad \Delta E_2 = g\beta H - \frac{a}{2}$$

因此它和 $S=\frac{1}{2}, I=\frac{1}{2}$ 体系相似

子, 超精细分裂是否应该大一倍? 其实这是错的。

4. 其它激发三重态的实例

除了萘三重态分子外, 由于生长稀释单晶样品的困难, 激发三重态单晶的实例是不多的, 菲在联苯和喹啉在四甲基苯中均成功地看到三重态 ESR 谱。喹啉的两个氮原子显示出超精细结构, $D=0.1007$ 厘米⁻¹, $E=-0.0182$ 厘米⁻¹, 十分接近萘的 D, E 值。

将菲和萘溶在联苯中做成稀固溶单晶, 可以看到萘的三重态谱, 它是从菲的三重态通过联苯三重态间接地激发成萘三重态的。由于菲、联苯、萘的三重态依次比它们的基态能级高 21410, 23010, 21110 厘米⁻¹。所以这三个三重态能级十分接近有利于三重态激子在这三个分子间转移能量。

4-4 无规取向三重态分子的 ESR 谱

由于电子自旋间的偶极-偶极相互作用是强烈各向异性的,

所以很难看到无规取向三重态分子的 ESR 谱。早期实验都失败了，以后发现， $\Delta M_s=2$ 跃迁的各向异性较小（图 4-6 中 1647, 1588, 1537 高斯），所以虽则它的绝对强度比 $\Delta M_s=1$ 跃迁弱，它的线幅却较大。问题是要观察它，微波磁场必须平行外磁场，这就需要对仪器作特殊的设计。幸运的是，以后发现即使是微波磁场垂直于外磁场的情况下，对于无规取向样品仍然可以看到一条 $\Delta M_s=2$ 跃迁。这样就第一次成功地观察到无规取向三重态样品的 ESR 谱。随着仪器灵敏度不断的提高，以后也看到了无规取向样品的 $\Delta M_s=1$ 谱。这只是在灵敏度很高的条件下才实现的。观察到无规样品的 $\Delta M_s=1$ 谱是三重态研究的重大进展。

1. 无规取向样品的 $\Delta M_s=1$ 跃迁

无规取向样品在转折点处仍然有希望看到 $\Delta M_s=1$ 跃迁的。虽则它的强度很弱，对于轴对称分子， $\Delta M_s=1$ 的理论计算线如图 4-9 所示。由图可知它的外侧两线间距是 $2|D|$ 内侧两线间距为 $|D|$ 。图 4-10 是个实例，它是 1, 3, 5-三苯基苯二价负离子基刚性固溶体的 ESR 谱。这里两个未成对电子分占一对简并轨道，自旋平行。图中 R^- 是一价负离子基的 ESR 线。

图 4-11 是非轴对称情况下的理论谱。由图可见，内侧两线间距为 $|D| - 3|E|$ ，中侧两线间距为 $|D| + 3|E|$ ，外侧两线间距为 $2|D|$ 。这样我们就可求得 $|D|$ 和 $|E|$ 。

图 4-12 是全氘代萘的 77 K 固溶体的 ESR 谱。这里采用 $C_{10}D_8$ 以代替 $C_{10}H_8$ 的目的是尽量减少线宽，由于 $C_{10}H_8$ 中的质子会引起超精细分裂，而超精细分裂值又很小，因此表现出由于未分辨开的超精细线引起的谱线增宽。这种增宽就导致六条 $\Delta M_s=1$ 线的线幅减少，不必要的损失了灵敏度。所以采用 $C_{10}D_8$ 是使此实验成功的一个重要关键。第二个重要关键是萘和基质（1, 2, 4, 5-四甲基苯）有很好的匹配，它们的几何形状十分相近。实验表明，这个匹配十分重要，例如二苯基亚甲基 ($C_6H_5-\dot{C}-C_6H_5$) 在二苯基偶氮甲烷中，线宽为 17 高斯，而它在正戊烷 ($CH_3(CH_2)_3CH_3$)

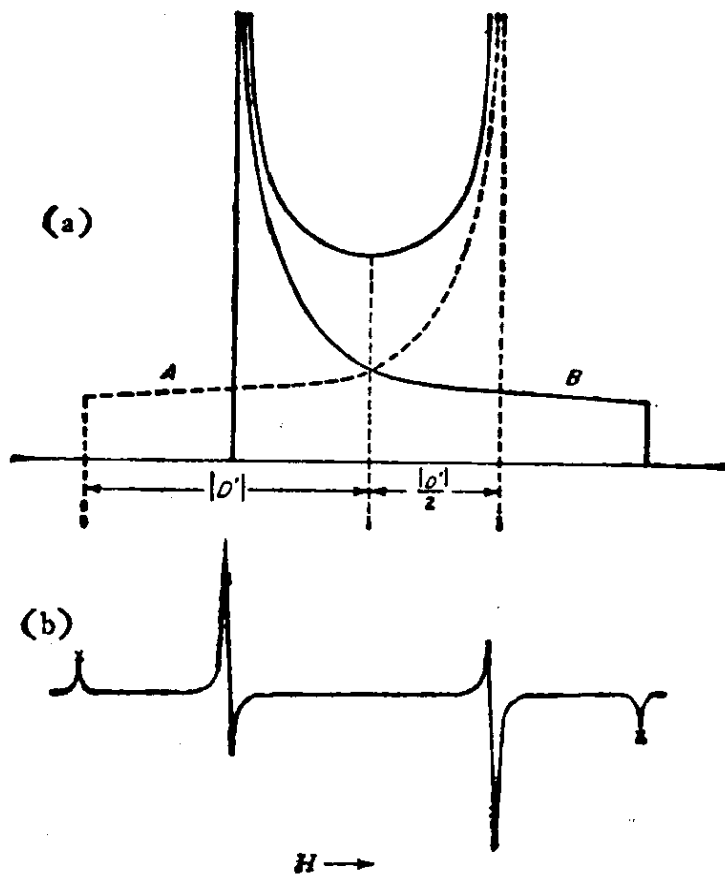


图 4-9

- (a) 轴对称分子 ($E=0$) 无规取向三重态体系的理论吸收线 (假设线宽为零)
 (b) 假设一有限线宽后 (a) 的微分线 (此图只显示 $\Delta M_S=1$ 跃迁的共振磁场) 值得注意外侧二线间距为 $2|D|$ 内侧二线间距为 $|D|$ [76]

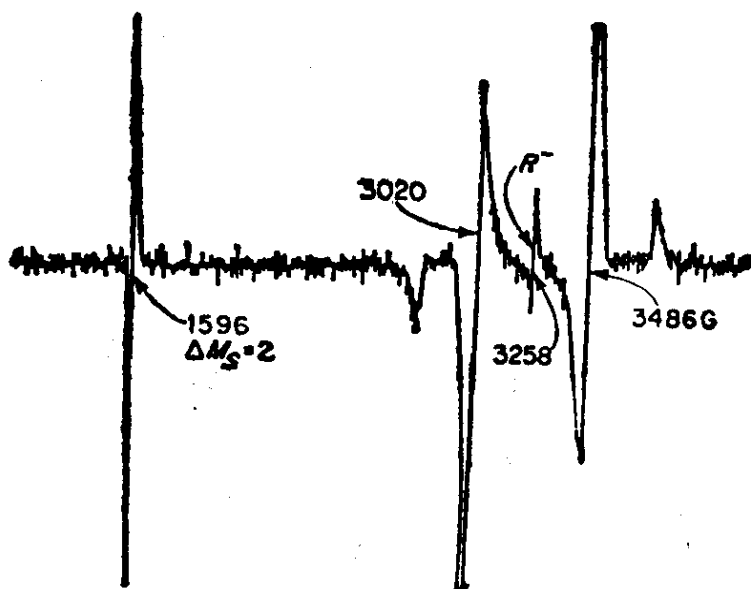


图 4-10 1, 3, 5-三苯基苯二价负离子基刚性溶液的 ESR 谱
 $\nu=9.150$ 千兆赫。R⁻ 来源于一价负离子基 (3258 高斯)
 1596 高斯是 $\Delta M_S=2$ 跃迁 [76]

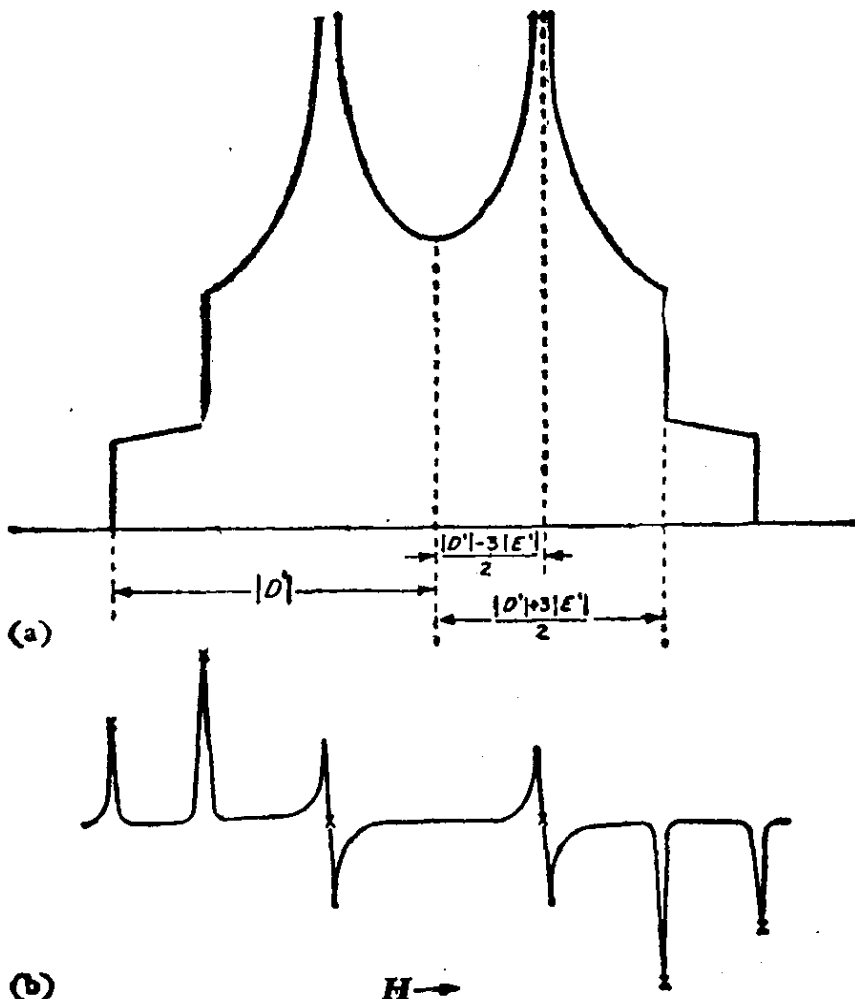


图 4-11

- (a) 对于给定的 D, E, ν , 无规取向三重态分子的理论吸收谱 (假设线宽为零)
- (b) (a) 的微分曲线. 这里假设它有一定线宽, 图中只画出 $\Delta M_S = 1$ 跃迁^[75]

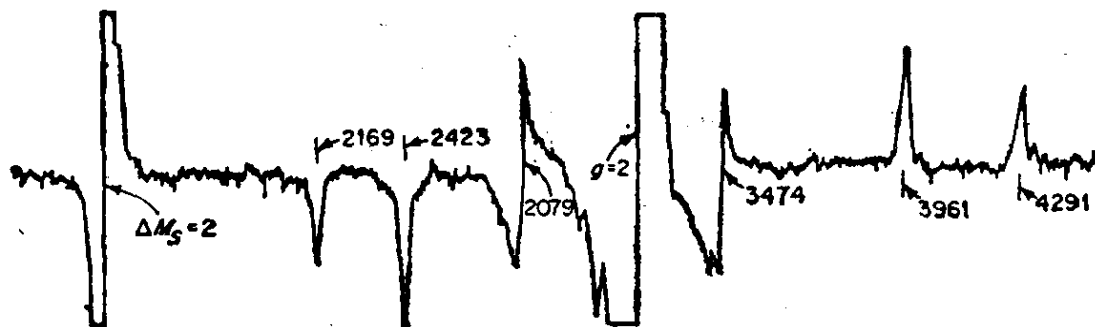


图 4-12 全氘代萘 ($C_{10}D_8$) 在碳氢化合物溶剂 (EPA) 中 77 K 温度下冷冻成玻璃态刚性固体在 9.08 千兆赫下的 ESR 谱 (这里清楚的显示出六条线. 中央 $g=2$ 强线是一价负离子基 (即自由基 $S = \frac{1}{2}$) 及双量子跃迁共同贡献的, 左端强线是 $\Delta M_S = 2$ 跃迁值得注意, 这里 $\Delta M_S = 2$ 跃迁比六条 $\Delta M_S = 1$ 跃迁强得多)^[77]

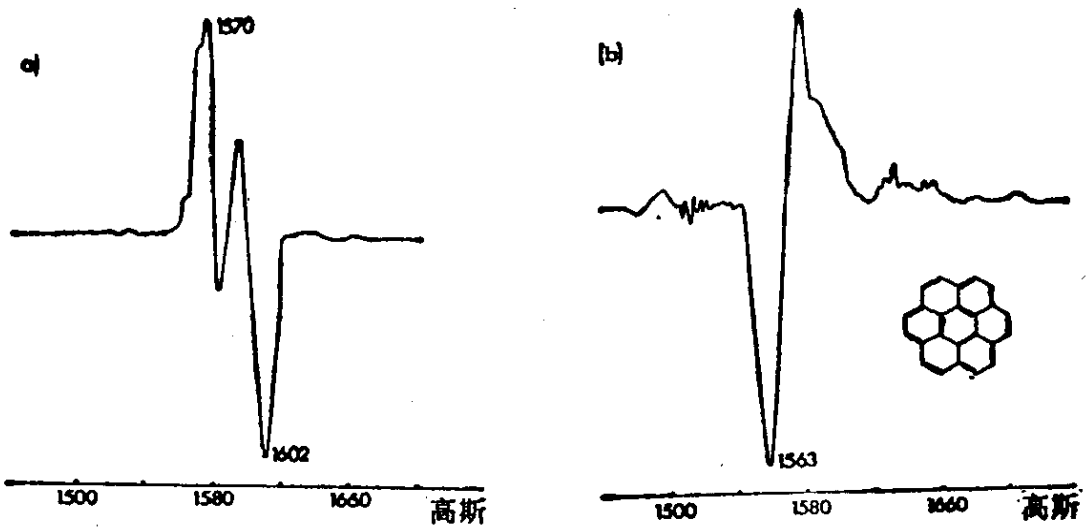


图 4-13 晕苯激发三重态的 $\Delta M_S=2$ 跃迁^[80]

- (a) 微波磁场 H_1 平行外磁场 H 的情况, 得到二条线, $H_0=1602$ 高斯, $H_{\text{最小}}=1570$ 高斯
 (b) 微波磁场垂直外磁场的情况得到一条 $H_{\text{最小}}=1563$ 高斯谱线, 这是轴对称 $E=0$ 的例子

$$H_{\text{最小}} = \frac{1}{g\beta} \sqrt{\frac{(h\nu)^2}{4} - \frac{D^2}{3}} \quad (4-55)$$

如果微波磁场平行外磁场(腔要特殊设计), 则除 $H_{\text{最小}}$ 外还可看到一条线

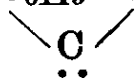
$$H_0 = \frac{1}{2g\beta} \sqrt{(h\nu)^2 - D^2} \quad (4-56)$$

4-5 基态是三重态的有机分子

基态是三重态的有机分子有下列三种情形。

1. 碳烯或氮烯衍生物

将二苯基偶氮甲烷溶于二苯酮中做成单晶进行紫外光解就得二苯基亚甲基, 它的两个电子均定位在一个碳原子上, 分别处在碳原子的一对简并轨道上, 它的基态就是三重态。由于这两个电子在同一个碳原子上, 彼此相距很近, 所以 D 值很大 ($D=0.4055$ 厘米⁻¹, $E=-0.0194$ 厘米⁻¹), 这里 $E \neq 0$, 表明它不是线型分子, C_6H_5 C_6H_5 的夹角为 $140 \sim 155^\circ$ 。



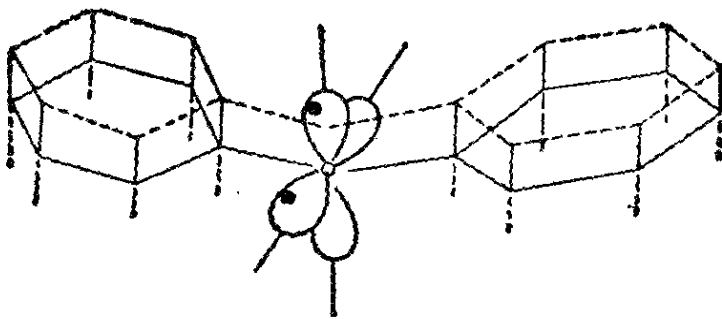


图 4-14 二苯基亚甲基的两个未成对电子, 分别占据在碳原子的一对互相正交的简并轨道上

表 4-3 基态三重态分子的零场分裂参数^[81]

基态三重态分子	$ D $ 厘米 ⁻¹	$ E $ 厘米 ⁻¹	文 献
$\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{H}$	0.69	0.003	[81]
$\text{D}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{D}$	0.75	0.011	[81]
$\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$	0.8629	0	[82]
$\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{CF}_3$	0.72	0.021	[83]
$\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\phi$	0.5150	0.0251	[84]
$\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CH}$	0.6276	0	[83]
$\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	0.6263	0	[83]
$\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\phi$	0.5413	0.0035	[83]
$\phi-\overset{\cdot}{\text{C}}-\phi$	0.4055	0.0194	[84]
$\text{N}\equiv\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$	1.002	<0.002	[85]
$\overset{\cdot}{\text{N}}-\text{C}\equiv\text{N}$	1.52	<0.002	[85]
$\phi-\overset{\cdot}{\text{N}}$:	1.00	<0.002	
$\phi-\text{SO}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}$:	1.45	<0.008	
$\text{CF}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{CF}_3$	0.7444	0.0437	

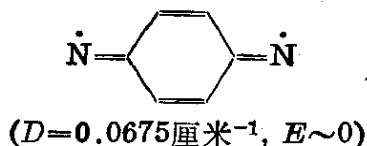
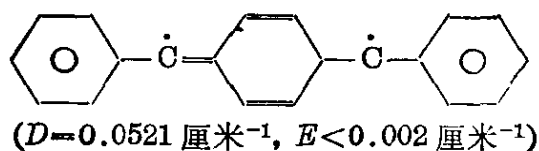
现在已经做出许多碳烯和氮烯的 ESR 谱(表 4-3)由表可知, (1) $\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{H}$, $\text{D}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{D}$ 都不是线性分子, 而 $\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$ 是线性分子. (2)当取代基是共轭分子时, D 值会减少. 如 $\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{H}$ $D=0.69$, 而 $\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$ $D=0.5150$, $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$ $D=0.4055$. (3)理论计算曾得到 $\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{H}$ 的 D 值应为 0.71 厘米⁻¹,

$E=0.05$ 厘米⁻¹ 和实测值很接近。这个计算表明自旋-轨道偶合对 D , E 的贡献很小, 可忽略不计, D , E 完全是自旋间的偶极-偶极相互作用引起的。(4) $\text{H}-\ddot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$ 的结果似乎很反常, 因为 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 具有共轭性格, 而 D 值反而增加。这是因为 $\text{H}-\ddot{\text{C}}-\overset{(*)}{\text{C}}\equiv\text{N}$ 中(*)位置处的自旋密度是负的, 因此 $-\ddot{\text{C}}-$ 处增加正自旋密度, 从而 D 值反而增加。同理可看到 $\text{H}-\ddot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 也是如此, 特别是 $\text{N}\equiv\text{C}-\ddot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$, D 值可高达 1.002。

氮烯化合物是从 $\text{R}-\text{CN}_2$ 光解得来的, 光解时会释放氮气, 但这不会影响产物的稳定性, 在照射紫外线时, 产物会同时得到激发三重态和基态三重态, 但光照停止后, 激发三重态衰减, 而基态三重态则一直保持着。实验时要将固溶体冻得愈硬愈好。固溶体刚性愈大, 扩散作用和副反应就可受到抑制。这里特别要注意把氧扩散到三重态分子上使三重态分子死亡。

氮烯是碳烯的同电子化合物, 它的 D 值很大, 理论估计它的母体: $\text{N}-\text{H}$ D 值应为 1.86 厘米⁻¹[86]。对于 $\ddot{\text{N}}-\text{C}\equiv\text{N}$, D 值应减少, 因为电子离域性增加, 但由于碳原子上是负自旋密度, 氮原子上正自旋密度增加, 因此它仍有 1.52 厘米⁻¹。

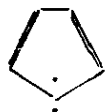
实验上也已制成“双碳烯”和“双氮烯”[87]



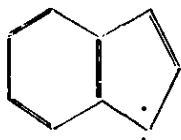
这里, 由于两个未成对电子相距较远, 故 D 值较小。

2. 有一个定位电子的基态三重态分子

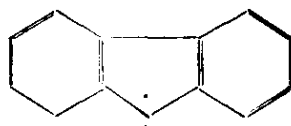
碳烯和氮烯中两个电子都是定位电子, 它们分占在碳(氮)原子的一对简并轨道中。



环戊二烯碳烯
(cyclopentadienylidene)
 D 0.4089 厘米⁻¹
 E 很小但不是零

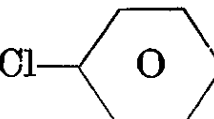
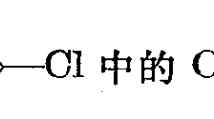
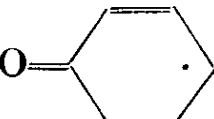


茛碳烯
(indenylidene)
 D 0.3777 厘米⁻¹



芴碳烯
(fluorenylidene)
 D 0.4078 厘米⁻¹
 $E=0.028$ 厘米⁻¹

图中三个分子的特点则是：它有一个未成对电子定位在二价碳原子的一个 σ 轨道上，另一个未成对电子则处在和分子平面垂直的 π 轨道中，因此不同程度地离域在整个分子上，因而 D 值应小些。实验结果正是如此，它们的 D 值为 0.4089, 0.3777, 0.4078 厘米⁻¹， E 值虽小但不等于零。理论表明， E/D 应正比于杂化轨道的 S 性格，因此可以用它来估计两个 C—C σ 键间的夹角。如果 $\theta=180^\circ$ ， $E/D=0$ ， $\theta=90^\circ$ ， $E/D=1$ 。芴碳烯的 $E/D=0.07$ ($E=0.028$ 厘米⁻¹) 表明 θ 应大于 135° ，但由于假定 θ 大于 135° 是不合理的，所以 C—C σ 键可能是“弯键”。

在低温光解溶于 Cl——Cl 中的 O=—N₂ 可得 O=·，其零场分裂常数 $D=0.3179$ $E=0.0055$ 厘米⁻¹，

D 值决定于二价碳原子上的 π 电子密度，对于 $D=0.3179$ ， ρ 大概

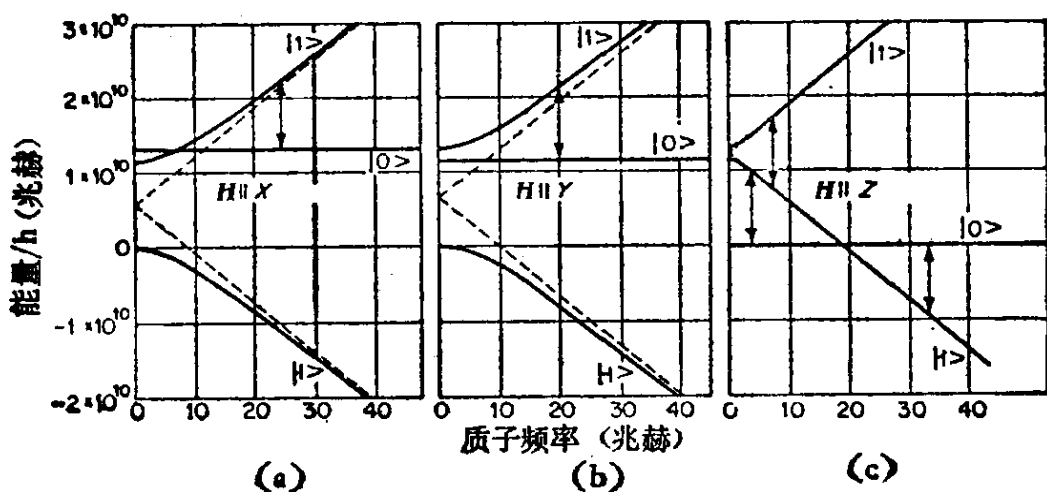


图 4-15 芴碳烯基态三重态的能级^[88]

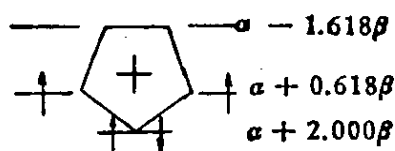
(a) $H \parallel X$ (b) $H \parallel Y$ (c) $H \parallel Z$

是 0.4.

需要补充说明一下：对于 D 值很大的样品实验时要注意，因为能级分裂可能大于微波能量 $h\nu$ 。因此用通常的 ESR 仪只能看到部分谱线，如蒽碳烯在 $\nu \approx 9.7$ 千兆赫时，在 $H \parallel X$ 及 $H \parallel Y$ 时只能看到一条线，而 $H \parallel Z$ 时可看到三条线，其中 $|-1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ 有两条线，而 $|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ 是 $\Delta M_S = 2$ 跃迁，值得注意的是，它在两条 $\Delta M_S = 1$ 线的中间。

3. 两个未成对电子都是 π 电子的基态三重态分子

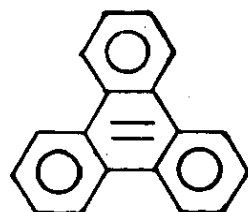
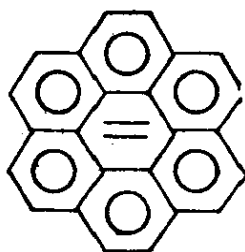
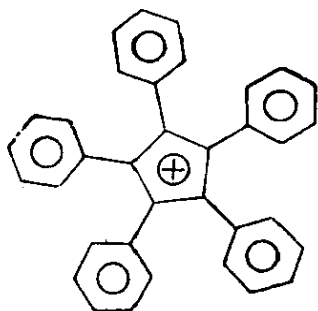
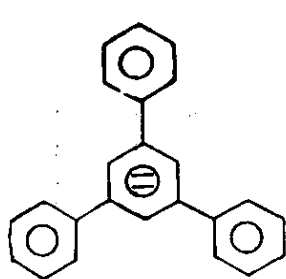
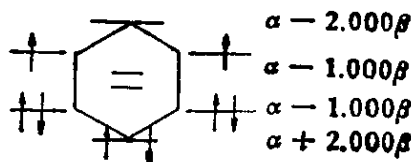
这类分子需要两个条件：一是最高被占轨道必须是二重简并的，二是 J 的符号必须是正的。这类基态三重态分子可以是中性分子、阳离子或阴离子。如环戊二烯有五个 π 电子，如果丢掉一个电子，它就可能是基态三重态分子，因能级 $\alpha + 0.618\beta$ 是二重简并的，也就是说，只有它的阳离子才可能是基态三重态分子。事实上五苯基环戊二烯阳离子的确就是基态三重态分子， $D = 0.1050$ 厘米⁻¹， $E = 0$ ^[89]。对于苯来说，HMO 能级图告诉我们，它必须做成二价负离子才可能是基态三重态分子，因为它的最低反键轨道是二重简并的。



$D = 0.042$ 厘米⁻¹

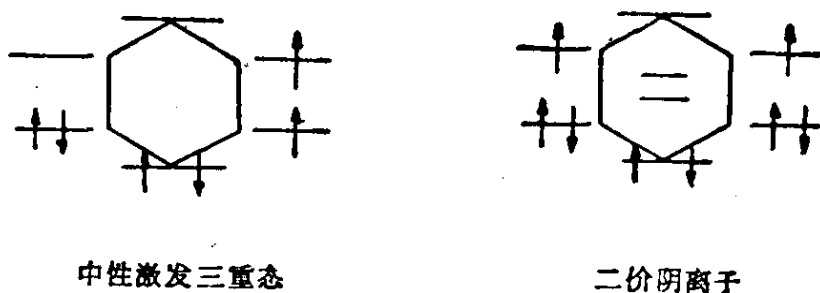
$D = 0.1050$ 厘米⁻¹

$\pi_2 = 0$



实验证明：1, 3, 5-三苯基苯二价负离子和三亚苯二价负离子也

确是基态三重态分子。但晕苯二价负离子却是逆磁的，原因是它的 J 值是负的，所以基态是单重态，两个未成对电子都是 π 电子的基态三重态分子， D 值就比前二类基态三重态分子小，原因是由于 π 电子的离域性，两个未成对电子自旋间的偶极-偶极相互作用就小得多。不仅如此，1, 3, 5-三苯基苯的二价负离子， $D=0.042$ 厘米⁻¹，而 1, 3, 5-三苯基苯的中性激发三重态， $D=0.111$ 厘米⁻¹[90]。这说明在激发三重态分子中，两个未成对电子的偶极作用较大。此时一个电子在成键轨道，另一个电子在反键轨道。而二价负离子的两个电子分占在一对简并的反键轨道中。



示意图

4-6 双 基

所谓双基就是两个未成对电子彼此相距甚远，自旋间的偶极-偶极相互作用很微弱，所以对于溶液中的分子翻滚运动不会提供强的弛豫机理使谱线变得很宽而测不出 ESR 谱。由于 D 是无迹张量，在溶液中 $S \cdot D \cdot S$ 项没有贡献，所以自旋哈密顿为

$$\mathcal{H} = g\beta H(\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) + a(\hat{S}_{1z}\hat{I}_{1z} + \hat{S}_{2z}\hat{I}_{2z}) - 2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (4-57)$$

图 4-16 是一些双基的实例。

由于(4-57)自旋哈密顿中只是一些自旋算符，因此基函数也只要考虑自旋函数。因为(4-8)式已表明，波函数可以写成空间函数和自旋函数的乘积形式。现在我们还要考虑到核自旋算符的本征函数，所以可选以下函数作为基函数(其一般形式是 $|SM_S\rangle |M_1M_2\rangle$)，即

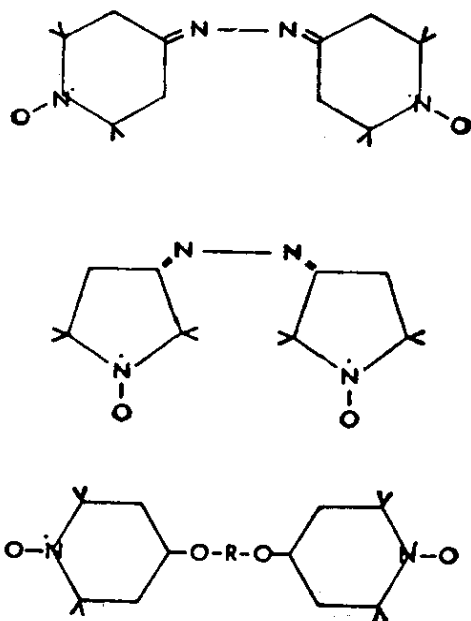


图 4-16 一些氧氮自由基(双基)的结构式

$$\begin{aligned}
 |1, 1, M_1 M_2\rangle &= \alpha\alpha |M_1 M_2\rangle \\
 |1, -1, M_1 M_2\rangle &= \beta\beta |M_1 M_2\rangle \\
 |1, 0, M_1 M_2\rangle &= \left(\frac{\alpha\beta + \beta\alpha}{\sqrt{2}}\right) |M_1 M_2\rangle \\
 |0, 0, M_1 M_2\rangle &= \left(\frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}}\right) |M_1 M_2\rangle
 \end{aligned} \tag{4-58}$$

在这组基函数中, \mathcal{H} 的矩阵表象是

$$\begin{array}{c}
 |1, 1, M_1 M_2\rangle \quad |1, 0, M_1 M_2\rangle \quad |1, -1, M_1 M_2\rangle \quad |0, 0, M_1 M_2\rangle \\
 \left[\begin{array}{cccc}
 \langle 1, 1, M_1 M_2 | & g\beta H - \frac{1}{2}J & & \\
 & + \frac{1}{2}a(M_1 + M_2) & 0 & 0 \\
 \langle 1, 0, M_1 M_2 | & 0 & -\frac{1}{2}J & \frac{1}{2}a(M_1 - M_2) \\
 \langle 1, -1, M_1 M_2 | & 0 & 0 & -g\beta H - \frac{1}{2}J \\
 & & & -\frac{1}{2}a(M_1 + M_2) \\
 \langle 0, 0, M_1 M_2 | & 0 & \frac{1}{2}a(M_1 - M_2) & \frac{3}{2}J
 \end{array} \right]
 \end{array} \tag{4-59}$$

这里当 $J > 0$ 时基态是三重态, 而 $J < 0$ 时基态是单重态. 解它的本征方程 $|\hat{\mathcal{H}} - E\hat{I}| = 0$, 即得能级和相应的本征函数如下表.

表 4-4 具有两个磁性核的对称双基的能级和波函数

能 级	波 函 数
$E_1 = g\beta H - \frac{1}{2} J + \frac{1}{2} a(M_1 + M_2)$	$\psi_1 = 1, 1, M_1 M_2\rangle$
$E_2 = \frac{1}{2} J + \frac{1}{2} R$	$\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{2R}} \{ \sqrt{R-2J} 1, 0, M_1 M_2\rangle + \sqrt{R+2J} 0, 0, M_1 M_2\rangle \}$
$E_3 = -g\beta H - \frac{1}{2} J - \frac{1}{2} a(M_1 + M_2)$	$\psi_3 = 1, -1, M_1 M_2\rangle$
$E_4 = \frac{1}{2} J - \frac{1}{2} R$	$\psi_4 = \sqrt{\frac{1}{2R}} \{ \sqrt{R+2J} 1, 0, M_1 M_2\rangle - \sqrt{R-2J} 0, 0, M_1 M_2\rangle \}$
$R = \sqrt{4J^2 + a^2(M_1 - M_2)^2}$	

根据能级和波函数可得跃迁能量和跃迁强度如表 4-5.

表 4-5 具有两个磁性核的对称双基的跃迁能量和强度

跃 迁	跃 迁 能 量	相 对 强 度
4-3	$g\beta H + J - \frac{1}{2} R + \frac{1}{2} a(M_1 + M_2)$	$(R+2J)/4R$
2-3	$g\beta H + J + \frac{1}{2} R + \frac{1}{2} a(M_1 + M_2)$	$(R-2J)/4R$
4-1	$g\beta H - J + \frac{1}{2} R + \frac{1}{2} a(M_1 + M_2)$	$(R+2J)/4R$
2-1	$g\beta H - J - \frac{1}{2} R + \frac{1}{2} a(M_1 + M_2)$	$(R-2J)/4R$
$R = \sqrt{4J^2 + a^2(M_1 - M_2)^2}$		

现在分几种情况讨论之.

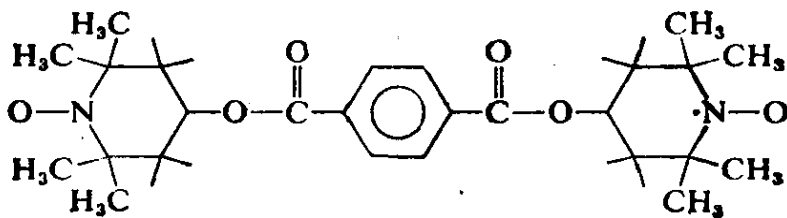
1. 对于 $J=0$ 或 $J \ll a$ 的情况

这时(4-3)和(2-1)跃迁都还原成 $g\beta H + aM_2$, (2-3)和(4-1)跃迁还原成 $g\beta H + aM_1$

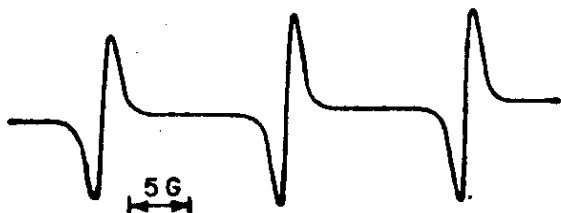
$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &\approx g\beta H(\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) + a(\hat{S}_{1z}\hat{I}_{1z} + \hat{S}_{2z}\hat{I}_{2z}) \\ &= (g\beta H\hat{S}_{1z} + a\hat{S}_{1z}\hat{I}_{1z}) + (g\beta H\hat{S}_{2z} + a\hat{S}_{2z}\hat{I}_{2z}) \\ &= \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2\end{aligned}\quad (4-60)$$

这就是说它是两个互相独立的“单基”，这种情况只在两个未成对电子相距很远，电子间没有交换作用的情况下才出现。图 4-17 是一个实例，由于 ^{14}N 的 $I=1$ ，故出现三条线。

$J \approx 0$ 情况



(a)



(b)

图 4-17 $|J| \ll |a|$ 的一个实例

(a) 双基结构式 (b) ESR 谱 $a=15.6$ 高斯

2. $a \ll J$ 的情况

这种情况表示交换作用很强，这时 $R \approx 2J$ ，跃迁(4-3)和(4-1)变成

$$\Delta E = g\beta H + \frac{1}{2} a(M_1 + M_2)$$

这个式子形象化地表明，由于交换作用很强，两个未成对电子间有快速交换，因此每个电子在两个核上的时间各占一半，相对强度为 1，而跃迁(2-3)和(2-1)相对强度为零。所以如果 $I_1 = I_2 = 1$ ，它应有五条线，而每两线间的间距是 $\frac{a}{2}$ 。图 4-19 是个实例^[91]。

3. 中介情形

对于中介情形可以根据表 4-5 计算之, 结果如图 4-18. 从图可见, 当 $J = \frac{a}{4}$, $J = \frac{a}{2}$, $J = a$ 时, 图谱是很复杂的. 不过实验上这种中介情况是很少见的.

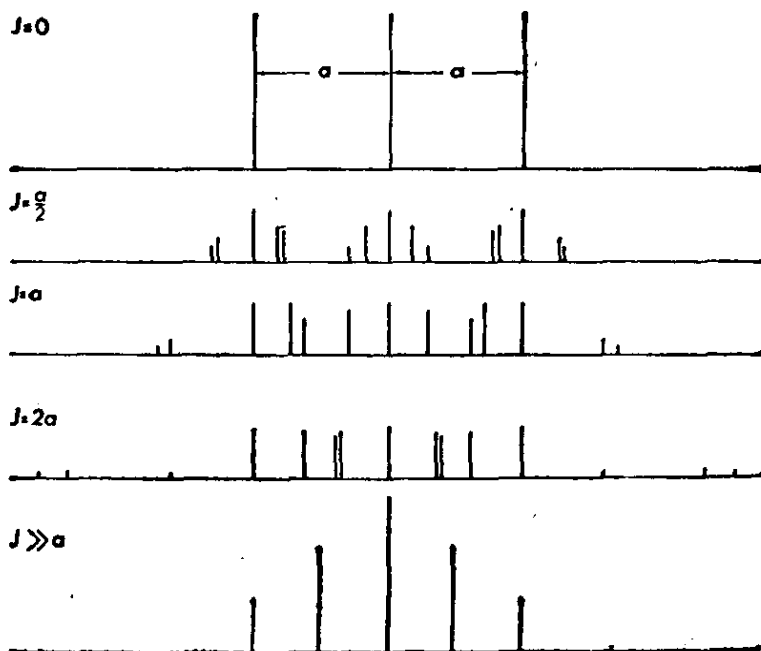


图 4-18 具有两个 $I=1$ 核的双基理论谱(谱线位置和相对强度均从表 4-5 计算得出)

值得注意, 在 $J=0$ 时它为 1:1:1 三线, 两线间距为 a ,

当 $J \gg a$ 时, 为 1:2:3:2:1 五线两线间距为 $\frac{a}{2}$.

以上所讲都是在溶液中的双基情况, 如果将双基溶液冷冻成固体或者在液晶溶剂中研究双基, 那么还必须考虑自旋间的偶极-偶极相互作用项 $S \cdot D \cdot S$. 本章开始讲的在 77 K 测定的双基实例, 它产生 126 高斯分裂就是偶极-偶极相互作用引起的. 此外除双基外还可以有“三基”或“多基”, 其理论分析方法类似双基的分析.

4-7 其它体系

1. 无机激发三重态例子

无机样品也可产生激发三重态. 如 KCl 的 M 激发中心^[92],

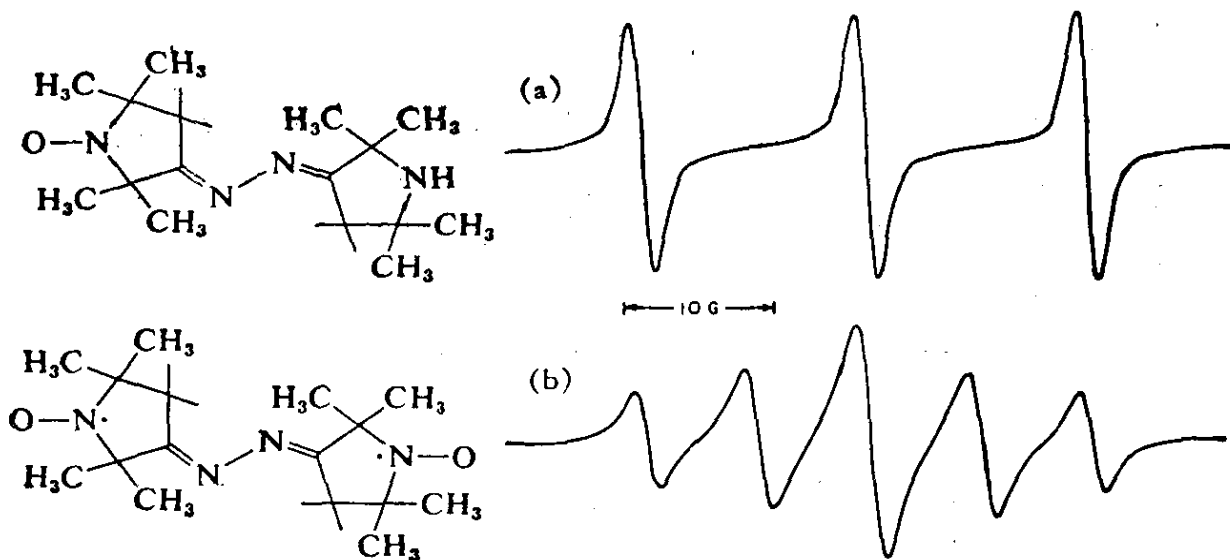


图 4-19

(a) 单基的 ESR 谱 ($a=14.80$ 高斯)

(b) 双基的 ESR 谱 (它相当于 $J \gg a$ 的情况, 两线间距为

7.40 高斯, 正好等于 $\frac{a}{2}$. 溶剂是 DMF)

它在 [110] 方向有两个相邻的阴离子空穴, 每个空穴中有一个电子。在基态时, 这两个电子配对形成单重态, 有一个光谱谱带。但光辐照后产生一个“暂时漂白”现象, 与此同时在光谱短波处产生一个新谱带, 辐照停止后, 这个新谱带衰减, 在 90 K 温度下, 衰减时间常数是 90 秒。当光谱上出现新谱带时, ESR 出现各向异性的三重态谱, 它可以用下式描述

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \cdot \hat{S} + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$$

其参数是, $S=1$, $g=1.998 \pm 0.003$, $D = \pm 161$ 高斯, $E = \mp 54$ 高斯, 张量主轴是 $\langle 110 \rangle$, $\langle \bar{1}10 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ ESR 的衰减时间和光谱的衰减时间一致。

2. 苯的激发三重态

在 20 K 和 77 K 可以观察到苯玻璃态的最低激发三态的

ESR 谱, 发现它的 $E \neq 0$, 这表明处在最低激发三重态的苯分子并不是正六边形^[93]. 在 20 K 时, 当微波磁场平行于外磁场 ($H_1 \parallel H$) 时, 观察它的 $\Delta M_s = 2$ 跃迁得到的也不是两条清楚的谱线, 而是一条较宽的 $H_{\text{最小}}$ 线. 在 77 K 时, 此线向高场移动 18 高斯. 产生这种现象的原因是一种动态效应, 它表明有图 4-20 的转换, 转换速率为 10^{10} 秒⁻¹. 设垂直分子的轴为 Z 轴, 则这种转换可看成是绕 Z 轴旋转 120° 和 240° 的旋转变换. 理论分析表明, 当旋转很慢时, 只能看到 $H_{\text{最小}}$ 一条线. 而当旋转快时可看到 $H_{\text{最小}}$ 和 H_0 两条线, 同时 $H_{\text{最小}}$ 向高场移动, 苯在 20 K 只看到一条线, 在 77 K 看到 $H_{\text{最小}}$ 向高场移动 18 高斯正符合理论的分析.

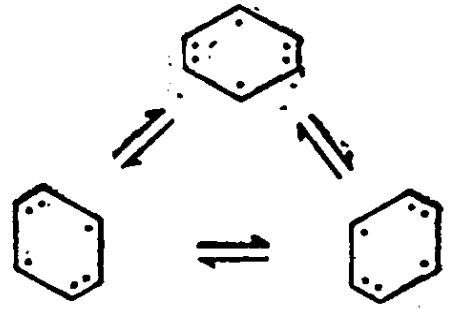
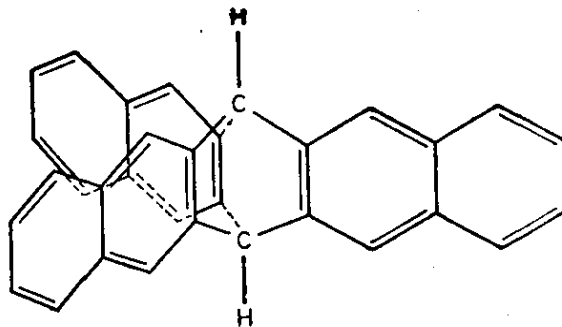


图 4-20 苯最低激发三重态的动态效应 (这里有三种“醌型结构”. 这种转换实际是绕 Z 轴转 $0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$ 的旋转变换. 醌型结构不是正六边形)

类似的动态效应在屈太省 (tritycene) 和三苯骈屈太省 (tribenzotriptycene) 中表现得十分有趣, 这是一种立体分子. 因此自然就产生一个问题, 即三重态激子 (triplet exciton) 是否定位在一个芳烃环上? 20 K 的三苯骈屈太省谱 ($\Delta M_s = 1$) 表明它和萘的谱完全一样, 说明三重态激子是定位在某一萘环上, 但在 77 K $\Delta M_s = 2$ 和 $\Delta M_s = 1$ 谱都表明它有轴对称性格, 说明三重态激子可以在三个萘环上彼此快速转移, 转移速率是 6×10^9 秒⁻¹. 对于屈太省来说, 这种激子转移即使在 20 K 就已经非常快速.



三苯骈屈太省

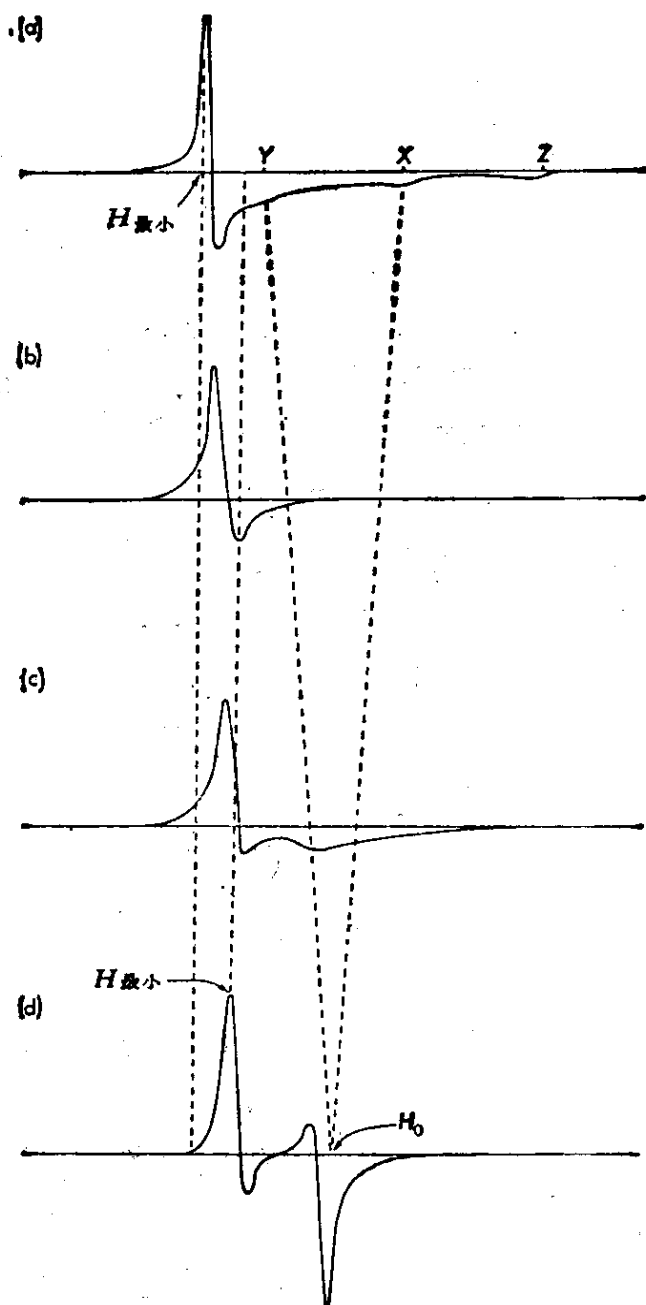


图 4-21 旋转速率对半场线的影响(理论分析)

- (a) 设分子是静止的, 这时看到 $H_{\text{最小}}$ 还有一些弱线
- (b) 分子已经旋转, X, Y, Z 变宽而消失, 只能看到 $H_{\text{最小}}$ 并且已向高场移动
- (c) 旋转更快些, 开始出现 H_0
- (d) 旋转非常快速时, 出现两条半场线 $H_{\text{最小}}$ 和 H_0
注意 $H_{\text{最小}}$ 向高场移动

3. 热激发三重态分子

我们已经讲了两种情况：一种是基态三重态分子，一种是受光激发后产生的激发三重态分子。在这两种情况，单重态和三重态的能量间隔是很大的，因此三重态和单重态间不会产生能态的混合，但是确实有这种情况，三重态和单重态间能量 $|2J|$ 可以较小。此时虽然它的基态是单重态，但在热平衡时，按照 Boltzmann 定律三重态上应占有 $3e^{-2|J|/kT}$ 的电子，此外按照居里定律：ESR 吸收线强度应满足 $\mathcal{I} \propto \frac{1}{T}$ 。所以热激发三重态分子的 ESR 线吸收强度应正比于

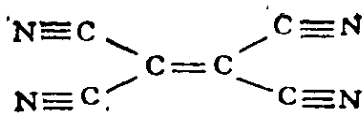
$$\frac{3}{T} \exp(-2|J|/kT)$$

当 $|J|$ 很大时，这种热激发三重态分子可以忽略不计，只有当 $|J|$ 很小时才能看到。

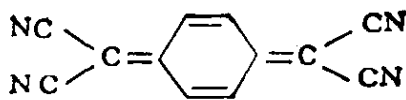
乙酸铜就是一例^[94]，在 20 K 它没有信号，在 90 K 和 3.3 千兆赫看到零场分裂。我们知道， Cu^{2+} 离子的 $S = \frac{1}{2}$ ，因此它必须保持二重 Kramer 简并度，所以在零磁场时不可能看到单个 Cu^{2+} 离子的 ESR 吸收。现在看到的零磁场时的 ESR 吸收是 $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ 离子对引起的 ($S=1$)，X 线测定 Cu—Cu 距离为 2.64 埃。室温时，这条零磁场谱线比 90 K 还强些。根据谱线强度和温度的关系可知， $2|J| = 260 \text{ 厘米}^{-1}$ ，零场分裂常数 $D = 0.34 \text{ 厘米}^{-1}$ ， $E = 0.01 \text{ 厘米}^{-1}$ 。由于 ^{63}Cu ， ^{65}Cu 的 I 都是 $\frac{3}{2}$ ，故从 1:2:3:4:3:2:1 的七条超精细线中定出 $a \approx 0.008 \text{ 厘米}^{-1}$ 。

4. TCNE(四氟基乙烯)和 TCNQ(四氟基喹啉并二甲烷)复盐

TCNE 和 TCNQ 是非常强的电子受体^[95]，它可以和许多逆磁阳离子形成稳定的自由基盐，这些盐电阻率很低且有 ESR 性质，例如 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3]^+ (\text{TCNQ})_2^-$ 复盐的单晶表现出三态



TCNE



TCNQ

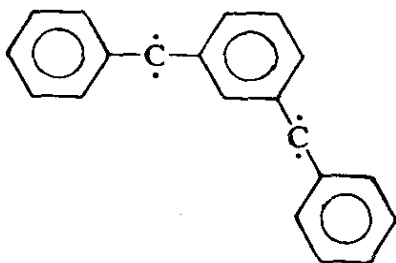
ESR 谱。晶体结构表明 TCNQ⁻ 离子成对地在一起, 两个 TCNQ⁻ 离子中的未成对电子相距不远, 它们间有较强的交换作用和偶极-偶极相互作用。它的基态不是三重态而是单重态, 但它的三重态只比基态高 0.062 电子伏, 所以在不太高的温度就可看到三重态谱, $D=0.0062$ 厘米⁻¹, $E=0.00098$ 厘米⁻¹。有意思的是, 它的三重态激子并不是定位在分子的某一基团上, 而是可以在整个晶体中移动。对于这种三重态激子可以在整个晶体中移动的情况, McConnell 作了理论分析。在低温时激子浓度低, 激子快速运动使谱线产生运动变狭得到较狭的线宽, 温度升高后三重态中电子增多, 三重态信号变强, 激子浓度增高, 激子间发生碰撞, 谱线变宽, 最后两条 $\Delta M_s=1$ 线变成一条线。由于此时电子间已有快速交换效应, 谱线又开始交换变狭, 得到一条尖锐的狭线。我们可以在慢交换和快交换区域根据谱线的宽度估计激子碰撞的速率。

5. 溶液中的自由基离子簇(radical-ion clusters)

已经讲过: 芳烃阴离子基和碱金属阳离子间可形成自由基-离子对(radical-ion pair)。这种自由基离子对可以是单离子对, 也可以是双离子对, 例如钠蒽酮在 2-甲基四氢呋喃中就是如此。它的室温光谱在 4550 埃和 5200 埃有两个峰, 并且两峰的相对强度依赖于浓度, 把这个溶液冷冻到 77 K 变成刚性玻璃体, 光谱性质不变。此时测定 ESR, 发现在 $g \approx 2$ 处有一尖锐谱线, 这是单离子对贡献的。此外也出现三重态的 $\Delta M_s = \pm 1$, $\Delta M_s = 2$ 。它们的相对强度等于光谱二峰的相对强度。三重态谱是双离子对贡献的。它的零场分裂常数很小, 并且 D 值依赖于碱金属的大小。对于 Li⁺, Na⁺, K⁺, 其 D 值依次为 333, 274, 204 兆赫。

6. $S > 1$ 的体系

虽然在过渡金属离子中, $S > 1$ 的体系是很多的, 但在有机自由基体系, 这是极少见的. 图中是一个 $S = 2$ 体系, 它可称为“联碳烯”分子^[96]、ESR 测定得 $D = 0.071$ 厘米⁻¹, $E = 0.019$ 厘米⁻¹. 其 D 值比 $C_6H_5-\dot{C}-C_6H_5$ ($D = 0.4055$ 厘米⁻¹) 小得多.



例题和习题

例 1 验证(4-8)式.

$$\begin{aligned}
 \text{解 } {}^1\Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\phi_a\bar{\phi}_b| - |\bar{\phi}_a\phi_b| \} \\
 &= \frac{1}{2} \{ \phi_a(1)\bar{\phi}_b(2) - \phi_a(2)\bar{\phi}_b(1) - \bar{\phi}_a(1)\phi_b(2) + \bar{\phi}_a(2)\phi_b(1) \} \\
 &= \frac{1}{2} \{ \psi_a(1)\psi_b(2)\alpha(1)\beta(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)\beta(1)\alpha(2) \\
 &\quad - \psi_a(1)\psi_b(2)\beta(1)\alpha(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)\alpha(1)\beta(2) \} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \} \\
 &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \}
 \end{aligned}$$

同理可证其它式子.

例 2 验证(4-15)式.

$$\begin{aligned}
 \text{解 } \langle {}^1\Psi_0 | \hat{X} | {}^1\Psi_0 \rangle &= \left\langle \Psi_s(1, 2) \left(\frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \right) \middle| -2JS_1 \cdot S_2 \right. \\
 &\quad \left. \times \Psi_s(1, 2) \left(\frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \right) \right\rangle \\
 &= -2J \left\langle \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \middle| S_{1z}S_{2z} + \frac{1}{2}(S_1^+S_2^- + S_1^-S_2^+) \middle| \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \right\rangle \\
 &= (-2J) \left(-\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right) = \frac{3}{2}J
 \end{aligned}$$

同理可证其它式子。

例 3 验证(4-34)和(4-35)式。

解 根据角动量性质

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle$$

$$\hat{J}_{\pm} |j, m\rangle = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |j, m \pm 1\rangle$$

所以以(4-33)式的 $|1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle$ 为基函数, S_x, S_y, S_z 的矩阵表象为

$$S_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad S_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix},$$

$$S_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

利用矩阵乘法规则即知 S_x^2, S_y^2, S_z^2 的矩阵表象为

$$S_x^2 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad S_y^2 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad S_z^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

因此根据(4-32)式, \hat{x}_{xx} 的矩阵表象为

$$\hat{x}_{xx} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}(x+y) - x & 0 & \frac{1}{2}(y-x) \\ 0 & -(x+y) & 0 \\ \frac{1}{2}(y-x) & 0 & -\frac{1}{2}(x+y) - x \end{bmatrix}$$

利用 $x+y+z=0$, 则久期行列式为

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2}x - E & 0 & \frac{1}{2}(y-x) \\ 0 & x - E & 0 \\ \frac{1}{2}(y-x) & 0 & -\frac{1}{2}x - E \end{vmatrix} = 0$$

展开得

$$E = x$$

$$E = \frac{1}{2}(x - y - x) = \frac{1}{2}(x + x) = x$$

$$E = \frac{1}{2}(y - x - x) = \frac{1}{2}(y + y) = y$$

现求本征函数

$$\begin{cases} c_1\left(-\frac{1}{2}\mathcal{X}-E\right)+c_3\frac{1}{2}(\mathcal{Y}-\mathcal{X})=0 & (1) \\ c_1^2+c_3^2=1 & (2) \end{cases}$$

$$\therefore \frac{c_1}{c_3} = \frac{\frac{1}{2}(\mathcal{Y}-\mathcal{X})}{\frac{1}{2}\mathcal{X}+E}$$

设 $E=\mathcal{X}$, 则

$$\frac{c_1}{c_3} = \frac{\frac{1}{2}(\mathcal{Y}-\mathcal{X})}{\frac{1}{2}\mathcal{X}+\mathcal{X}} = \frac{\frac{1}{2}(\mathcal{Y}-\mathcal{X})}{\frac{1}{2}(\mathcal{X}+\mathcal{Y})} = -1$$

故 $c_1=-c_3$, 代入(2)式, 得

$$c_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

故 $|T_X\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-1\rangle - |1\rangle)$

同理可求其它式子.

例 4 验证(4-38)式.

$$\begin{aligned} \text{解 } S_X|T_Y\rangle &= S_X \left[\frac{i}{\sqrt{2}}(\alpha\alpha + \beta\beta) \right] = (S_{1X} + S_{2X}) \left[\frac{i}{\sqrt{2}}(\alpha\alpha + \beta\beta) \right] \\ &= \frac{i}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{2}(\beta\alpha + \alpha\beta + \alpha\beta + \beta\alpha) \\ &= \frac{i}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) = i|T_Z\rangle \end{aligned}$$

同理可求其它式子

$$\begin{aligned} S_Y^2|T_X\rangle &= S_Y\{S_Y|T_X\rangle\} = S_Y\{-i|T_Z\rangle\} = -i(S_Y|T_Z\rangle) \\ &= -i(i|T_X\rangle) = |T_X\rangle \end{aligned}$$

同理可求其它式子.

例 5 验证(4-43)(4-44)和(4-45)式.

$$\begin{aligned} \text{解 } \hat{\mathcal{H}}|T_X\rangle &= \{g\beta H(\mathcal{L}S_X + mS_Y + nS_Z) - (\mathcal{X}S_X^2 + \mathcal{Y}S_Y^2 + \mathcal{Z}S_Z^2)\}|T_X\rangle \\ &= g\beta H(-im|T_Z\rangle + in|T_Y\rangle) - (\mathcal{Y} + \mathcal{Z})|T_X\rangle \end{aligned}$$

因此 $\langle T_X|\hat{\mathcal{H}}|T_X\rangle = -(\mathcal{Y} + \mathcal{Z}) = \mathcal{X}$

$$\langle T_Y|\hat{\mathcal{H}}|T_X\rangle = ig\beta Hn$$

$$\langle T_Z|\hat{\mathcal{H}}|T_X\rangle = -ig\beta Hm$$

此即(4-43)式.

$$\begin{vmatrix} \mathcal{X}-E & -ig\beta H \\ ig\beta H & \mathcal{Y}-E \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore E^2 - (\mathcal{X} + \mathcal{Y})E + [\mathcal{X}\mathcal{Y} - (g\beta H)^2] = 0$$

$$\therefore E_{\pm} = \frac{1}{2}(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) \pm \left[\left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{2} \right)^2 + (g\beta H)^2 \right]^{1/2}$$

此即(4-44)式

$$c_1(\mathcal{X} - E) + c_2(-ig\beta H) = 0$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{ig\beta H}{\mathcal{X} - E}$$

令
$$\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{2} \equiv \frac{\delta}{2} \cos 2\theta, \quad g\beta H \equiv \frac{\delta}{2} \sin 2\theta$$

故当 $E = E_+ = \frac{1}{2}(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) + \frac{\delta}{2}$ 时

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{i \frac{\delta}{2} \sin 2\theta}{\frac{\delta}{2} \cos 2\theta - \frac{\delta}{2}} = \frac{i 2 \sin \theta \cos \theta}{-2 \sin^2 \theta} = \frac{-i \cos \theta}{\sin \theta}$$

代入 $c_1^* c_1 + c_2^* c_2 = 1$, 则得

$$c_2 = i \sin \theta$$

$$c_1 = \cos \theta \text{ (这里相因子 } i \text{ 是任意选择的)}$$

故
$$|+\rangle = \cos \theta |T_x\rangle + i \sin \theta |T_y\rangle$$

因为
$$\cos 2\theta = \frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta}$$

故
$$\sin \theta = \sqrt{\frac{1 - \cos 2\theta}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta} \right)}$$

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{1 + \cos 2\theta}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta} \right)}$$

此即(4-45)式.

例 6 验证(4-50)式.

解 当 $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$ 时, 令

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta} \right)} \equiv \cos \theta,$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \left(\frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{\delta} \right)} \equiv \sin \theta$$

故

$$\begin{aligned} \langle + | \hat{S}_z | - \rangle &= \langle (\cos \theta | T_x \rangle + i \sin \theta | T_y \rangle) | \hat{S}_z | (i \sin \theta | T_x \rangle + \cos \theta | T_y \rangle) \rangle \\ &= \langle (\cos \theta | T_x \rangle + i \sin \theta | T_y \rangle) | i \sin \theta (i | T_y \rangle) + \cos \theta (-i | T_x \rangle) \rangle \\ &= - \langle (\cos \theta | T_x \rangle + i \sin \theta | T_y \rangle) | (\sin \theta | T_y \rangle + i \cos \theta | T_x \rangle) \rangle \\ &= -i(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) = -i \cos 2\theta \end{aligned}$$

故

$$|\langle + | \hat{S}_z | - \rangle|^2 = \cos^2 2\theta = \left(\frac{x-y}{\delta} \right)^2$$

而

$$\begin{aligned} \langle + | \hat{S}_x | - \rangle &= \langle (\cos \theta | T_x \rangle + i \sin \theta | T_y \rangle) | \hat{S}_x | (i \sin \theta | T_x \rangle + \cos \theta | T_y \rangle) \rangle \\ &= \langle (\cos \theta | T_x \rangle + i \sin \theta | T_y \rangle) | \cos \theta (i | T_z \rangle) \rangle = 0 \end{aligned}$$

例 7 已知氮三重态分子 $g=2.0030$, 请从 $H \parallel Z$ 谱中求出 D 和 E , 并由此计算 $H \parallel X$ 及 $H \parallel Y$ 的谱.

解 当 $H \parallel Z$ 时,

$$H_1 = \frac{1}{g\beta} [(\hbar\nu + D)^2 - E^2]^{1/2}$$

$$H_2 = \frac{1}{g\beta} [(\hbar\nu - D)^2 - E^2]^{1/2}$$

故

$$D = \frac{(g\beta)^2 (H_1^2 - H_2^2)}{4\hbar\nu}$$

$$H_1 = \frac{1}{g\beta} \sqrt{(\hbar\nu + D)^2 - E^2}$$

$$g\beta = \frac{2.0030 \times 9.274 \times 10^{-21}}{1.9862 \times 10^{-16}} = 0.93524 \times 10^{-4} \text{ 厘米}^{-1}/\text{高斯}$$

$$\hbar\nu = \frac{9.272 \times 10^8}{2.99793 \times 10^4} = 0.309283 \text{ 厘米}^{-1}$$

故

$$D = \frac{(0.93524 \times 10^{-4})^2 [(4378)^2 - (2230)^2]}{4 \times 0.309283} = 0.10034 \text{ 厘米}^{-1}$$

代入解 E , 即得

$$E = -0.0137 \text{ 厘米}^{-1}$$

它的 $4M_s=2$ 跃迁应为

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2g\beta} \{(\hbar\nu)^2 - 4E^2\}^{1/2} = \frac{\{(0.309283)^2 - 4(0.0137)^2\}^{1/2}}{2 \times 0.93524 \times 10^{-4}} \\ &\approx 1647.1 \text{ 高斯} \end{aligned}$$

和正文中 1647 高斯正符合.

从

$$x = -\frac{2}{3} D = -0.06686 \text{ 厘米}^{-1}$$

$$x = \frac{1}{3} D - E = 0.04713 \text{ 厘米}^{-1}$$

$$\varphi = \frac{1}{3} D + E = 0.01973 \text{ 厘米}^{-1}$$

则 $H \parallel Y$ 时

$$H_{\pm} = \frac{1}{g\beta} \left\{ \left(h\nu \pm \frac{3}{2} \varphi \right)^2 - \left(\frac{\mathcal{L} - \mathcal{H}}{2} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

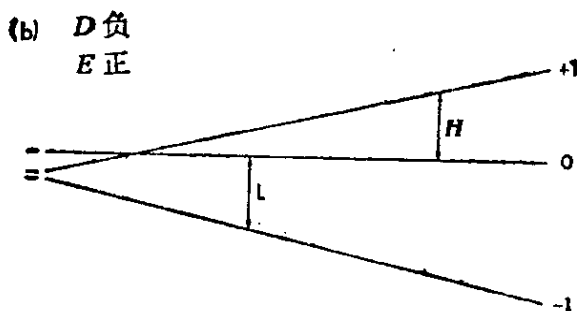
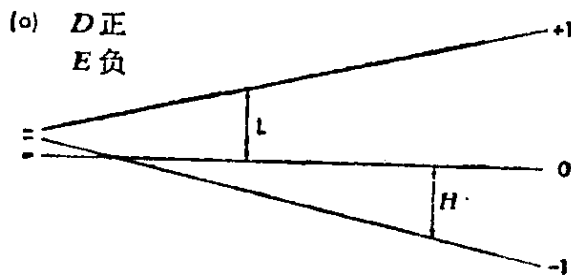
$$= \frac{1}{0.9352 \times 10^{-4}} \{ (0.30928 \pm 0.02959)^2 - (0.0570)^2 \}$$

$$= \begin{cases} 3572 \text{ 高斯} \\ 2929 \text{ 高斯} \end{cases}$$

和实验完全符合。同理可求 $H \parallel X$ 。计算得 4036 和 2509 高斯也和实验完全符合。

例 8 单晶实验可以确定 D 和 E 的相对符号,但不能定出绝对符号。利用超低温条件下信号强度比随温度的变化规律可以定出绝对符号,请解释之。

解 以羰为例,单晶实验判定 D 和 E 的符号是相反的。至于 D 的绝对符号,则需作超低温实验才能确定。如图所示,如果 D 为正号,则在零场时 $|\pm 1\rangle$ 态应在 $|0\rangle$ 态的上面。加上磁场后可知跃迁 $|0\rangle \leftrightarrow | +1\rangle$ 应在低场, $| -1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ 应在高场。由于在超低温时电子大部分在最低能态 $| -1\rangle$,故 $| -1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ 跃迁很强。即 \mathcal{I}_H 很强。随着温度升高, $|0\rangle, | +1\rangle$ 态电子增多故 \mathcal{I}_L 也随着增高。因此若 $D > 0$, $\mathcal{I}_L/\mathcal{I}_H$ 应随着温度的增高而增高。反之,若 $D < 0$ 则从图(b)中可知, $\mathcal{I}_L/\mathcal{I}_H$ 应随温度的增高而减少。



萘的实验结果是, 在 1.6K, $f_L/f_H=0.7$ 而在 4K, $f_L/f_H=0.8$ 因而确定 D 的符号是正的.

✓ 习题 1 请从图 4-10 求出 1, 3, 5-三苯基苯的 $|D|$ 值.

✓ 习题 2 请从图 4-12 求出全氘代萘的 $|D|$ 和 $|E|$ 值.

✓ 习题 3 萘的 $D=0.097$ 厘米⁻¹ ($h\nu=0.3131$ 厘米⁻¹), 请用(4-55)和(4-56)式计算 $H_{\text{最小}}$ 和 H_0 , 并将计算结果和图 4-13 作一比较.

习题 4 推导表 4-4 和表 4-5.

习题 5 验证图 4-18.

习题 6 X 辐照 MgO 晶体产生的 W 中心是 $S=1$ 体系在四方对称电场中的一个实例. 这个缺陷在阳离子空位两边有两个正空穴(原来它应是 $O^{2-}\square O^{2-}$, 现在它实际是 $O^-\square O^-$, 氧上少了一个电子意味着它是 O^{2-} 上加上一个正空穴). 设缺陷的四方轴 $\langle 001 \rangle$ 为 Z , 则对于 $H \parallel Z$ 能级图和允许跃迁如下图所示. 在 $\nu=9.4174$ 千兆赫, 相应于这两个跃迁的共振磁场, 质子共振频率为 13.3445 和 15.2680 兆赫.

(a) 计算零场时的能级, 由此得出零场分裂常数 D .

(b) 求出 g 值(实际是 g_z 值).

(c) 如果零场时 $|\pm 1\rangle$ 态在 $|0\rangle$ 态下面, 波谱应是什么样子?

(d) 这对 ESR 线的间隔是 $\frac{3\mu}{2} \langle r^{-3} \rangle (3 \cos^2 \theta - 1)$. 请由此算出 $\langle r^{-3} \rangle$ (正空穴的磁矩和电子的磁矩, 它们的绝对值是相同的), r 就是这两个经典磁偶极子的距离.

第五章 过渡金属离子的 ESR 谱¹⁾

过渡金属离子及其络合物的 ESR 是 ESR 研究的一大领域,也是比较难的领域。深入讨论它需要较多的物理知识,如配位场理论、分子轨道理论、群论等,内容很丰富,在这章中,我们只能对它作简单的介绍,避免用较深的知识。要详细了解这方面内容需看专著^[97~99]。

我们知道,过渡金属和镧系、锕系稀土金属离子分别在 $3d$, $4d$, $5d$, $4f$, 和 $5f$ 壳层中具有未成对电子,因而能显示出 ESR 谱。但它们的 ESR 谱往往有下列特点:(1)线宽一般很宽,(2)往往需要低温(液氮或液氦温度)才能看到波谱。(3)分析它的波谱时,不能单纯地只考虑到离子本身的性质,即使只要定性的了解,仍然需要详细考察离子和周围环境的关系。理论处理就较复杂。然而,理论分析的结果可以提供许多有用的信息。

(1) 可以鉴定元素的价态和电子组态。

(2) 离子所受晶体电场的对称性。

(3) 决定自旋哈密顿的参数值。

那么,为什么过渡金属离子的 ESR 的理论处理比较困难呢?我们知道,如果自由离子处在球对称电场中,它在磁场中的行为就是塞曼效应,但实际上它并非在气相中,而是处在晶相或液相中。周围晶体电场的对称性就不能是球对称的,而是比球对称的对称性低的一些电场。如立方对称、轴对称、斜方对称或其它对称性更

1) A. Abragam and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Oxford University Press, London, 1970, 这本书对过渡金属离子的顺磁波谱给予非常详细深入的讨论,并且仍然不太难读。此外还有 J. W. Orton, "Electron Paramagnetic Resonance", Iliffe, Books, Ltd, London, 1968, 和 L. Carlin, "Transition Metal Chemistry", Marcel Dekker, Inc., New York, 1966 书中的一章 89—201 页, (B. R. McGarvey 写) 也可参阅。

低的电场。因此，原来在球对称电场中的离子，轨道是完全简并的，在低对称电场中，它的简并度就会解除，能级分裂，并且分裂方式完全由电场的对称性所决定。对于 ESR 来说，我们关心的只是最低的几个能级。

下面我们按理论处理的难易程度分成两部分来讨论，从 5-1 到 5-8 节是基态为轨道非简并的情形，这部分比较容易。从 5-9 到 5-13 节是基态为轨道简并的情形。

5-1 自由过渡金属离子的状态

已经说过，我们的目的是讨论过渡金属离子在凝聚相中的行为，但在这节先讨论自由离子的情形。

我们用小写英文字母 s, p, d, f 等表示原子中单个电子的轨道角动量 $l=0\hbar, 1\hbar, 2\hbar, 3\hbar$ 等。用大写英文字母 S, P, D, F 表示整个原子的轨道角动量 $L=0\hbar, 1\hbar, 2\hbar, 3\hbar$ 等¹⁾。3dⁿ 族(铁族)的最简单离子是 Ti³⁺，它只有一个 3d 电子(3d¹)，这个电子就是未成对电子，因此

$$s = \frac{1}{2}, l = 2, M_l(\text{最大值}) = 2$$

$$S = \frac{1}{2}, L = 2, M_L(\text{最大值}) = 2$$

我们用符号 ^{2s+1}L 代表基态的谱项，所以 3d¹ 离子的基态谱项为 2D 。

其次，看 V³⁺ 离子，它在 3d 轨道上有两个电子(3d²)。要定它的基态谱项，需造一个表。这里要用两条原则：(1) Pauli 原理，即两个电子不能有完全相同的一组量子数 $\{S, M_s, l, M_l\}$ 。(2) Hund 规则，即对基态来说，自旋要尽可能地平行。因此对 3d² 来说，两个电子的 M_s 都应是 $\frac{1}{2}$ ，则在 l 相同的条件下， M_l 必须不同。

1) 在本书中，我们也用 s 表示单个电子的自旋角动量量子数， S 表示原子或离子的总自旋量子数。这和现在讲的“光谱符号” s 代表 $l=0\hbar$ ， S 表示 $L=0\hbar$ 状态是两回事，阅读时要注意，请不要混淆。

电 子	s	l	$M_l(\text{最大})$	S	L
1	$\frac{1}{2}$	2	2		
2	$\frac{1}{2}$	2	1		
总 量 子 数				1	3

这样由表即知, $\sum M_l = M_L = 3$, 故 $L = 3$, 所以 $3d^2$ 离子的基态应为 3F .

我们知道: 对于低原子序到中原子序的轻元素来说, 角动量偶合方式是按 $L-S$ 偶合方式进行的, 即总自旋角动量向量 $S\hbar$ 和总轨道角动量向量 $L\hbar$ 向量相加成合成角动量 $J\hbar$. 它们的向量长度依序为 $\sqrt{S(S+1)}\hbar$, $\sqrt{L(L+1)}\hbar$, $\sqrt{J(J+1)}\hbar$. J 的可能值为

$$L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$$

例如 Ti^{3+} 离子, 基态谱项是 2D , 故 J 的可能值为

$$2 + \frac{1}{2} = \frac{5}{2} \quad \text{和} \quad 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

现在用符号 ${}^{2S+1}L_J$ 来标记谱项, 则 Ti^{3+} 离子的谱项应为 ${}^2D_{3/2}$ 和 ${}^2D_{5/2}$. 那么这两个谱项的能级是否相同呢? 我们说, 由于存在有“自旋-轨道偶合”相互作用, 这两个能级是不同的. 对于 d 壳层小于半充满的情形, 最低能态应是 J 具有最小值的能态, 所以 Ti^{3+} 的基态就应是 ${}^2D_{3/2}$. 反之, 如果 d 壳层大于半充满, 最低能态应是 J 具有最大值的能态. 例如 $3d^3$ 离子和 $3d^7$ 离子的基态均是 4F . 所以 J 的可能值是

$$J_{\text{最大}} = 3 + \frac{3}{2} = \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}$$

$$J_{\text{最小}} = 3 - \frac{3}{2} = \frac{3}{2}$$

由于 $3d^3$ 小于半充满, 故基态是 ${}^4F_{3/2}$, 而 $3d^7$ 大于半充满, 基态是 ${}^4F_{9/2}$.

表 5-1 $3d^n$ 离子的基态性质

d 电子 个 数	基 态 的			轨 道 简并度	谱 项	例 子
	S	L	J			
1	1/2	2	3/2	5	${}^2D_{3/2}$	Sc ²⁺ , Ti ³⁺ , VO ²⁺ , Cr ⁵⁺
2	1	3	2	7	3F_2	Ti ²⁺ , V ³⁺ , Cr ⁴⁺
3	3/2	3	3/2	7	${}^4F_{3/2}$	Ti ⁺ , V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺
4	2	2	0	5	5D_0	Cr ²⁺ , Mn ³⁺
5	5/2	0	5/2	1	${}^6S_{5/2}$	Cr ⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺
6	2	2	4	5	5D_4	Fe ²⁺
7	3/2	3	9/2	7	${}^4F_{9/2}$	Fe ⁺ , Co ²⁺ , Ni ³⁺
8	1	3	4	7	3F_4	Co ⁺ , Ni ²⁺ , Cu ³⁺
9	1/2	2	5/2	5	${}^2D_{5/2}$	Ni ⁺ , Cu ²⁺

表 5-1 列出了 $3d^n$ 离子的基态谱项。由表可知, $3d^n$ 离子的 L 只能有 0, 2, 3 三个值, 所以我们分别称这三类离子为 S 态离子, D 态离子, 和 F 态离子。

在第一章中已经讲过, 自由离子在磁场中的能量¹⁾为

$$W = W_0 + g'_J \beta M_J H \quad (5-1)$$

式中 W_0 为无磁场时离子的能量。 M_J 为 J 在 H 方向上的分量。 g'_J 即为 Landé g 因子

$$\left. \begin{aligned} g'_J &= 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{当 } J \neq 0) \\ g'_J &= L + 2 \quad (\text{当 } J = 0) \end{aligned} \right\} (5-2)$$

值得注意: 对于不同的 J , g'_J 是不同的。自由离子的 ESR 允许跃迁是 $\Delta M_J = 1$ 。但是, 今后我们感兴趣的并不是自由离子的情形, 而是离子处在凝聚相的情形。这时晶场对称性低于球对称性, Landé 公式就不再适用, 需要推导适合新的晶场对称性中所适用的 g 因子公式。

5-2 晶体电场中轨道简并度的解除

分子中存在许多不同类型的相互作用, 如果要同时考虑所有

1) 本章能级用 W 以示和 E_0 能级的 E 的区别。

这些相互作用，则能级理论分析的任务将是非常复杂的。因此我们的办法是按照相互作用能的强弱将这些相互作用排一个队，先根据最强的相互作用建立能级图(最强相互作用能可能占总能量的90%)。然后一步一步地引入较弱的相互作用进行能级的修正，分子中的相互作用能有下列一些项

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \hat{\mathcal{H}}_E + \hat{\mathcal{H}}_C + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} + \hat{\mathcal{H}}_{ss} \\ & + \hat{\mathcal{H}}_{SI} + \hat{\mathcal{H}}_{IH} + \hat{\mathcal{H}}_Q \end{aligned} \quad (5-3)$$

其中 $\hat{\mathcal{H}}_E$ 是原子中电子的动能和势能(约 10^5 厘米⁻¹) $\hat{\mathcal{H}}_C$ 是晶体场作用能, $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ 是电子的自旋-轨道相互作用能, $\beta (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H}$ 是电子轨道磁矩和自旋磁矩及外磁场的塞曼作用能, $\hat{\mathcal{H}}_{ss}$ 是电子自旋间的偶极-偶极相互作用能(约 $10^{-1} \sim 1$ 厘米⁻¹), $\hat{\mathcal{H}}_{SI}$ 是电子和磁性核间的超精细相互作用能(约 10^{-1} 厘米⁻¹), $\hat{\mathcal{H}}_{IH}$ 是磁性核和磁场的塞曼作用能(约 $10^{-4} - 10^{-2}$ 厘米⁻¹), $\hat{\mathcal{H}}_Q$ 是核四极矩和不均匀电场的相互作用(约 $10^{-4} - 10^{-2}$ 厘米⁻¹)。

这里 $\hat{\mathcal{H}}_E$ 就是我们用来建立能级图的最强作用能 (10^5 厘米⁻¹), 电子塞曼能是很小的, 至于 $\hat{\mathcal{H}}_{ss}$, $\hat{\mathcal{H}}_{SI}$, $\hat{\mathcal{H}}_{IH}$ 和 $\hat{\mathcal{H}}_Q$ 就更小了。

对于处在晶体场中的离子, 晶体电场作用能 $\hat{\mathcal{H}}_C$ 和自旋-轨道偶合作用能 $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ 的相对大小是极为重要的, 根据它们的相对大小, 可以把晶体场分为: (1) 弱场, (2) 中介场, (3) 强场三种¹⁾。

(1) 弱场 所谓弱场就是 $\hat{\mathcal{H}}_C < \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ 的情况。多数晶体中的稀土离子或铜系离子就属于弱场情形, 这是因为它们的 $4f$ 或 $5f$ 电子受到外壳层电子的屏蔽。因此晶体场的影响比较小, 而自旋-轨道偶合作用较强。这时 \mathbf{L} 和 \mathbf{S} 偶合成总角动量 \mathbf{J} 。对于固定的 J , 有 $2J+1$ 个 M_J 值。

1) 值得指出: 我们这里总是用“晶体场中的离子”这个术语, 而不用“晶体中离子”这个术语, 这是因为溶液中的过渡金属离子也和溶剂分子或负离子组成有序的“晶体般排列, 在周围配位基的晶体电场作用下, 这些金属离子的能级也会像晶体中的金属离子受到晶体场的作用一样出现能级分裂现象。这些并非通用名词。有的作者用(1) 稀土型, (2) 弱场型, (3) 强场型含义是完全一样的。

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

所以对于稀土或钢系离子, M_L 和 M_S 就不再是有意义的量子数. 在弱场情形中, 自旋-轨道偶合能的数量级约为 5000 厘米^{-1} , 而在晶体场中 M_J 态的分裂只有 100 厘米^{-1} . 晶体场的作用使这些状态分裂成一些二重简并态 $\pm M_J$, 即 $+M_J$ 状态和 $-M_J$ 状态的能量是相同的, 如果 J 是整数, 则还有一个非简并态 $M_J=0$. 正是由于晶体场比较弱. 所以处在晶体或溶液中的稀土离子的磁化率就和自由离子的磁化率相差无几. 稀土离子晶体场的对称性一般是三方对称, 而不是八面体、四面体对称性.

(2) 中介场 这时 $\hat{\mathcal{H}}_c > \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, $3d^n$ 离子就属于这种晶体场. 由于 d 电子在原子的外壳层, 因此和晶体场有强烈的相互作用, 而且有的 d 电子和晶体场的作用可以比另一些 d 电子和晶体场的作用强些, 其结果就产生 d 轨道的能级分裂.

可以先定性地看一下这种情况, 在 5-5 节将说明五个 $3d$ 轨道 (d_{x^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}), 在球对称场中, 它们是简并的. 但如果在六配位的八面体场中, 六个配位体是负离子, 那么由于 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{x^2} 的电子云正对着负离子, 排斥能就较大, 所以 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{x^2} 的能量就应高于 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 的能量, 能级就分裂为二、一个是二重简并的, 另一个是三重简并的. 需要指出, 这种能级分裂一般是很大的. 因此只有最低几个能级是“热占有”电子的. $3d^n$ 离子的晶体场分裂值通常是 10^4 厘米^{-1} , 而自旋-轨道相互作用一般是 $50-850 \text{ 厘米}^{-1}$. 因此晶体场中 $3d^n$ 离子的磁化率就截然不同于自由离子的磁化率. 因为电子只占据在最低的那几个能级. 下文会证明, 如果最低能级是轨道非简并的, 磁化率就完全是自旋角动量贡献的, 轨道角动量没有贡献.

(3) 强场 在强场中, $3d^n$ 离子和它的逆磁配位体之间存在共价结合, 这时, $\hat{\mathcal{H}}_c$ 不但是大于自旋-轨道偶合作用, 而且它比 $3d$ 电子间的静电相互作用还要强些. 因此, 即使是一级近似处理, 我们也不能只考虑中央离子中的 $3d$ 电子, 而必须把配位体中的电子也明确地反映在理论处理中, 需要指出的是: 在中介场或强场中

的离子, J 已不是好的量子数. 因此在谱项中, 我们不应当再加上 J 的下标. 这是因为, 当 $\hat{\mathcal{H}}_c > \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ 时, 对于给定的 L 和 S , 属于不同 J 的波函数可以彼此混合, 所以在这两种情况下, J 已不是有意义的量子数.

在这一章中, 只讲 $3d^n$ 离子的中介场情形. 对于弱场和强场的情形只能简略地提几句. 详细的计算就谈不到了.

现在我们要介绍两条重要定理.

定理 1 对于非简并的能态, 描写状态的波函数必须是实函数. 反之, 如果状态函数是复函数, 则此能态至少是二重简并的. 证明如下:

设 $\hat{\mathcal{H}}$ 的本征函数为复函数, 即 $\psi = f + ig$, 则

$$\hat{\mathcal{H}}(f + ig) = E(f + ig)$$

即

$$\hat{\mathcal{H}}f = Ef$$

$$\hat{\mathcal{H}}g = Eg$$

故

$$\hat{\mathcal{H}}(f - ig) = E(f - ig)$$

或

$$\hat{\mathcal{H}}\psi^* = E\psi^*$$

这就证明: 若 ψ 是 $\hat{\mathcal{H}}$ 的本征函数, 则 ψ 的共轭复函数也必是 $\hat{\mathcal{H}}$ 的本征函数, 状态至少是二重简并的. 反之, 如果状态是非简并的, 则本征函数必须是实函数.

定理 2 对于轨道非简并的状态, 轨道角动量和轨道磁矩都必须等于零. 或者说“轨道角动量完全受到猝灭”.

要证明这点, 只要看一下 \hat{L}_z 算符

$$\hat{L}_z = i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

这是一个纯虚算符, 由于 \hat{L}_z 是厄密算符. 所以它的本征值必须是实数或零. 由于 $|n\rangle$ 是轨道非简并的状态波函数, 它必须是实函数. 因此要使下式成立:

$$\hat{L}_z |n\rangle = M_l |n\rangle$$

M_l 又只能是纯虚数或零. 既然从 \hat{L}_z 的厄密性知道 M_l 不可能是虚数. 因此唯一的可能是 $M_l = 0$.

表 5-2 轨道角动量波函数的实数和复数形式

l	复数形式 ¹⁾	实数形式 ²⁾	八面体型群的表示 ³⁾
0 (s 轨道或 S 能态)		$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	A_1
	$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\phi} = 1, 1\rangle$	$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -1\rangle - 1, 1\rangle)$	T_1
	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = 1, 0\rangle$	$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi = \frac{i}{\sqrt{2}}(1, -1\rangle + 1, 1\rangle)$	
$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\phi} = 1, -1\rangle$	$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = 1, 0\rangle$		
1 (p 轨道或 P 能态)	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{2i\phi} = 2, 2\rangle$	$d_{xy} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2\theta \sin 2\phi = \frac{-i}{\sqrt{2}}(2, 2\rangle - 2, -2\rangle)$	T_2
	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi} = 2, 1\rangle$	$d_{xz} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \cos\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(2, -1\rangle - 2, 1\rangle)$	
	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2\theta - 1) = 2, 0\rangle$	$d_{yz} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \sin\phi = \frac{i}{\sqrt{2}}(2, -1\rangle + 2, 1\rangle)$	
	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi} = 2, -1\rangle$	$d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2\theta \cos 2\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(2, 2\rangle + 2, -2\rangle)$	
	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{-2i\phi} = 2, -2\rangle$	$d_{z^2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2\theta - 1) = 2, 0\rangle$	
2 (d 轨道或 D 能态)			E

表 5-2 (续)

l	复数形式 ¹⁾	实数形式 ²⁾	八面体群的表示 ³⁾
	$-\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{3i\phi} = 3, 3\rangle$	$f_{xyz} = \frac{-i}{\sqrt{2}}(3, 2\rangle - 3, -2\rangle)$	A_2
	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{2i\phi} = 3, 2\rangle$	$f_{x(y^2-z^2)} = \frac{1}{4}[\sqrt{5}(3, -1\rangle - 3, 1\rangle) - \sqrt{3}(3, 3\rangle - 3, -3\rangle)]$	
	$-\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{i\phi} = 3, 1\rangle$	$f_{y(z^2-x^2)} = \frac{-i}{4}[\sqrt{5}(3, -1\rangle + 3, 1\rangle) - \sqrt{3}(3, 3\rangle + 3, -3\rangle)]$	T_2
3 (f轨道或 F能态)	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) = 3, 0\rangle$	$f_{x(x^2-y^2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(3, 2\rangle + 3, -2\rangle)$	
	$\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{-i\phi} = 3, -1\rangle$	$f_{x(2x^2-3y^2-3z^2)} = \frac{1}{4}[\sqrt{3}(3, 1\rangle - 3, -1\rangle) + \sqrt{5}(3, -3\rangle - 3, 3\rangle)]$	
	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{-2i\phi} = 3, -2\rangle$	$f_{x(2y^2-3x^2-3z^2)} = \frac{-i}{4}[\sqrt{3}(3, 1\rangle + 3, -1\rangle) + \sqrt{5}(3, -3\rangle + 3, 3\rangle)]$	T_1
	$\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{-3i\phi} = 3, -3\rangle$	$f_{x(2x^2-3y^2-3z^2)} = 3, 0\rangle$	

1) 这些函数是 \hat{L}_z 的本征函数。

2) 这些函数具有符号下标所表征的对称性。

3) 符号 A, E, T 依序表示非简并态, 二重简并态和三重简并态, 下标表示对称性质^[100]。

我们知道：离子在球对称场中轨道角动量波函数一般总是采用 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同本征函数(即表 5-2 中第二列的复函数)但在晶体电场中, 由于能级分裂, 轨道简并度就被解除, 轨道角动量就受到猝灭。如果分裂后的能级还保留有某些轨道简并度, 轨道角动量就部分地被猝灭, 如果分裂后的能级是轨道非简并的, 则轨道角动量就完全被猝灭, 此时本征函数必须是实函数(表 5-2 中第三列)。

5-3 晶体场电势

计算离子在晶体场中的能级需要把晶体场电势明显地表达出来。在“晶体场理论”中, 配位体是当作负点电荷处理的。其它作用未明确地加以考虑。这些排列规整的负点电荷对中央磁离子产生晶体电场, 常见的规整排列如下:

电 荷 数	点电荷联成的多面体	对 称 性 名 称
4	四面体	四面体对称
6	八面体	八面体对称
8	立方体	八重对称(立方对称)

所有这些排列都是以立方体为基础的(四面体和八面体可看成立方体的内接多面体), 因此必须使用比立方体型更加明确的对称性名称。另一种少见的八重对称性是以十二面体为基础的, 如 $\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}$ 。

对于原点附近向径为 \mathbf{r} 的任意点, 由于在 \mathbf{R}_j 处的负点电荷 q_j 所产生的电势 V_j 为

$$V_j = \frac{q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \quad (5-4)$$

因此, 由所有的负点电荷产生的在 \mathbf{r} 处的电势为

$$V = \sum_j \frac{q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \quad (5-5)$$

我们的问题就是要求出磁离子的某一特定轨道中的未成对电子和这个电势的相互作用能。如果这些未成对电子在向径 \mathbf{r}_i 处的电

对于 $3d$ 电子只需展开到四次方项, 对于 $4f$ 电子就需要(5-8)式. 由于常数项对所有能级都具有相同的影响, 实际上就无需包括进去.

对于四方对称型离子, 即图 5-1 中畸变八面体构型, 它的六个负点电荷在 $x = \pm d, y = \pm d, z = \pm (d + \epsilon)$, 晶体场电势是

$$V_{\text{四方}} = A_t \left[(3z^2 - r^2) + \frac{1}{d^2} \left(\frac{35}{3} z^4 - 10r^2 z^2 + r^4 \right) \right] + B_o \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \quad (5-9)$$

式中 $A_t = -\frac{3q\epsilon}{d^4}$, $B_o = \frac{35q}{4d^5}$ (假设 $\epsilon \ll d$).

值得注意的是, (5-9)式中前两项就是四方畸变项, 后一项就是 $V_{\text{八面体}}$, 所以四方场电势实际就是八面体场电势加上四方畸变项.

5-4 晶体场算符

上文已讲到: 晶体场的作用就是使 d 电子的势能受到一些改变, 要具体计算它的影响, 需要计算矩阵元

$$\langle J, M_J | \hat{\mathcal{H}}_o | J, M_J \rangle$$

这里, J 和 M_J 是中央离子的总角动量及其分量, $\hat{\mathcal{H}}_o$ 包含的是一些势能算符 $V_{\text{八面体}}$ 或 $V_{\text{四方}}$.

直接计算这些矩阵元是可以做到的, 但是很麻烦. Stevens¹⁾[101] 给出了一条重要定理称为置换定理. 应用置换定理. 矩阵元的计算就容易得多. 它告诉我们, (5-8)和(5-9)式中的 x, y, z 函数可以置换成总角动量算符 $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$, 但在把 x, y, z 置换成 $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ 时要注意到算符的非对易性质. 这是因为对于一组具有相同本征值 J 的 \hat{J}^2, \hat{J}_z 共同本征函数 $|J, M_J\rangle$, Stevens 证明, 矩阵元 $\langle J, M_J | \hat{x} | J, M_J \rangle$ 和 $\langle J, M_J | \hat{J}_x | J, M_J \rangle$ 是互成比例的. 同理 $\langle J, M_J | \hat{y} | J, M_J \rangle$ 和 $\langle J, M_J | \hat{J}_y | J, M_J \rangle$, $\langle J, M_J | \hat{z} | J, M_J \rangle$ 和

1) K. W.H. Stevens., *Proc. Phys. Soc.*, A 65, 209 (1952).

$\langle J, M_J | \hat{J}_z | J, M_J \rangle$ 也都是互成比例的。

例如, (5-9) 式中的第二项可置换成

$$B_C \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \\ \rightsquigarrow \beta_C \left\{ \hat{J}_x^4 + \hat{J}_y^4 + \hat{J}_z^4 - \frac{1}{5} J(J+1) [3J(J+1) - 1] \right\} \quad (5-10)$$

在(5-10)式的变换中需要考虑包含在 r^4 中的所有可能排列。

$$r^4 = (x^2 + y^2 + z^2)(x^2 + y^2 + z^2) \\ = x^4 + y^4 + z^4 + 2(x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2) \quad (5-11)$$

而乘积 x^2z^2 的等效算子的求法是首先把它写成对称形式, 然后再进行置换, 原因就是 $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ 具有非对易性质。

$$x^2z^2 = \frac{1}{6} (x^2z^2 + z^2x^2 + xz^2x + zx^2z + xzxx + zxxz) \\ \rightsquigarrow \frac{1}{6} (\hat{J}_x^2\hat{J}_z^2 + \hat{J}_z^2\hat{J}_x^2 + \hat{J}_x\hat{J}_z^2\hat{J}_x + \hat{J}_z\hat{J}_x^2\hat{J}_z \\ + \hat{J}_x\hat{J}_z\hat{J}_x\hat{J}_z + \hat{J}_z\hat{J}_x\hat{J}_z\hat{J}_x) \quad (5-12)$$

在计算 $\hat{J}_x\hat{J}_z\hat{J}_x\hat{J}_z$ 时, 可采用对易关系式

$$\hat{J}_z\hat{J}_x - \hat{J}_x\hat{J}_z = i\hat{J}_y$$

则

$$\hat{J}_x\hat{J}_z\hat{J}_x\hat{J}_z = \hat{J}_x(i\hat{J}_y + \hat{J}_x\hat{J}_z)\hat{J}_z = i\hat{J}_x\hat{J}_y\hat{J}_z + \hat{J}_x^2\hat{J}_z^2 \quad (5-13)$$

同理, 乘积 $\hat{J}_x\hat{J}_z^2\hat{J}_x, \hat{J}_z\hat{J}_x^2\hat{J}_z$ 和 $\hat{J}_z\hat{J}_x\hat{J}_z\hat{J}_x$ 均可用对易关系变一下, 使得唯一的虚数项是 $i\hat{J}_x\hat{J}_y\hat{J}_z$, 最后结果是

$$x^2z^2 \rightsquigarrow \frac{1}{6} [3\hat{J}_x^2\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}_z^2\hat{J}_x^2 - 2\hat{J}_x^2 + 3\hat{J}_y^2 - 2\hat{J}_z^2] \quad (5-14)$$

y^2z^2 和 x^2y^2 的等效算符列于表 5-3 中, 将这些等效算符代入 (5-11) 式中, 即得

$$r^4 \rightsquigarrow J^2(J+1)^2 - \frac{1}{3} J(J+1) \quad (5-15)$$

这就证明了(5-10)式。

在计算矩阵元 $\langle J, M_J | \hat{\mathcal{H}}_C | J, M_J \rangle$ 时, 我们还常将(5-10)式中的算符 $\hat{J}_z^4 + \hat{J}_y^4$ 换成含有升算符 \hat{J}_+ 和降算符 \hat{J}_- 的等效算符。

表 5-3 等效算符

函 数	等 效 算 符
x^n, y^n, z^n	$(\hat{J}_x)^n, (\hat{J}_y)^n, (\hat{J}_z)^n$
r^2	$J(J+1)$
x^2z^2	$\frac{1}{6}[3\hat{J}_x^2\hat{J}_z^2+3\hat{J}_z^2\hat{J}_x^2-2\hat{J}_x^2+3\hat{J}_y^2-2\hat{J}_z^2]$
y^2z^2	$\frac{1}{6}[3\hat{J}_y^2\hat{J}_z^2+3\hat{J}_z^2\hat{J}_y^2+3\hat{J}_x^2-2\hat{J}_y^2-2\hat{J}_z^2]$
x^2y^2	$\frac{1}{6}[3\hat{J}_x^2\hat{J}_y^2+3\hat{J}_y^2\hat{J}_x^2-2J(J+1)+5\hat{J}_z^2]$
r^4	$\left[J^2(J+1)^2 - \frac{1}{3}J(J+1) \right]$
$35z^2 - 30r^2z^2 + 3r^4$	$\{35J_z^4 - [30J(J+1) - 25]J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2\}$

注意到

$$x^4 - 6x^2y^2 + y^4 = \frac{1}{2}[(x+iy)^4 + (x-iy)^4] \quad (5-16)$$

(5-16)式右边的等效算符是 $\frac{1}{2}(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4)$ 。对于左边只要加上 $6x^2y^2$ 的等效算符就行了。因此, (5-10)式的右边为

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{四面体}} = & \frac{\beta_0}{20} [35\hat{J}_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) \\ & + 3J^2(J+1)^2] + \frac{\beta_0}{8} (\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4) \end{aligned} \quad (5-17)$$

(5-9)式中的四方畸变项为

$$A_t(3z^2 - r^2) \rightsquigarrow \alpha_t [3\hat{J}_z^2 - J(J+1)] \quad (5-18)$$

(5-17)和(5-18)式适用于弱场情形。对于中介场的离子, (5-17)和(5-18)式应改成

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{四面体}} = & \frac{\beta_0}{20} [35\hat{L}_z^4 - 30L(L+1)\hat{L}_z^2 + 25L_z^2 - 6L(L+1) \\ & + 3L^2(L+1)^2] + \frac{\beta_0}{8} (\hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4) \end{aligned} \quad (5-19)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{四方}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{四面体}} + \alpha_t [3\hat{L}_z^2 - L(L+1)] \quad (5-20)$$

对于四面体场, 哈密顿算符的形式和(5-19)式一样, 只是 β_0

的符号和数值不同于 $\hat{\mathcal{H}}_{\text{八面体}}$ ，它的符号正好和 $\hat{\mathcal{H}}_{\text{八面体}}$ 相反

$$(\beta_0)_{\text{四面体}} = -\frac{4}{9}(\beta_0)_{\text{八面体}}$$

5-5 P 态、D 态、F 态离子中能态的晶体场分裂

首先考虑 P 态离子 ($L=1$) 在八面体场中的情形。采用表 5-2 中的复函数 $|1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$ 为基函数，可写出 $\hat{\mathcal{H}}_{\text{八面体}}$ 的矩阵表象，这里 \hat{L}_z^4 对 $\hat{\mathcal{H}}_{\text{八面体}}$ 没有贡献。因为对于 $L=1$, \hat{L}_z^4 是零矩阵，而

$$\hat{L}_z^4 = \hat{L}_z^2 = \begin{array}{c} \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \end{array} \begin{array}{ccc} |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \\ \left[\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right] \end{array} \quad (5-21)$$

把 \hat{L}_z^2 和 \hat{L}_z^4 代入 (5-19) 式，即得

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{八面体}} = \begin{array}{c} \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \end{array} \begin{array}{ccc} |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \\ \left[\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right] \end{array} \quad (5-22)$$

这就是说，八面体场不能解除 P 态离子的轨道简并度。

要计算四方畸变的影响，只要在 $\hat{\mathcal{H}}_{\text{八面体}}$ 上加上 $\alpha_t[3\hat{L}_z^2 - L(L+1)\hat{1}]$ 。此时矩阵为

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{四方}} = \begin{array}{c} \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \end{array} \begin{array}{ccc} |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \\ \left[\begin{array}{ccc} \alpha_t & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_t & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_t \end{array} \right] \end{array} \quad (5-23)$$

因此，如果 $\alpha_t > 0$ ， $|\pm 1\rangle$ 状态的能量就升高 α_t ，而 $|0\rangle$ 态的能量就降低 $2\alpha_t$ 。 $\alpha_t > 0$ 代表的是 z 轴方向上两个点电荷为伸长畸变的情形（即图 5-1， $\epsilon > 0$ 的情形）。反之，如 $\alpha_t < 0$ ，则为压缩畸变。

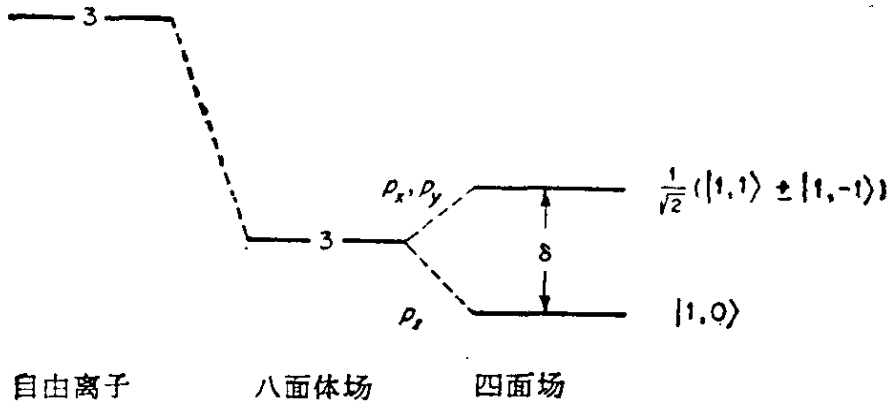


图 5-2 P 态离子在具有四方畸变的八面体场中能级分裂情形

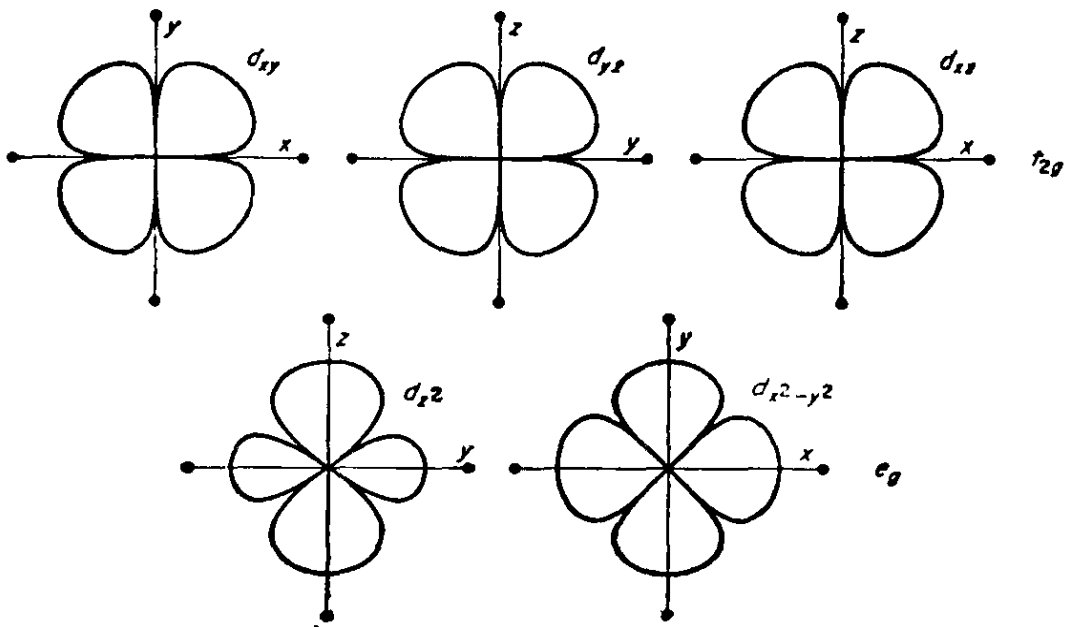


图 5-3 3d 轨道和负点电荷的相对位置

现在考虑 D 态离子，在球对称场中，它是五重简并的。在八面体或四面体场中，简并度就部分地被解除。图 5-3 表示各种 d 轨道的电子云分布相对于负点电荷的位置。从图 5-3 可知，上排三个轨道 (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) 离负点电荷较远，而下排 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道有一部分电子云直接指向负点电荷，所以能级分裂为二，一组是三重简并的，另一组是二重简并的。

要求出 D 态离子的 $\hat{\mathcal{H}}_{\text{八面体}}$ 矩阵表象，需要先求出 \hat{L}_z^4 , \hat{L}_z^2 , \hat{L}_x^4 , \hat{L}_x^2 的矩阵表象，其结果为

$$\hat{L}_+ = \begin{matrix} & |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\ \langle 2| & \left[\begin{array}{ccccc} 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] & & & & \end{matrix} \quad (5-24)$$

$$\mathcal{H}_{\text{八面体}} = \begin{matrix} & |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\ \langle 2| & \left[\begin{array}{ccccc} \frac{1}{10}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 \\ \frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta \end{array} \right] & & & & \end{matrix} \quad (5-25)$$

式中 $\Delta = 6\beta c^1$ 。解久期行列式 $|\hat{\mathcal{H}}_{\text{八面体}} - W\hat{1}| = 0$ ，即得 $\hat{\mathcal{H}}_{\text{八面体}}$ 的本征值和本征函数。

$$W(T_{2g}) = -\frac{2}{5}\Delta \quad (\text{三重简并})$$

$$|2, 1\rangle, |2, -1\rangle \frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 2\rangle - |2, -2\rangle) \quad (5-26)$$

$$W(E_g) = +\frac{3}{5}\Delta \quad (\text{二重简并})$$

$$|2, 0\rangle \frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 2\rangle + |2, -2\rangle)$$

图 5-4 中表示了 $3d^1$ 和 $3d^6$ 离子在八面体场中的 D 态能级分裂。对于 $3d^4$ 和 $3d^9$ 离子，我们可以把它看成是从半充满或全充满壳层中加上一个正空穴。因此只要将晶体场势函数改变一个符

1) 有的书中 Δ 用 $10Dq$ 表示。

号, 上述推导就完全适用, 所以, 关于正八面体型晶体场中 $3d^4$ 和 $3d^9$ 的能级图不必重新推导, 只要将图 5-4 中的能级次序颠倒一下就行了。

加上四方畸变项 $\alpha_t[3\hat{L}_z^2 - L(L+1)\hat{1}]$ 后, 轨道简并度会进一步解除, 哈密顿矩阵为

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{四方}} = \begin{matrix} & | +2 \rangle & | +1 \rangle & | 0 \rangle & | -1 \rangle & | -2 \rangle \\ \begin{matrix} \langle +2 | \\ \langle +1 | \\ \langle 0 | \\ \langle -1 | \\ \langle -2 | \end{matrix} & \left[\begin{array}{ccccc} \frac{1}{10}\Delta + 6\alpha_t & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3\alpha_t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta - 6\alpha_t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3\alpha_t & 0 \\ \frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta + 6\alpha_t \end{array} \right] \end{matrix} \quad (5-27)$$

解它的久期方程, 即得能级和波函数为

$$\begin{aligned} W_1 &= +\frac{3}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta & \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 2\rangle + |2, -2\rangle) \\ W_2 &= +\frac{3}{5}\Delta - \frac{2}{3}\delta & \psi_2 &= |2, 0\rangle \\ W_3 &= -\frac{2}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta & \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 2\rangle - |2, -2\rangle) \\ W_4 = W_5 &= -\frac{2}{5}\Delta - \frac{\delta}{3} \text{ (二重简并)} & \begin{cases} \psi_4 = |2, 1\rangle \\ \psi_5 = |2, -1\rangle \end{cases} & \end{aligned} \quad (5-28)$$

式中 $\delta = 9\alpha_t$ 就是图 5-4 中四方场的能级分裂。

如果 α_t 是负值, 它相当于沿 z 轴有压缩畸变, 这时 W_3 是最低能级。所以在这情形中, 最低能级就是轨道非简并态。分裂后的四个能级中, 只有 W_4 仍保持轨道二重简并度。

下面再看一下离子在四面体场中的情形, 如图 5-5 所示, 将一

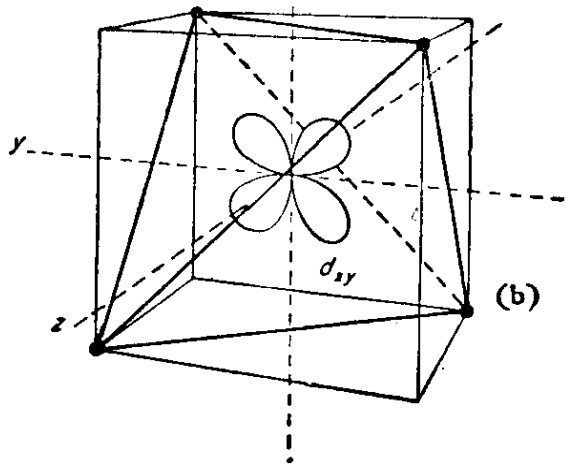
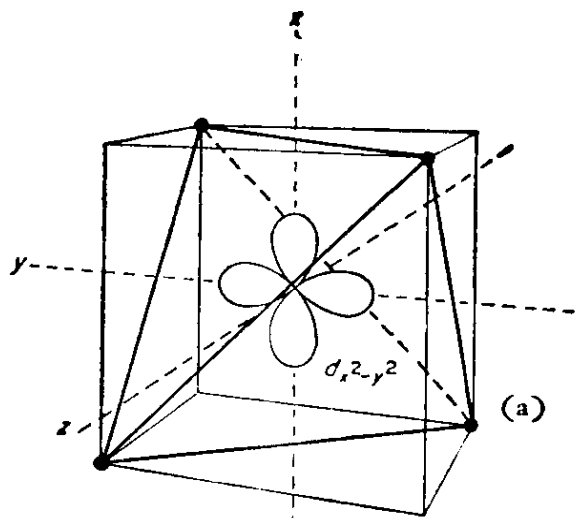
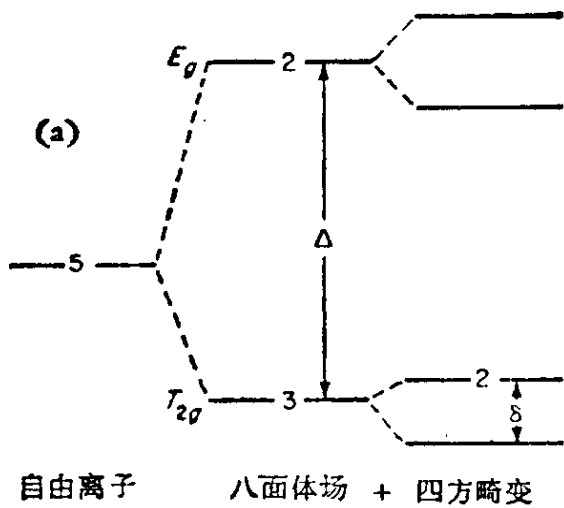


图 5-5

自由离子 四面体场 + 四方畸变

图 5-4 D 态能级在晶体场中的分裂
对于 $3d^1$ 或 $3d^6$ 离子, (a) 八面体场 (b) 四面体场。对于 $3d^4$ 和 $3d^9$ 离子, (a) 四面体场, (b) 八面体场

- (a) 四面体中的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道。 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道的瓣都指向四面体棱的中点和负电荷较远
- (b) 四面体中的 d_{xy} 轨道。 它的瓣指向四面体顶角和负点电荷较近(四面体内接于立方体中)

个立方体中非邻顶点联接起来就构成正四面体, 四面体顶点各占一个负点电荷。因此, 直观的可看出, 对于 $3d^1$ 和 $3d^6$ 离子, $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道应处在低能级, 因为它们的瓣不直接指向负点电荷。而对 $3d^4$ 和 $3d^9$ 离子 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 应处在低能级。其情形正好和八面体场相反。所以, 就同一种 $3d^n$ 离子来说, 四面体场中的能级次序正好和八面体场中的次序相反。

在四面体场中 β_0 和 Δ 的符号是相反的。

现在我们讨论 F 态离子。它的 $\mathcal{H}_{\text{八面体}}$ 为

$$\mathcal{H}_{\text{八面体}} = \begin{matrix} & |3\rangle & |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle & |-3\rangle \\ \begin{matrix} \langle 3| \\ \langle 2| \\ \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \\ \langle -2| \\ \langle -3| \end{matrix} & \left[\begin{array}{ccccccc} \frac{3}{10}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{15}}{10}\Delta & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{7}{10}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{15}}{10}\Delta \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{15}}{10}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{10}\Delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{15}}{10}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{10}\Delta \end{array} \right] \end{matrix} \quad (5-29)$$

式中 $\Delta = 30\beta_{\sigma}$ 。要解这个矩阵的久期行列式，可以先将基函数的位置重新排列一下。这样，最后的久期行列式具有裂块矩阵形式

$$\begin{matrix} & |3\rangle & |-1\rangle & |2\rangle & |-2\rangle & |0\rangle & |1\rangle & |-3\rangle \\ \begin{matrix} \langle 3| \\ \langle -1| \\ \langle 2| \\ \langle -2| \\ \langle 0| \\ \langle 1| \\ \langle -3| \end{matrix} & \left[\begin{array}{ccccccc} \frac{3\Delta}{10} - W & \frac{\sqrt{15}\Delta}{10} & & & & & & \\ \frac{\sqrt{15}\Delta}{10} & \frac{\Delta}{10} - W & & & & & & \\ & & -\frac{7\Delta}{10} - W & \frac{\Delta}{2} & & & & \\ & & \frac{\Delta}{2} & -\frac{7\Delta}{10} - W & & & & \\ & & & & \frac{3\Delta}{5} - W & & & \\ & & & & & \frac{\Delta}{10} - W & \frac{\sqrt{15}\Delta}{10} & \\ & & & & & \frac{\sqrt{15}\Delta}{10} & \frac{3\Delta}{10} - W & \end{array} \right] = 0 \end{matrix} \quad (5-30)$$

这里有三个 2×2 子行列式，因此很容易解出能级和波函数为

$$\begin{aligned}
 W(T_{1g}) &= \frac{3}{5} \Delta & \left\{ \begin{aligned} \psi_7 &= \sqrt{\frac{5}{8}} |3, 3\rangle + \sqrt{\frac{3}{8}} |3, -1\rangle = |t'_{-1}\rangle \\ \psi_6 &= \sqrt{\frac{3}{8}} |3, 1\rangle + \sqrt{\frac{5}{8}} |3, -3\rangle = |t'_{+1}\rangle \\ \psi_5 &= |3, 0\rangle = |t'_0\rangle \end{aligned} \right. \\
 & \text{(三重简并)} \\
 W(T_{2g}) &= -\frac{1}{5} \Delta & \left\{ \begin{aligned} \psi_4 &= \sqrt{\frac{5}{8}} |3, -1\rangle - \sqrt{\frac{3}{8}} |3, 3\rangle = |t''_{+1}\rangle \\ \psi_3 &= \sqrt{\frac{5}{8}} |3, 1\rangle - \sqrt{\frac{3}{8}} |3, -3\rangle = |t''_{-1}\rangle \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|3, 2\rangle + |3, -2\rangle) = |t''_0\rangle \end{aligned} \right. \\
 & \text{(三重简并)} \\
 W(A_{2g}) &= -\frac{6}{5} \Delta & \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|3, 2\rangle - |3, -2\rangle) = |a\rangle
 \end{aligned} \tag{5-31}$$

对于 $3d^2$ 或 $3d^7$ 离子在八面体场中, $W(T_{1g})$ 是最低能级, 而对于 $3d^3$ 或 $3d^8$ 离子, $W(A_{2g})$ 是最低能级. 这时基态就是轨道非简并态. Cr^{3+} 和 Ni^{2+} 就属这种情形.

和 D 态离子一样, 在四面体场中能级次序要颠倒过来.

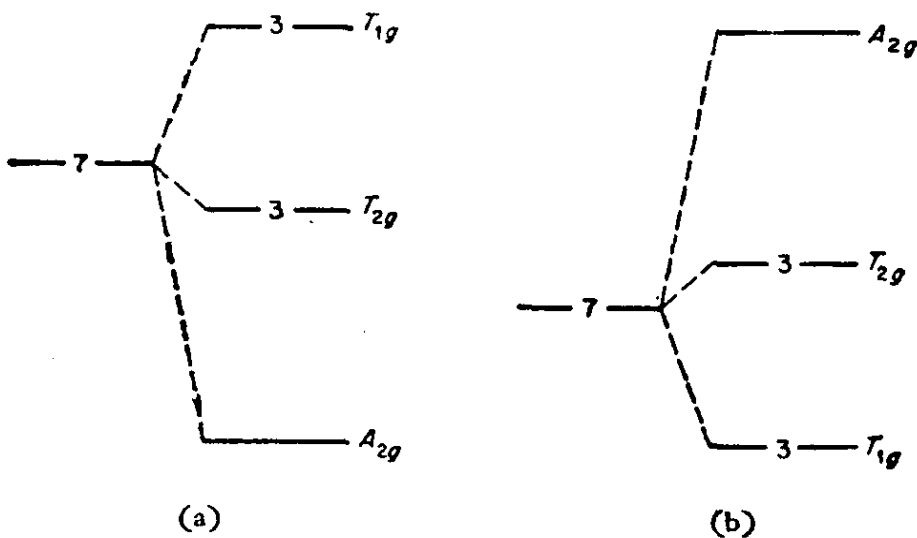


图 5-6 F 态离子在晶体场中的能级分裂

(a) $3d^3$ 或 $3d^8$ 离子在八面体场中

(b) $3d^2$ 或 $3d^7$ 离子在八面体场中, 在四面体场中, $3d^3$ 或 $3d^8$ 离子的分裂是把(a)图颠倒一下, 对于 $3d^2$ 或 $3d^7$ 离子是把(b)图颠倒一下

表 5-4 铁族离子在各种类型晶体场中的基态、量子数和简并度¹⁾

组	态	d^1 2D	d^2 3F	d^3 4F	d^4 5D	d^5 6S	d^6 5D	d^7 4F	d^8 3F	d^9 2D
举	例	Sc^{2+} Ti^{3+} VO^{2+} Cr^{5+}	Ti^{2+} V^{3+} Cr^{4+}	Ti^{1+} V^{2+} Cr^{3+} Mn^{4+}	Cr^{2+} Mn^{3+}	Cr^{1+} Mn^{2+} Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{+} Co^{2+} Ni^{3+}	Co^{+} Ni^{2+}	Ni^{1+} Cu^{2+}
S	L	1/2 2	1 3 2	3/2 3 3/2	2 2 0	5/2 0 5/2	2 2 4 -103 (Fe^{2+})	3/2 3 9/2 -178 (Co^{3+})	1 3 4 -325 (Ni^{2+})	1/2 2 5/2 -829 (Cu^{2+})
J(自由离子) λ (厘米 ⁻¹) (自由离子) ²⁾		3/2 154(Ti^{3+}) 248(V^{4+})	104(V^{3+})	56(V^{2+}) 91(Cr^{3+})	58(Cr^{2+}) 88(Mn^{3+})					
在各种对称类型晶体场中 的轨道简并度	自由离子 ⁴⁾	5	7	7	5	1	5	7	7	5
四面体型		2, 3 ³⁾	1, 2, 3 ³⁾	1 ³⁾ , 2, 3	2 ³⁾ , 3	1	2, 3 ³⁾	1, 2, 3 ³⁾	1 ³⁾ , 2, 3	2 ³⁾ , 3
三方型		1, 2, 2	3, 1, 2, 2	3, 1, 2, 2	1, 2, 2	1	1, 2, 2	3, 1, 2, 2	3, 1, 2, 2	1, 2, 2
四方型		3, 1, 2	3, 1, 2, 2	3, 1, 2, 2	3, 1, 2	1	3, 1, 2	3, 1, 2, 2	3, 1, 2, 2	3, 1, 2
斜方型		5, 1	7, 1	7, 1	5, 1	1	5, 1	7, 1	7, 1	5, 1
在各种对称类型晶体场中单 个轨道能级的自旋简并度	自由离子	2	3	4	5	6	5	4	3	2
四面体型		2	3	4	2, 3	2, 4	2, 3	4	3	2
三方型		2	1, 2	2, 2	1, 2, 2	3, 2	1, 2, 2	2, 2	1, 2	2
四方型		2	1, 2	2, 2	3, 1, 2	3, 2	3, 1, 2	2, 2	1, 2	2
斜方型		2	3, 1	2, 2	5, 1	3, 2	5, 1	2, 2	3, 1, 3, 1	2

1) a·b 意为有 a 组 b 重简并态。

2) 某些作者不用 λ 而用 Griffith 自旋-轨道耦合参数 ζ , 对于一个 d 电子 $\lambda = \zeta$, 但是对于多一个 d 电子的情况, $\lambda = \pm \zeta/2S$. 正号用在小于半充满壳层的离子, 负号用于大于半充满壳层的离子。

3) 较低或最低能态。

4) 在四面体对称性的情况下, 能级次序要颠倒过来。

对于 S 态离子(例如 Mn^{2+}), 它本来没有轨道简并度, 因此不存在解除轨道简并度的问题, 但是晶体场可能引起自旋简并度的部分解除(参看 5-8 节).

表 5-4 列出了在各种晶体场对称性中, 轨道简并度和自旋简并度数据. 表中符号 * 表示在八面体场中最低能级的轨道简并度. 在三方、四方或斜方场中, 最低能态的轨道简并度将会进一步被解除.

5-6 自旋-轨道偶合和自旋哈密顿

上文已讲过, 自由电子只具有内禀自旋角动量, 故

$$g = g_e = 2.002319$$

在原子或分子中, 电子还具有轨道角动量、轨道磁矩和自旋磁矩向量相加成总磁矩. 对于自由原子, g 值应当用 Landé 公式计算之. 然而, 对于自由基和轨道非简并的基态离子来说, 由于轨道角动量已经完全被猝灭, 因此它们的 g 值也应当等于 g_e . 但是实验指出: 虽然这些分子的 g 值是接近 g_e 值的, 但对 g_e 还是有一定的偏离. 原因是“纯自旋”的基态和某些激发态之间存在着组态相互作用, 因此激发态中的少量轨道角动量成分就会通过自旋-轨道偶合作用掺和到基态中, 使基态重新“再生”出少量轨道角动量成分. 这样, 得到的等效 g 因子就不再是 g_e , 而是对 g_e 有一定的偏离. 这种组态相互作用的强弱反比于基态和激发态间的能量间隔, 能量间隔愈大, 作用就愈小, 等效 g 值就愈接近 g_e . 下面我们就详细地讨论之.

在考虑自旋-轨道偶合作用后, 体系的哈密顿算符为

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{H}}_{\text{磁}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{自旋轨道}} \\ &= \beta H \cdot (\hat{L} + g_e \hat{S}) + \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} \end{aligned} \quad (5-32)$$

这里 $\hat{\mathcal{H}}_{\text{自旋轨道}} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$ 就是自旋-轨道偶合项.

现在假设基态是轨道非简并的, 波函数是 $|G, M_S\rangle$, 则一级近

似的能量就是对角线矩阵元¹⁾。

$$W_G^{(1)} = \langle G, M_S | g_e \beta H \hat{S}_z | G, M_S \rangle + \langle G, M_S | (\beta H_z + \lambda \hat{S}_z) L_z | G, M_S \rangle \quad (5-33)$$

(5-33)式中第一项即是“纯自旋”的电子塞曼能级,第二项为

$$\langle M_S | (\beta H_z + \lambda \hat{S}_z) | M_S \rangle \langle G | \hat{L}_z | G \rangle$$

在5-2节中已证明,对于轨道非简并的状态, $\langle G | \hat{L}_z | G \rangle = 0$, 因此

$$W_G^{(1)} = \langle G, M_S | g_e \beta H \hat{S}_z | G, M_S \rangle = g_e \beta H M_S \quad (5-34)$$

现考虑二级近似,按照微扰理论

$$(\hat{\mathcal{H}})_{M_S, M'_S} = - \sum'_n \frac{|\langle G, M_S | (\beta H + \lambda \hat{S}) \cdot \hat{L} + g_e \beta H \cdot \hat{S} | n, M'_S \rangle|^2}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}} \quad (5-35)$$

式中求和号上加“'”表示对除基态外的所有其它态求和。注意到,由于 $\langle G | n \rangle = 0$, 则

$$\langle G, M_S | g_e \beta H \cdot \hat{S} | n, M'_S \rangle = g_e \beta H M'_S \delta_{M_S, M'_S} \langle G | n \rangle = 0$$

因此

$$(\hat{\mathcal{H}})_{M_S, M'_S} = - \sum'_n [\langle M_S | (\beta H + \lambda \hat{S}) | M'_S \rangle \cdot \langle G | \hat{L} | n \rangle] \times [\langle n | \hat{L} | G \rangle \cdot \langle M'_S | \beta H + \lambda \hat{S} | M_S \rangle] (W_n^{(0)} - W_G^{(0)})^{-1} \quad (5-36)$$

现在定义张量 Λ

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \Lambda_{xx} & \Lambda_{xy} & \Lambda_{xz} \\ \Lambda_{xy} & \Lambda_{yy} & \Lambda_{yz} \\ \Lambda_{xz} & \Lambda_{yz} & \Lambda_{zz} \end{bmatrix} = - \sum'_n \frac{\langle G | \hat{L} | n \rangle \langle n | \hat{L} | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}} \quad (5-37)$$

这里两个向量矩阵元是以“外积”形式相乘的,所以外积 Λ 是个二级张量。其第 ij 元素为

$$\Lambda_{ij} = - \sum'_n \frac{\langle G | L_i | n \rangle \langle n | L_j | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}} \quad (5-38)$$

(5-38)中 i, j 下标可以是 x, y, z 中的一个。将(5-37)式代入

1) 这里 $|G, M_S\rangle$, 具体写出来就是 $|LM_L, SM_S\rangle$, 因此

$$\langle LM_L, SM_S | \hat{L}_x | LM_L, SM_S \rangle, \langle LM_L, SM_S | \hat{L}_y | LM_L, SM_S \rangle$$

$$\langle LM_L, SM_S | \hat{S}_x | LM_L, SM_S \rangle, \langle LM_L, SM_S | \hat{S}_y | LM_L, SM_S \rangle$$

都应等于零。

(5-36)式, 即得

$$(\hat{\mathcal{H}})_{M_S, M'_S} = \langle M_S | \beta^2 \mathbf{H} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{H} + 2\lambda \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \lambda^2 \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{S}} | M'_S \rangle \quad (5-39)$$

(5-39)式中第一项代表的是和温度无关的顺磁项. 它是固定的常量, 所以下文不再考虑这一项. 而矩阵元中第二项和第三项只包含自旋算符, 把它们和 $g_e \beta \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ 合并在一起就得到所谓“自旋哈密顿”算符 $\hat{\mathcal{H}}_s$. 即

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_s &= \beta \mathbf{H} \cdot (g_e \mathbf{l} + 2\lambda \mathbf{A}) \cdot \hat{\mathbf{S}} + \lambda^2 \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{S}} \\ &= \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}} \end{aligned} \quad (5-40)$$

式中

$$\mathbf{g} = g_e \mathbf{l} + 2\lambda \mathbf{A} \quad (5-41)$$

$$\mathbf{D} = \lambda^2 \mathbf{A} \quad (5-42)$$

应当指出: 这里 $\hat{\mathbf{S}}$ 算符是代表基态的等效自旋算符. 它不一定代表真实的自旋. 如果体系只有自旋角动量, \mathbf{g} 就应当是各向同性的, 并等于 2.002319. \mathbf{g} 之所以是个张量, 并对 g_e 值有偏离完全是 \mathbf{A} 张量引起的. 因为 \mathbf{A} 牵涉到激发态的轨道角动量. 从(5-41)式可知, 只要我们求出 \mathbf{A} 就可算出 \mathbf{g} . 为此先举一简单例子说明之.

设有 P 态离子处在四方场中, 图 5-2 表明, 它的最低能态是 $|1, 0\rangle$, 对于简并的激发态, 可以直接用复函数 $|1, 1\rangle, |1, -1\rangle$. 由于这三个函数的 L 都等于 1, 所以可简写成 $|0\rangle, |1\rangle, |-1\rangle$.

由于四方对称轴 Z 一定是主轴, 另两个垂直于 Z 的轴 X 和 Y 是等价的. 在这个主轴标系中,

$$\begin{aligned} A_{zz} &= - \left\{ \frac{\langle 0 | \hat{L}_z | 1 \rangle \langle 1 | \hat{L}_z | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{L}_z | -1 \rangle \langle -1 | \hat{L}_z | 0 \rangle}{\delta} \right\} = 0 \\ A_{xx} &= - \left\{ \frac{\langle 0 | \hat{L}_x | 1 \rangle \langle 1 | \hat{L}_x | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{L}_x | -1 \rangle \langle -1 | \hat{L}_x | 0 \rangle}{\delta} \right\} \\ &= - \left\{ \frac{\langle 0 | \frac{1}{2} \hat{L}_- | 1 \rangle \langle 1 | \frac{1}{2} \hat{L}_+ | 0 \rangle + \langle 0 | \frac{1}{2} \hat{L}_+ | -1 \rangle \langle -1 | \frac{1}{2} \hat{L}_- | 0 \rangle}{\delta} \right\} \\ &= - \frac{1}{\delta} \end{aligned} \quad (5-43)$$

同理, 可得

$$\Delta_{YY} = -\frac{1}{\delta}$$

因此

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= g_{zz} = g_0 + 2\lambda\Delta_{zz} = g_0 \\ g_{\perp} &= g_{xx} = g_{yy} = g_0 + 2\lambda\Delta_{xx} = g_0 - \frac{2\lambda}{\delta} \end{aligned} \quad (5-44)$$

P 态离子在四方场中的一个实例是 MgO 晶体中的 V_1 点缺陷中心(阳离子空位旁的 O^- 离子). 观察到的 $g_{\parallel} = 2.00327$, 很接近 g_0 . $g_{\perp} = 2.03859$. 这里由于氧上正空穴的 λ 是负的, 故 $g_{\perp} > g_{\parallel}$.

上面我们介绍了一种计算 g 张量的简便办法, 对于基态为轨道非简并的情形, 这个方法是很好的, 但是上述结果也可以用另一种完全等价的但比较麻烦的办法推导之. 这种方法对自旋哈密顿算符的意义, 以及通过自旋-轨道偶合作用将激发态掺和到基态的情形可以看得更清楚一些¹⁾, 在具体计算时还是上法方便.

由于自旋-轨道偶合的微扰作用, 激发态就会掺和到基态波函数中去, 因此 $|G, \frac{1}{2}\rangle$ 就变成另一函数. 标记作 $|+\rangle$. 按照微扰理论,

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle - \sum'_n \sum_{M'_S} \frac{\langle n M'_S | \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} | G, \frac{1}{2} \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}} |n, M'_S\rangle \\ &= \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle - \frac{\lambda}{2} \sum'_n \frac{\langle n | \hat{L}_z | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}} \left| n, \frac{1}{2} \right\rangle \\ &\quad - \frac{\lambda}{2} \sum'_n \frac{\langle n | \hat{L}^+ | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}} \left| n, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (5-45)$$

同理

$$\begin{aligned} |-\rangle &= \left| G, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{\lambda}{2} \sum'_n \frac{\langle n | \hat{L}_z | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}} \left| n, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ &\quad - \frac{\lambda}{2} \sum'_n \frac{\langle n | \hat{L}^- | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}} \left| n, \frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned}$$

1) 正因为如此, 有的书如 Carrington 和 McLachlan 采用这种方法^[3]. 在此节, 我们对真正自旋算符 S 上不加“ \wedge ”号, 对等效自旋算符上加“ \wedge ”号以示区别.

显然, 函数 $|+\rangle, |-\rangle$ 不再是真正自旋 S_z 的本征函数. 为此, 我们定义一种“假设的”等效自旋算符 \hat{S} , 使 \hat{S}_z 的本征函数正好是 $|+\rangle, |-\rangle$, 并且运算规则和真正自旋算符 S 对 $|\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{1}{2}\rangle$ 的作用一样, 即

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_z |+\rangle &= \frac{1}{2} |+\rangle & S_z |\frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{2} |\frac{1}{2}\rangle \\ \hat{S}_z |-\rangle &= -\frac{1}{2} |-\rangle & S_z |-\frac{1}{2}\rangle &= -\frac{1}{2} |-\frac{1}{2}\rangle \\ \hat{S}_x |+\rangle &= \frac{1}{2} |-\rangle & S_x |\frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{2} |-\frac{1}{2}\rangle \\ \hat{S}_x |-\rangle &= \frac{1}{2} |+\rangle & S_x |-\frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{2} |\frac{1}{2}\rangle \\ \hat{S}_y |+\rangle &= \frac{i}{2} |-\rangle & S_y |\frac{1}{2}\rangle &= \frac{i}{2} |-\frac{1}{2}\rangle \\ \hat{S}_y |-\rangle &= -\frac{i}{2} |+\rangle & S_y |-\frac{1}{2}\rangle &= -\frac{i}{2} |\frac{1}{2}\rangle \end{aligned} \right\} \quad (5-46)$$

利用等效自旋算符 \hat{S} , 自旋哈密顿为

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \beta H (g_{zx} \hat{S}_x + g_{zy} \hat{S}_y + g_{zz} \hat{S}_z) \quad (5-47)$$

它在以 $|+\rangle, |-\rangle$ 为基的矩阵表象是

$$\begin{array}{cc} & |+\rangle & |-\rangle \\ \langle + | & \left[\begin{array}{cc} \frac{1}{2} \beta H g_{zz} & \frac{1}{2} \beta H (g_{zx} - i g_{zy}) \\ \frac{1}{2} \beta H (g_{zx} + i g_{zy}) & -\frac{1}{2} \beta H g_{zz} \end{array} \right] & \\ \langle - | & & \end{array} \quad (5-48)$$

另一方面, 真正哈密顿在 $|+\rangle, |-\rangle$ 基中的矩阵表象为

$$\beta H \left[\begin{array}{cc} \langle + | L_z + g_e S_z | + \rangle & \langle + | L_z + g_e S_z | - \rangle \\ \langle - | L_z + g_e S_z | + \rangle & \langle - | L_z + g_e S_z | - \rangle \end{array} \right] \quad (5-49)$$

因此

$$\left. \begin{aligned} g_{zz} &= 2 \langle + | L_z + g_e S_z | + \rangle \\ g_{zz} &= \langle + | L_z + g_e S_z | - \rangle + \langle - | L_z + g_e S_z | + \rangle \\ g_{zy} &= i \{ \langle + | L_z + g_e S_z | - \rangle - \langle - | L_z + g_e S_z | + \rangle \} \end{aligned} \right\} \quad (5-50)$$

将(5-50)式展开到 λ 一次方项, 即得

$$g_{zz} = g_e - 2\lambda \sum_n' \frac{\langle G | L_z | n \rangle \langle n | L_z | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}} = g_e + 2\lambda A_{zz} \quad (5-51)$$

这就是(5-41)式。同理可得

$$g_{ij} = g_e S_{ij} - 2\lambda \sum_n' \frac{\langle G | L_i | n \rangle \langle n | L_j | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}} \quad (5-52)$$

这就证明了两种方法是完全等价的。

(5-40)式中第二项 $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ 只在 $S \geq 1$ 的体系中有贡献, 这个项在形式上和三态分子的 $\hat{\mathcal{H}}_{ss} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ 完全相同。但 $\hat{\mathcal{H}}_{ss}$ 是电子自旋间的偶极-偶极相互作用贡献的, 这里主要是自旋-轨道偶合作用贡献的, 二者机理不同。当然实验上不可能将这两种贡献完全分开。

$\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ 项也可写成另一形式

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}} &= D_{xx} \hat{S}_x^2 + D_{yy} \hat{S}_y^2 + D_{zz} \hat{S}_z^2 \\ &= D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \\ &\quad + \frac{1}{3} (D_{xx} + D_{yy} + D_{zz}) S(S+1) \end{aligned} \quad (5-53)$$

式中

$$\begin{aligned} D &= D_{zz} - \frac{D_{xx} + D_{yy}}{2} \\ E &= \frac{D_{xx} - D_{yy}}{2} \end{aligned} \quad (5-54)$$

(5-53)式中最后一项 $\frac{1}{3} (D_{xx} + D_{yy} + D_{zz}) S(S+1)$ 是个常数项, 它将基态的所有组分都位移一个相同的值, 因而通常不包含在自旋哈密顿中。注意到 $D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = T_r(\mathbf{D})$, 故对纯自旋-自旋偶极作用, 此值为零。

(5-40)式所表示的自旋哈密顿是不完备的, 对于体系内有磁性核的情况, 还应加上超精细相互作用项和核的塞曼项。因此

$$\hat{\mathcal{H}}_s = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}} - g_n \beta_n \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (5-55)$$

(5-55)式的自旋哈密顿只适用于 $S=1$ 的体系。对于 $S>1$ 的体系, 情况将更复杂^[102]。例如对于 $3d^7$ 离子, $S = \frac{3}{2}$, 要加上 $\hat{\mathbf{S}}^3 \cdot \mathbf{H}$

项。如果有磁性核，还要加 $\hat{S}^3 \cdot \hat{I}$ 项。对于八面体或四面体对称，附加项具有下一形式

$$u\beta \left[H_x \hat{S}_x^3 + H_y \hat{S}_y^3 + H_z \hat{S}_z^3 - \frac{1}{5} \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}} (3S^2 - 1) \right] \\ + U \left[I_x \hat{S}_x^3 + I_y \hat{S}_y^3 + I_z \hat{S}_z^3 - \frac{1}{5} \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}} (3S^2 - 1) \right] \quad (5-56)$$

对于 $S \geq 2$ ，要加上含有 \hat{S}^4 的项，这些就不能多谈了。

5-7 具有轨道非简并基态的 D 态和 F 态离子

本章下面内容分成两大部分：本节讲基态为轨道非简并的情况。5-9 讲轨道简并的情况。

表 5-5 中列出了具有轨道非简并基态的一些离子。表中低自旋和高自旋依次表示形成最小和最大总自旋的电子分布方式。图 5-7 表示了 $3d^5$ 离子的高自旋和低自旋分布。当晶体场分裂值较小时，按照 Hund 规则，具有最大自旋多重度的状态 ($S = \frac{5}{2}$) 应当是能量最低的，而当晶体场分裂值大时，电子只能处在 T_{2g} 的轨道中，因此按照 Pauli 原理和 Hund 规则， S 只能等于 $\frac{1}{2}$ 。

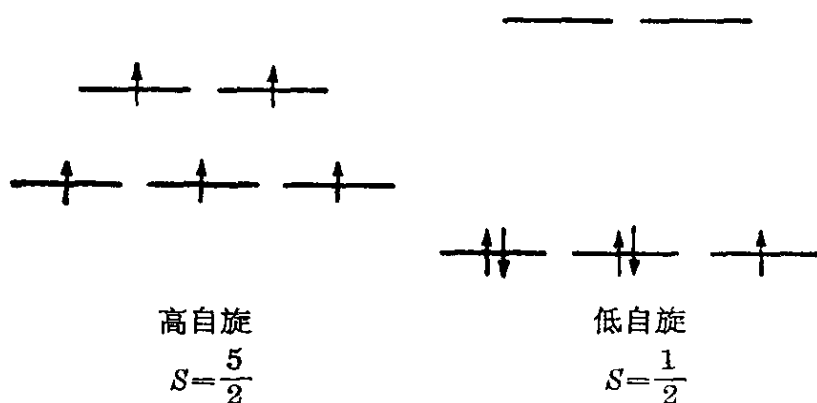


图 5-7 在高自旋和低自旋两种情况下 $3d^5$ 离子的不同组态

在晶体场理论中，一个重要的问题是要知道自由离子每一个状态的能量是如何随晶体场大小改变的？一般地说，对于不同的状态，能量的改变是不同的，而且它和晶体场的大小并不是线性关

表 5-5 具有轨道非简并基态的离子

节次	离子	晶体场对称类型	符 号
5-7a	<i>D</i> 态离子		
	$3d^1$	四面体型+四方畸变	$3d^1$ (四面体型+四方型)
	$3d^7$ (低自旋)	八面体型+四方畸变	$3d^7$ (低自旋)(八面体型+四方型)
5-7b	$3d^9$	八面体型+四方畸变	$3d^9$ (八面体型+四方型)
	<i>F</i> 态离子		
	$3d^8$	八面体型	$3d^8$ (八面体型)
	$3d^2$	四面体型	$3d^2$ (四面体型)
	$3d^8$	八面体型+四方畸变	$3d^8$ (八面体型+四方型)
	$3d^2$	四面体型+四方畸变	$3d^2$ (四面体型+四方型)
	$3d^3$	八面体型	$3d^3$ (八面体型)
	$3d^7$ (高自旋)	四面体型	$3d^7$ (高自旋)(四面体型)
	$3d^3$	八面体型+四方畸变	$3d^3$ (八面体型+四方型)
5-8	<i>S</i> 态离子		
	$3d^5$	八面体型	$3d^5$ (八面体型)

系。我们在上面的讨论中，自由离子的激发态一直是忽略不计的。但事实上，在晶体场中某些激发态能级可以很靠近基态。因此它们也会对 g 值或零场分裂值 D , E 作出一定贡献。对于某些 d^n 情形 (d^4 , d^5 , d^6 , d^7)，随着晶体场的增强，有些激发态的能量降低会比基态快得多，因此超过一定临界值后，它就会产生一个新的基态。图 5-8(a) 就表示了 d^4 离子的情况。

由于我们感兴趣的通常只是激发态和基态间的能量间隔，所以通常我们将能级图表示成另一种方式，在新图中基态能级画成是水平的[图 5-8(b)]。从图可见，临界线左边的基态是 5E ，随着晶体场的增强 3T_1 和 5E 的能量间隔迅速减少。到临界线时， 3T_1 和 5E 重叠，随后 3T_1 就变成新的基态而 5E 能量升高，临界线左侧是中介场情况，右侧是强场情况，在中介场中它是高自旋态，在强场中是低自旋态。

由于对于某一特定的离子-基质体系有一个特定的参考能量 B 。因此在“田边-菅野”图中能量 W 和晶体场分裂值 $D_q = \frac{\Delta}{10}$ 都

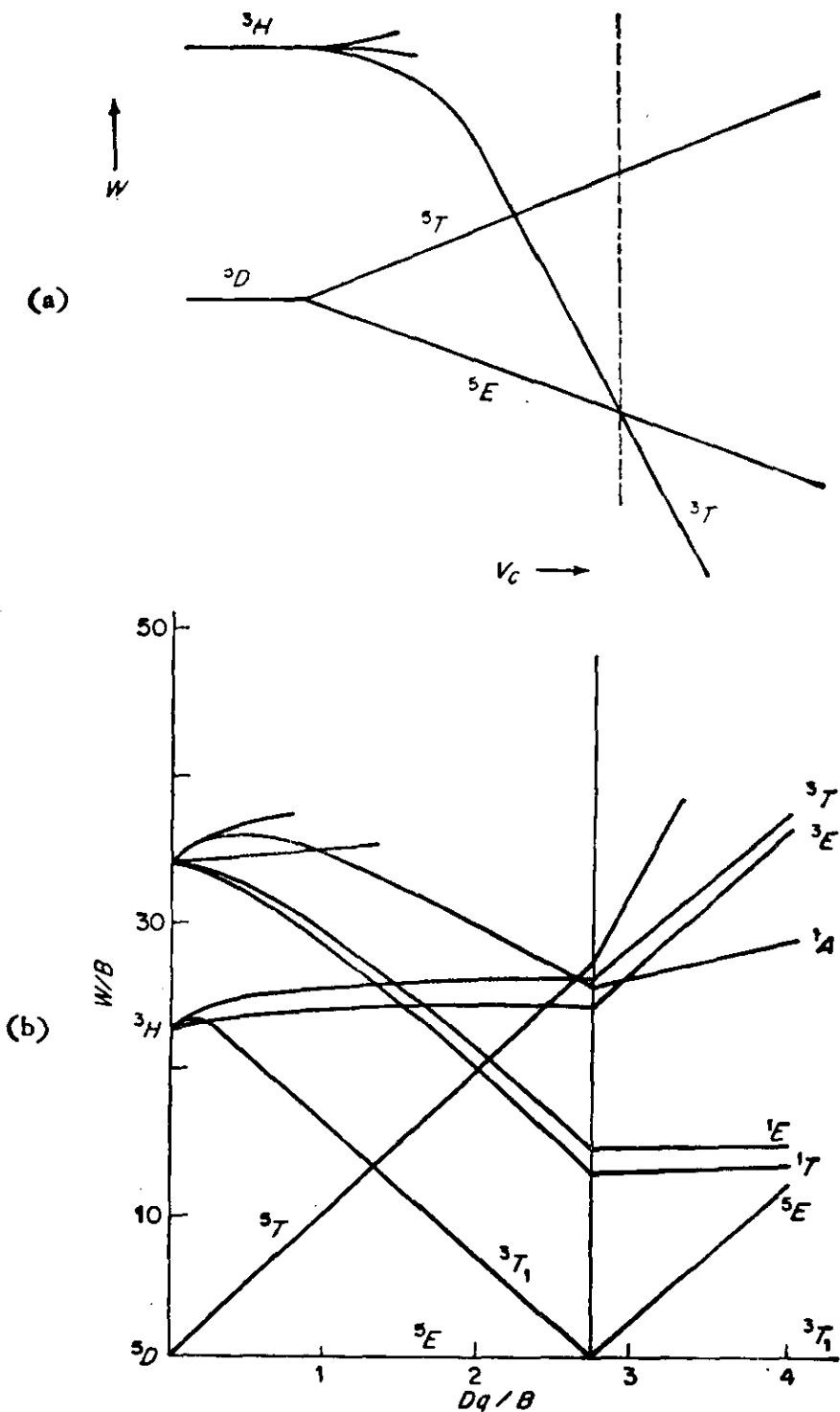


图 5-8

- (a) $3d^4$ 离子能态和八面体型场强的关系。临界线(虚线)左边是中介场,右边是强场
- (b) 将(a)图重画一下,在这图中基态能量看成是固定的。这种图称为“田边-菅野图”,它适用于所有的 $3d^4$ 离子

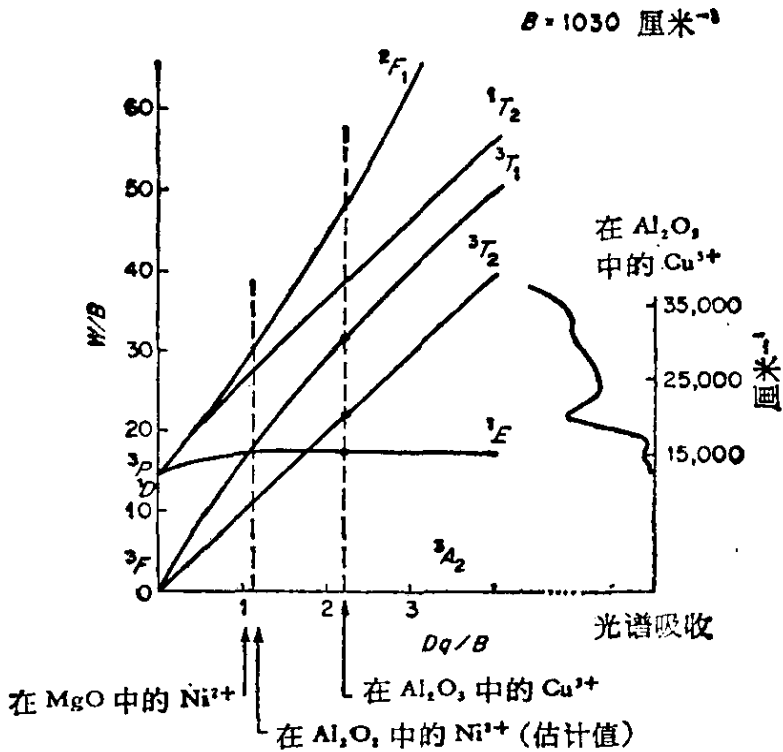


图 5-9 在八面体型场中 $3d^8$ 离子的田边-菅野图
 右图是 Al_2O_3 中 Cu^{3+} 的吸收光谱

用 B 除一下, 这样一来它就可以适用于所有的 d^4 离子, 举一个 d^8 的实例. 图 5-9 是 Al_2O_3 中 Cu^{3+} 离子的情况, 只要确定这个离子的最低光吸收带位置, 就可定出 Dq/B 值, 并可用它来验证其它的吸收带, 如 Cu^{3+} 的 ${}^3T_2 \leftarrow {}^3A_2$ 和 ${}^3T_1 \leftarrow {}^3A_2$.

1. D 态离子

(1) $3d^1$ (四面体型 + 四方型) 或 $3d^1$ (立方体型 + 四方型)

$3d^1$ 离子在四面体场中, 最低状态是 E_g 态, 如果加上四方畸变, 基态的轨道简并度就完全被解除(图 5-4). 对于 $\alpha_t > 0$, 最低状态是 $|0\rangle$ 或 d_{z^2} , 反之, 对于 $\alpha_t < 0$, 最低状态是 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle)$ 或 $d_{x^2-y^2}$. 我们先讨论 $\alpha_t > 0$ 的情况, 令四方畸变轴为 z 轴

$$g_{zz} = g_1 = g_0 + 2\lambda A_{zz} = g_0 \quad (5-57)$$

这里 $A_{zz} = 0$, 因为当 $|n\rangle \neq |0\rangle$ 时, $\langle 0 | \hat{L}_z | n \rangle = 0$, 对于 $H \parallel X$

$$\begin{aligned}
 g_{xx} &= g_{\perp} = g_e + 2\lambda A_{xx} \\
 &= g_e - \frac{2\lambda}{\Delta} \{ \langle 0 | \hat{L}_x | 1 \rangle \langle 1 | \hat{L}_x | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{L}_x | -1 \rangle \langle -1 | \hat{L}_x | 0 \rangle \} \\
 &= g_e - \frac{6\lambda}{\Delta}
 \end{aligned} \tag{5.58}$$

一个 $3d'$ (四面体型 + 四方型) 的实例是掺杂在 $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ 单晶中的 CrO_4^{3-} 离子, 这里铬实际是 Cr^{5+} 离子实验得到 $g_{\parallel} = 1.9936$, $g_{\perp} = 1.9498$, 因此表明它确实属于 $\alpha_t > 0$ 的情况, 未成对电子在 d_x 中.

对于 $\alpha_t < 0$, g 因子是

$$\begin{aligned}
 g_{\parallel} &= g_e - \frac{8\lambda}{\Delta} \\
 g_{\perp} &= g_e - \frac{2\lambda}{\Delta}
 \end{aligned} \tag{5-59}$$

CaWO_4 中的 WO_4^{2-} 离子具有压缩四面体构型, 因此我们想象, 当用 V^{4+} 代替 WO_4^{2-} 中的 W 时, V^{4+} 应当是 $3d^1$ (四面体型 + 四方型) 离子. 但是实测的 g 值是各向同性的, 其值为 2.0245 和上述理论不符合^[103]. 这个原因在于: 理论采用的是粗糙的点电荷模型, 而 $\text{W}-\text{O}$ 键事实上具有相当的共价性格. 因此当 V^{4+} 代替 W 后形成的 $\text{V}-\text{O}$ 键也具有共价性格. 共价键的存在会产生两个影响: (1) 少量的共价键会减少激发态对 g 的负贡献, 而大量的共价键会引起正的 g 值偏移, 这正是本例的情况, 这里 $g > g_e$. (2) 超精细偶合常数会减少. 本例实测的 $A_{\parallel} = 0.00179$ 厘米⁻¹, $A_{\perp} = 0.00190$ 厘米⁻¹. 而通常 V^{4+} 的超精细偶合常数为 0.0070—0.0100 厘米⁻¹. 这些都证明了 $\text{V}-\text{O}$ 键有强的共价性格. 因而不能用点电荷模型解释它.

在 CaWO_4 中, V^{4+} 也可取代 Ca^{2+} , 这里 V^{4+} 周围有八个氧原子, 形成一个拉长的, 另一个压缩的氧四面体. 这就不是单纯的 $3d^1$ (四面体型 + 四方型) 情况. 但这是离子性较强的环境, 因此正如上面理论所预言的那样, g 的偏移是负的, 并且 $A = 0.0087$ 厘米⁻¹.

(2) $3d^7$ (低自旋)(八面体型+四方型); $3d^9$ (八面体型+四方型)

对于 $3d^7$ (低自旋)和 $3d^9$ 离子在具有四方畸变的八面体场中, g 值也是

$$\left. \begin{aligned} g_{zz} &= g_e \\ g_{\perp} &= g_e - \frac{6\lambda}{\Delta} \end{aligned} \right\} \quad (5-60)$$

但由于它们大于半充满, $\lambda < 0$, 因此当 $\alpha_t > 0$ 时, $g_{\perp} > g_{\parallel}$.

对于 $3d^7$ (低自旋)(八面体型+四方型)有两个实例. 第一个例子是酞菁钴, 它的未成对电子主要在 d_{z^2} 轨道上, 这个轨道正好垂直于这个正方形络合物的分子平面. 所以在吡啶溶剂中, Z 轴方向上下可络合两个溶剂分子. ESR 可看到吡啶上 ^{14}N 核的超精细分裂. 它的 $g_{\parallel} = 2.016 \approx g_e$, $g_{\perp} = 2.268$ 和理论符合^[104].

第二个例子是在逆磁基质 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}^{2-}$. 它的 $g_{\parallel} = 2.0069 \approx g_e$, $g_{\perp} = 2.0374$ 和理论一致, 因此说明它的未成对电子也是在 d_{z^2} 轨道中.

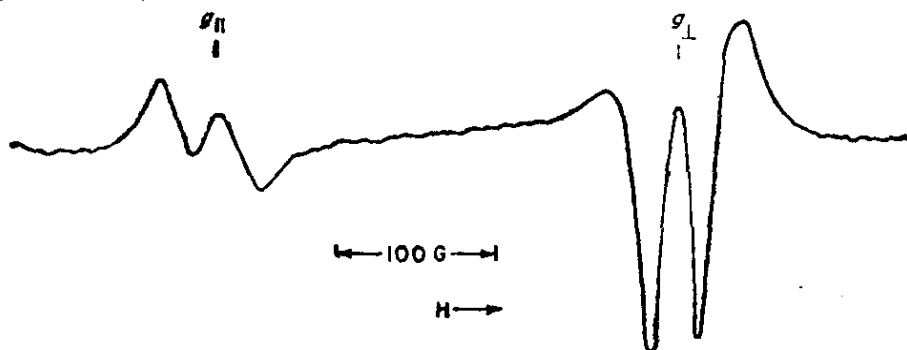


图 5-10 77 K 记下的 HNO_3 溶液中 Ag^{2+} (冻结状态) 离子的二次微分线($\nu = 9.35$ 千兆赫)

在 HNO_3 或 H_2SO_4 溶液中的 Ag^{2+} 离子是 $3d^9$ 离子. 它在室温测定的 ESR 是一条 $g = 2.133$ 单线. 在 77 K 测得的 ESR 如图 5-10^[105], 其 g 值为 $g_{\parallel} = 2.265$, $g_{\perp} = 2.065$. 图中超精细分裂是 ^{107}Ag 和 ^{109}Ag 引起的, 它们的自然丰度很接近 (51.35% 和 48.65%), 核磁矩也很接近 (-0.10825 和 -0.12445), 并且都是

$$I = \frac{1}{2}.$$

由于它的 $g_{\parallel} > g_{\perp}$, 因之它属于 $\alpha_t < 0$, 亦即未成对电子应处在 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上, 这时 g 值应当用 (5-59) 式计算.

有意思的是, 如果我们采用自由离子的 λ 值 ($\lambda = -840 \text{ 厘米}^{-1}$), 和实测的 g_{\parallel} , g_{\perp} 值代入 (5-59) 式, 就可算出 Δ 值. 根据 g_{\parallel} 得到 $\Delta = 53,500 \text{ 厘米}^{-1}$. 根据 g_{\perp} 得到 $\Delta = 48,750 \text{ 厘米}^{-1}$, 但吸收光谱证明, Δ 应为 $25,560 \text{ 厘米}^{-1}$ 和计算不符合. 这可能有两个原因: (1) 在络合物中, λ 可能要小得多, 用自由离子的 λ 值是不正确的. (2) 假定银离子的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道中定位一个正空穴的模型可能是很不好的近似, 实际上这两条可能都是存在的.

$3d^4$ (八面体型 + 四方型) 离子的轨道能级分裂和 $3d^1$ (四面体型 + 四方型) 离子相同.

2. F 态离子

(1) $3d^8$ (八面体型)

$3d^8$ 自由离子的 3F 基态具有七重轨道简并度. 在八面体晶场中, 它分裂成两个三重简并态和一个非简并态. 在这情况中最低能态是 ${}^3A_{2g}$ (图 5-6). 它们的本征函数见 (5-31) 式.

作为零级近似, 我们忽略自旋-轨道偶合作用对基态波函数的影响. 因此, 对于 $\mathbf{H} \parallel Z$ 时,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{磁}} = \beta H_z (\hat{L}_z + g_e \hat{S}_z)$$

由于基态是轨道非简并的, 因此 \hat{L}_z 的贡献是零. 基态波函数的具体形式是

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|2, M_S\rangle - |-2, M_S\rangle)$$

注意对于 3F 态, $S=1$, 故 $M_S = \pm 1, 0$. 所以它在磁场中能量为

$$\begin{aligned} W_{\pm 1} &= \pm 2\beta H_z \\ W_0 &= 0 \end{aligned} \quad (5-61)$$

所以, 在零级近似中 $g_{zz} = 2$, 同理可得 $g_{xx} = g_{yy} = 2$. 这些结果对八面体对称的情形是理所当然的.

自旋-轨道偶合算符 $\hat{\mathcal{H}}_{\text{旋轨}}$ 可以把激发态掺和到基态中去.

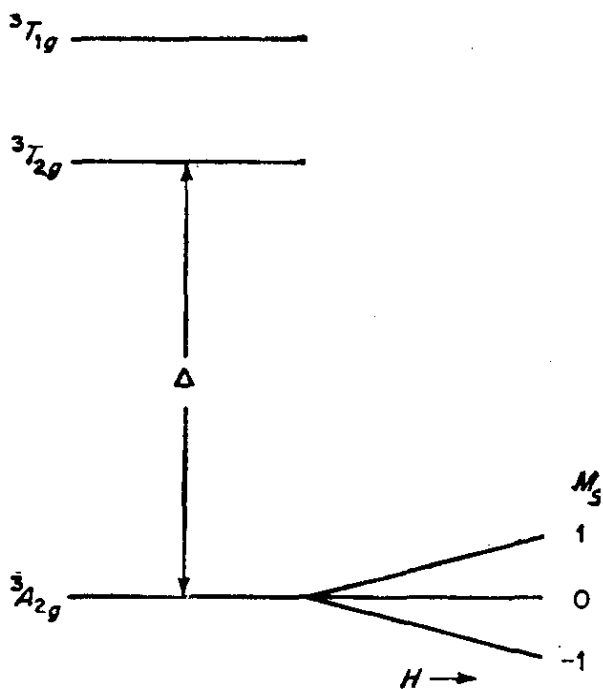


图 5-11 $3d^8$ 离子在八面体场和外磁场中的能级分裂
(同样的图可用于四面体场中的 d^2 离子)

由于 $S=1$ ，因此在低于八面体对称的晶场中，自旋简并度也可能分裂。我们可通过 A 张量算出自旋-轨道耦合的影响。由于场是八面体的，因此只要算 A_{zz} 就够了。而对 A_{zz} 有贡献的激发态只有 T_{2g} 中的 $|t''_0\rangle$ ，即

$$|t''_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle)$$

因此

$$A_{zz} = - \frac{\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\langle 2| - \langle -2|) L_z \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle) \right]^2}{\Delta} = - \frac{4}{\Delta} \quad (5-62)$$

这里， Δ 是 T_{2g} 态和 A_{2g} 态间的能量间隔

$$g_{zz} = g_e + 2\lambda A_{zz} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta} = g_{\text{各向同性}} \quad (5-63)$$

由于这里没有一个激发态是靠近基态的，因此弛豫作用较弱，可以在室温或 77 K 看到 $3d^8$ 离子的 ESR 谱。一个合适的包括畸变八面体对称性和超精细偶合作用在内的自旋哈密顿为

$$\hat{\mathcal{H}} = g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{2}{3} \right) \\ + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z + A_{\perp} (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) \quad (5-64)$$

Ni^{2+} 离子是 $3d^8$ (八面体型) 离子中最重要的例子, 利用 (5-63) 式, 我们可以从光谱数据估计出 g 值. 例如 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 离子的 $10,700 \text{ 厘米}^{-1}$ 谱带假定属于 ${}^3T_2 \leftarrow {}^3A_2$ 跃迁, 并且采用 Ni^{2+} 自由离子的 λ 值 ($\lambda = -325 \text{ 厘米}^{-1}$), 则 g 的计算值为 2.245. 实验结果为 2.162^[106]. 二者差别是由于它有某些共价性格引起的. 另一方面, 我们也可从 g 的实验值和 Δ 去算等效 λ 值. 其结果为 $\lambda = -211 \text{ 厘米}^{-1}$ 在多数八面体环境中 g 值范围是 2.10~2.33. Cu^{3+} 离子也有类似性格.

Ni^{2+} 的 ESR 线是非常宽的. 例如在 MgO 中, 其它置换离子的线宽为 0.5 高斯, 而 Ni^{2+} 的线宽却有 40 高斯. 由于 Ni^{2+} 具有偶数个电子. 因此不受 Kramer 定理的约束. 剩余的晶格张力可以使 $|0\rangle$ 态和 $|+1\rangle$, $| -1\rangle$ 态的相对间隔有不同程度的偏移, 零场分裂常数 D 可正可负, 因此得到的是一条非均匀增宽线 (图 5-12). 在高的微波功率下, 可以看到尖锐的双量子跃迁, 证明它是非均匀增宽线.

${}^{61}\text{Ni}$ 的自然丰度只有 1.25%, 因此难得看到 Ni^{2+} 的超精细结构, 在用 ${}^{61}\text{Ni}$ 富集的样品中可以看到 ${}^{61}\text{Ni}$ 的四重超精细线, 超精细偶合常数为 0.00083 厘米^{-1} ^[107].

(2) $3d^2$ (四面体型)

在四面体场的作用下, $3d^2$ 离子的 3F 态的七重简并度引起分裂. 分裂后的最低能态也是轨道单重态. 因此, 这个体系类似 $3d^8$ 离子在八面体场中的情形. 在纯四面体场中, g 是各向同性的, 并且也等于

$$g_{zz} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta} = g_{\text{各向同性}}$$

由于 $3d^2$ (四面体型) 离子的基态是轨道单重态, 并且它也没有很靠近的激发态. 因此它也可以在 77 K 甚至室温下看到它的

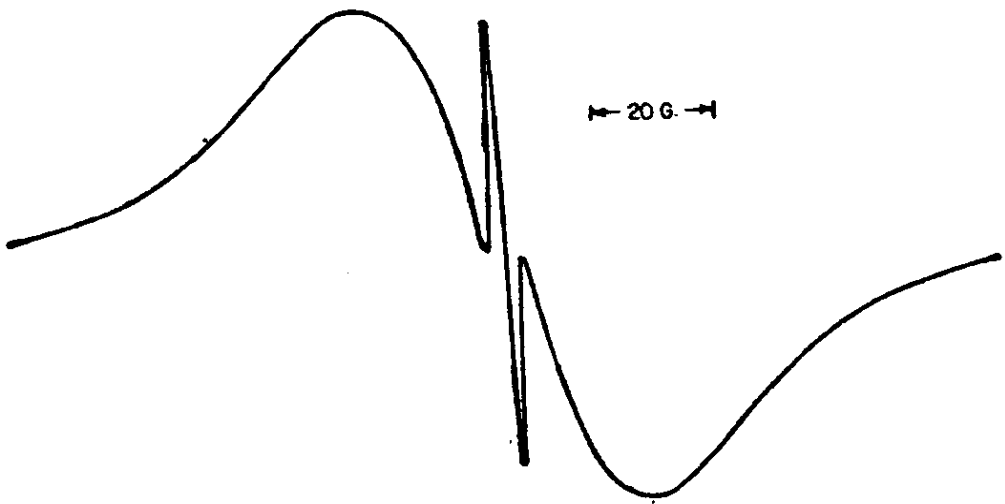


图 5-12 115K 测定的 MgO 中 Ni^{2+} 离子的 ESR ($\nu=9.155$ 千兆赫) 宽线是 $|-1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ 和 $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ 跃迁的重叠. 狭的中心线是 $|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, 即双量子跃迁.

ESR 谱.

图 5-13 是在四面体 ZnS 基质中, Ti^{2+} 的 ESR 谱^[108]. 由于它小于半充满, $\lambda > 0$, 故 $g < g_e$, 实测值为 $g=1.9280$. 适用于这体系的自旋哈密顿为 ($S=1$)

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \cdot \hat{S} + a\hat{S} \cdot \hat{I} \quad (5-65)$$

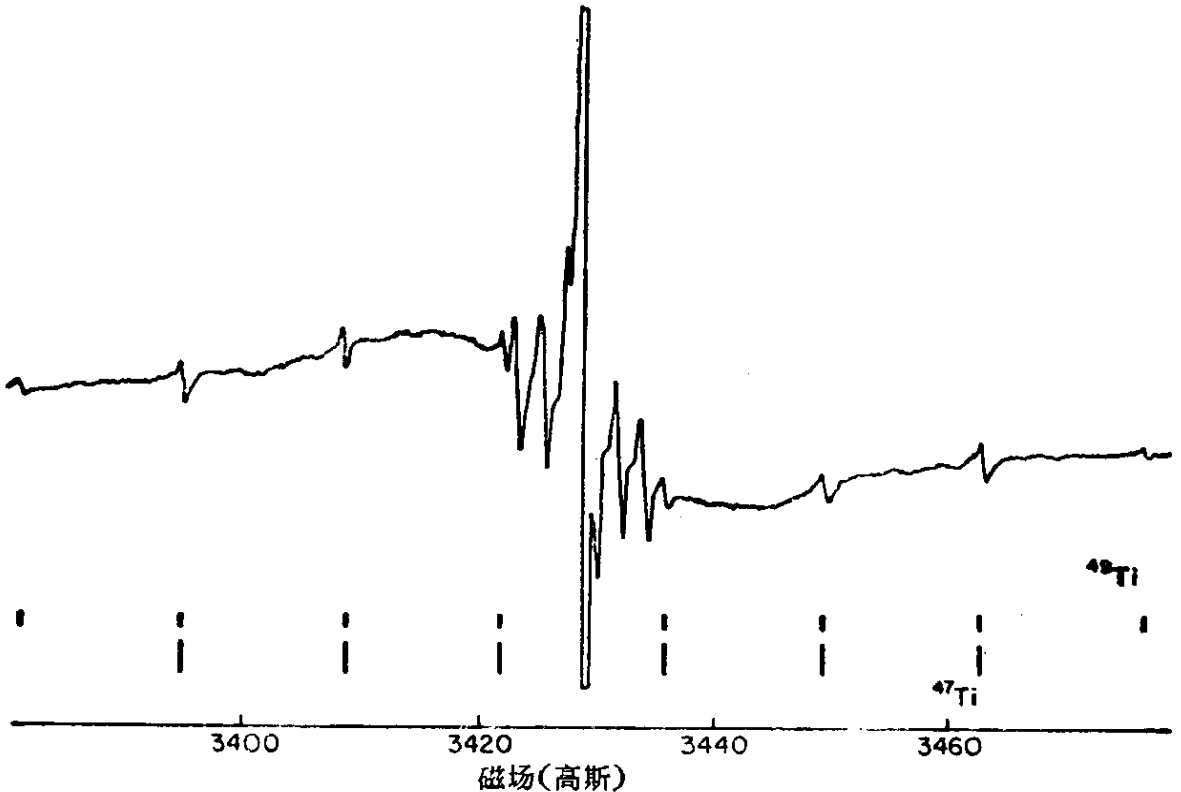


图 5-13 77K 四面体 ZnS 中 Ti^{2+} 的 ESR 谱 ($\nu=9.2$ 千兆赫)

这里需要加进超精细项, 因为 ^{47}Ti 和 ^{49}Ti 是磁性核, 它们的核自旋依序为 $\frac{5}{2}$ 和 $\frac{7}{2}$. 有意思的是, 虽则它们的核自旋是不同的, 但它们的旋磁比却几乎相同 [$\gamma(^{47}\text{Ti}) = 1.5102 \times 10^3 \text{ 秒}^{-1} \cdot \text{高斯}^{-1}$, $\gamma(^{49}\text{Ti}) = 1.5106 \times 10^3 \text{ 秒}^{-1} \cdot \text{高斯}^{-1}$], 因此 ^{47}Ti 的六条超精细线完全重叠到 ^{49}Ti 的八条线中, 得到八条线宽尖狭的超精细线. 图中宽线也是 $| -1 \rangle \leftrightarrow | 0 \rangle$ 和 $| 0 \rangle \leftrightarrow | +1 \rangle$ 跃迁引起的非均匀增宽线. 因为 $3d^2$ 也是偶数个电子, 不受 Kramer 定理的约束. 中央狭线是 $| -1 \rangle \leftrightarrow | +1 \rangle$ 的双量子跃迁. 中央的六条超精细线是 ^{67}Zn ($I = \frac{5}{2}$, 丰度 4.12%) 引起的. 对于 $^{46, 48, 50}\text{Ti}$ ($I = 0$), (5-65) 式的自旋哈密顿, 只需要它的第一项.

除 Ti^{2+} 外, 也看到了四面体环境中的 V^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{5+} 离子的 ESR 谱. 这是一些等电子数的离子. (表 5-6), 从表可知, 它们的 g 值是逐渐增加的, 这是由于在这系列中, 离子共价性格在逐渐增加的缘故.

表 5-6 处于四面体场的 $3d^2$ 离子的 g 因子

离 子	基 质	g 因 子
Ti^{2+}	ZnS	1.9280
V^{2+}	ZnS	1.9433
Cr^{4+}	硅 (Si)	1.9962
Mn^{5+}	硅 (Si)	2.0259

(3) $3d^8$ (八面体型 + 四方型)

对于八面体场中的 $3d^8$ 离子, 如果在 Z 轴方向加上四方畸变, 那么 T_{1g} , T_{2g} 就会进一步分裂, 分裂后能级间隔是 δ ($\delta \ll \Delta_1$ 或 Δ_2) (图 5-14). 在这种情形下,

$$g_{zz} = g_{\parallel} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta_{\parallel}} \quad (5-66)$$

由于它是轴对称的, 因此只要再计算 A_{xx} 就够了. \hat{L}_x 可以偶合 T_{2g} 中的 $|t''_1\rangle$ 和 $|t''_{-1}\rangle$. 因此

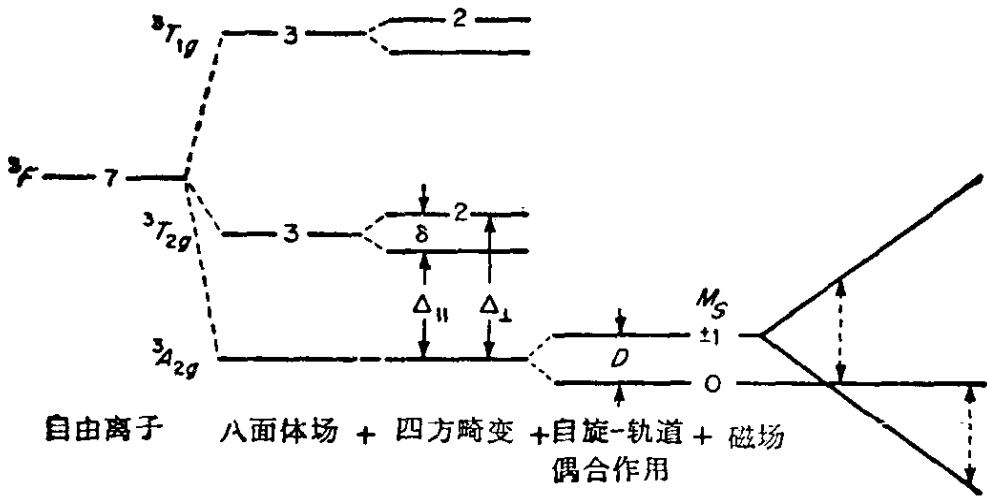


图 5-14 在具有四方畸变的八面体场中 d^8 离子的能态分裂
注意四方场和自旋-轨道耦合的联合效应可以部分地解除三重自旋简并度

$$\begin{aligned} \Lambda_{xx} &= - \frac{\left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\langle 2 | - \langle -2 |) \hat{L}_x (\sqrt{\frac{5}{8}} | -1 \rangle - \sqrt{\frac{3}{8}} | 3 \rangle) \right]^2}{\Delta_{\perp}} \\ &\quad - \frac{\left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\langle 2 | - \langle -2 |) \hat{L}_x (\sqrt{\frac{5}{8}} | 1 \rangle - \sqrt{\frac{3}{8}} | -3 \rangle) \right]^2}{\Delta_{\perp}} \\ &= - \frac{4}{\Delta_{\perp}} \end{aligned} \quad (5-67)$$

因此

$$g_{xx} = g_{\perp} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta_{\perp}} \quad (5-68)$$

如果 $\delta \ll \Delta_{\perp}$ 或 Δ_{\perp} (也即 $\Delta_{\perp} \approx \Delta_{\parallel}$)， g 仍然接近各向同性的。但在零磁场中，三重自旋简并度会引起分裂，根据 (5-54) 式，在轴对称条件下

$$\begin{aligned} D &= D_{zz} - D_{xx} = \lambda^2 (\Lambda_{zz} - \Lambda_{xx}) = -4\lambda^2 \left(\frac{1}{\Delta_{\perp}} - \frac{1}{\Delta_{\parallel}} \right) \\ &= -4\lambda^2 \left(\frac{\Delta_{\perp} - \Delta_{\parallel}}{\Delta_{\perp} \Delta_{\parallel}} \right) \approx -\frac{4\lambda^2 \delta}{\Delta^2} \end{aligned} \quad (5-69)$$

由于 $D_{xx} = D_{yy}$ ，故 $E = 0$ 。在纯八面体场中，由于 $\delta = 0$ ，因此 $3d^8$ 离子在零场时没有零场分裂。

在斜方或更低对称性的晶体场中，需要用 (5-53) 式的自旋哈

密顿。实验观察到的 $3d^8$ 离子, g 多数是接近各向同性的, 因此自旋哈密顿可近似地表示成

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}} + D\left(\hat{S}_z - \frac{1}{3}\hat{S}^2\right) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (5-70)$$

N^{2+} 在低于八面体对称性的晶体场中确实显示出强的零场分裂。由于 D 值的局部变化, 谱线很宽。在 $Zn_3La_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ 中, $D=0.043$ 厘米 $^{-1}$, $E=0$ 。在 TiO_2 中, $D=-8.3$ 厘米 $^{-1}$, $E=0.137$ 厘米 $^{-1}$ 。如果基态和具有不同的 L, S 值的状态间没有混合, 我们就可从 g 值来估算 D 和 E , 即

$$\left. \begin{aligned} D &= \frac{1}{2} \lambda \left[g_{zz} - \frac{1}{2}(g_{xx} + g_{yy}) \right] \\ E &= \frac{1}{4} \lambda (g_{xx} - g_{yy}) \end{aligned} \right\} \quad (5-71)$$

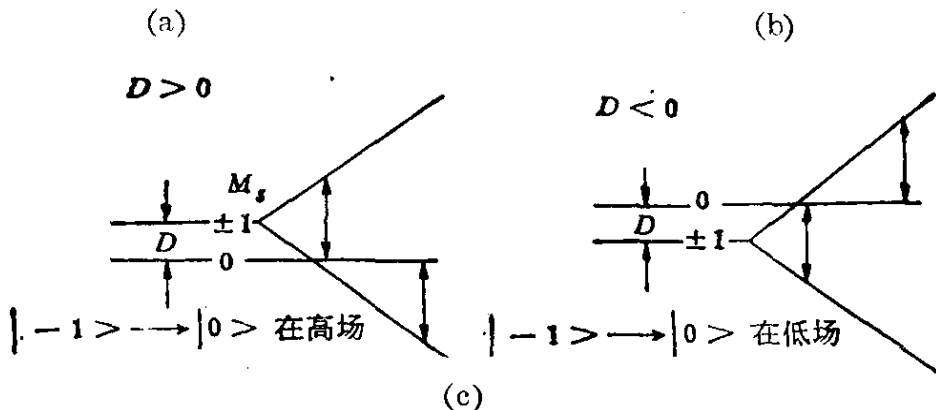
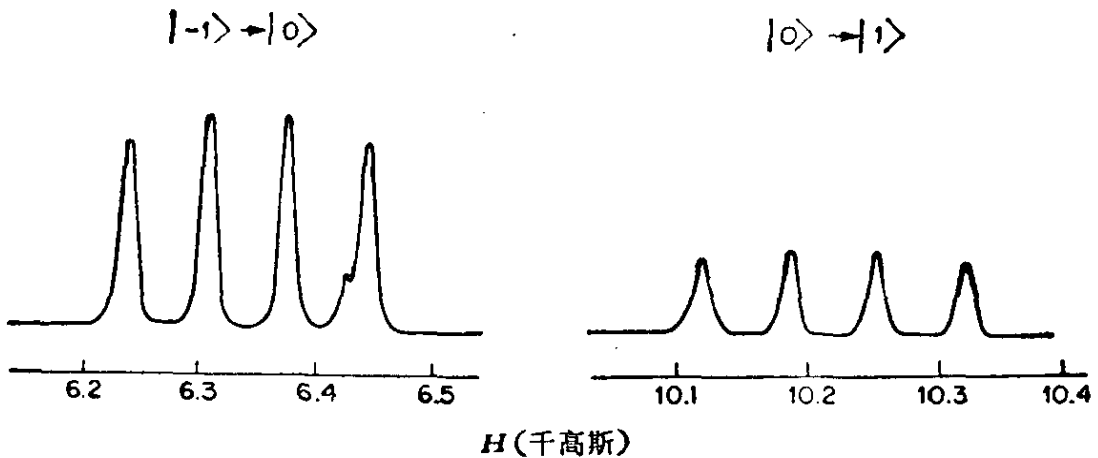


图 5-15 Al_2O_3 晶体中 Cu^{3+} 离子的 ESR 谱 (1.8K, $\nu=24$ 千兆赫, \mathbf{H} 平行三方轴)

从图可知(a)的信号较强, 故应为 $|-1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ 跃迁。根据(c)的分析知 D 应为负值。 $|0\rangle$ 态在 $|\pm 1\rangle$ 态上面

另一个 d^8 离子是 Al_2O_3 中的 Cu^{3+} 离子^[109]。图 5-15 表示 H 平行三方轴时的 1.8K ESR 谱。图中有两组四重线，它们是 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 的超精细线。由于它们的 I 都等于 $\frac{3}{2}$ ，且核磁矩很接近 (2.226 和 2.386 核磁子)。故它们的超精细线基本重叠。重叠后的线仍不太宽。有意思的是，从超低温实验，我们可以判断那一组线属于 $|-1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ 跃迁，从而确定 D 的绝对符号。我们知道，在超低温 1.8K 时，电子绝大部分集居在最低能级 $|-1\rangle$ 态上。因此 $|-1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ 跃迁的信号强度应当比较强。从图 5-15(e) 可知，如果 D 为正号， $|-1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ 应在高场，反之，如果 D 为负号，它应在低场，现在信号较强的一组四重线在低场 (6.2~6.5 千高斯)，故知 D 为负号。也就是说，在零磁场时 $|0\rangle$ 态高于 $|\pm 1\rangle$ 态。实测的参数是

$$\begin{array}{ll}
 g_{\parallel} = 2.0788 & g_{\perp} = 2.0772 \\
 D = -0.1884 \text{ 厘米}^{-1} & \Delta(^3T_2) = 21,000 \text{ 厘米}^{-1} \\
 ^{63}A_1 = -0.00644 \text{ 厘米}^{-1} & ^{63}A_1 = -0.00601 \text{ 厘米}^{-1} \\
 ^{65}A_1 = -0.00689 \text{ 厘米}^{-1} & ^{65}A_1 = -0.00644 \text{ 厘米}^{-1}
 \end{array}$$

(4) $3d^2$ (四面体型 + 四方型)

对于具有四方畸变的四面体场中的 $3d^2$ 离子，也可用 (5-66)，(5-68) 和 (5-69) 式计算 g 和 D 。一个实例是 CdS 中的 V^{3+} 离子^[110]。测定值为 $g_{\parallel} = 1.934$ ， $g_{\perp} = 1.932$ ， $D = 0.1130 \text{ 厘米}^{-1}$ 。从 g 值可以估计出 Δ_1 值。如果 λ 采用自由离子值的 70%，则得 $\Delta_1 = 8,600 \text{ 厘米}^{-1}$ 。而在 Al_2O_3 中的 V^{3+} 离子， $\Delta_1 = 18,000 \text{ 厘米}^{-1}$ 。两者之比约为 4:9，和理论相吻合。因为晶体场理论告诉我们：四面体场分裂值和八面体场分裂值之比应为 4:9。所以， g 值对 g_0 值的偏离也应是八面体场中离子的 g 值偏离值的二倍。

对于 K_2CrO_4 中的 Fe^{6+} 离子， $g = 2.000$ ， $D = 0.103 \text{ 厘米}^{-1}$ ， $E = 0.016 \text{ 厘米}^{-1}$ ^[111]，这里 $E \neq 0$ 反映出它对轴对称有一定程度的偏离。

(5) $3d^3$ (八面体型)

$3d^3$ 自由离子的 4F 基态在八面体场中的分裂情况和 $3d^8$ 离子相同, 最低能态仍是轨道非简并的 A_{2g} 态(图 5-6 和图 5-16). $3d^3$ 和 $3d^8$ 离子的主要区别在于自旋多重度. 对于 $3d^3$ 离子, $S = \frac{3}{2}$, 它在磁场中的零级近似能量为

$$W_{\pm\frac{3}{2}} = \pm \frac{3}{2} g_e \beta H_z \quad (5-72)$$

$$W_{\pm\frac{1}{2}} = \pm \frac{1}{2} g_e \beta H_z$$

由于轨道波函数完全和 $3d^8$ 的情况相同, 因此 A 张量的解析形式也完全相同, g 因子表达式(5-63)也完全适用于 $3d^3$ (八面体型)情况.

对于八面体场中的 $3d^3$ 离子或络合物, 已做过许多 ESR 研究.

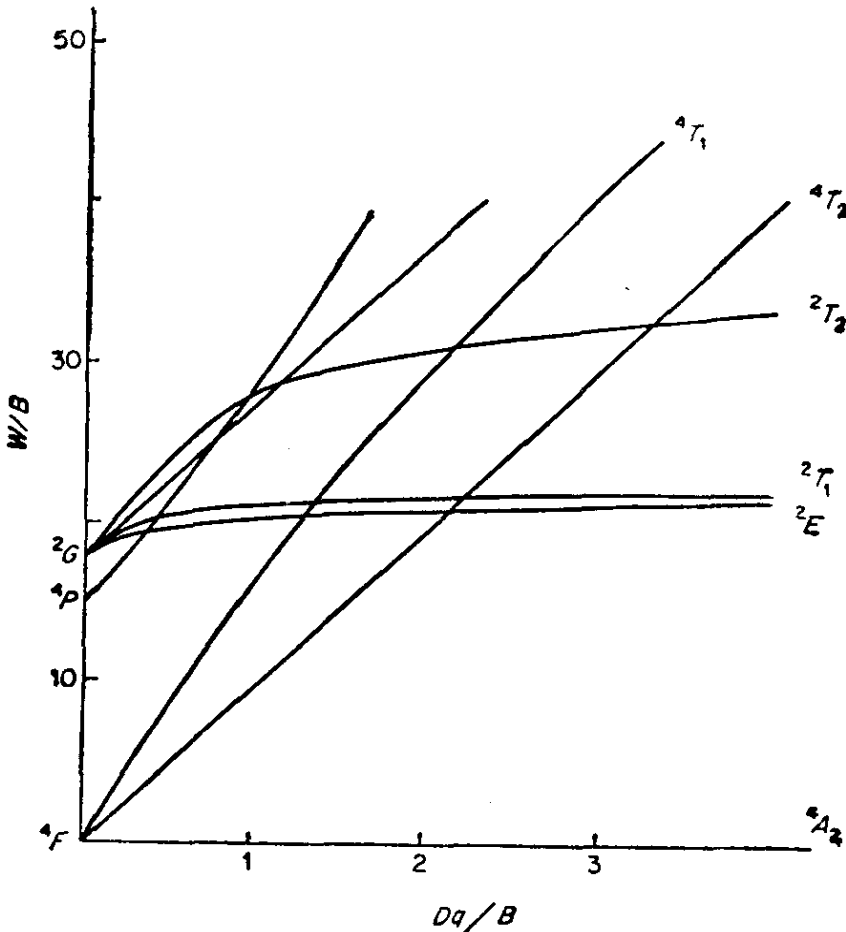


图 5-16 八面体场中 d^3 离子的田边-菅野图

它们的线宽一般都较狭, 所以容易在室温看到波谱. 在所有的 $3d^3$ 离子中, Cr^{3+} 研究得较多. 图 5-17 是 MgO 中的 Cr^{3+} , 这是典型的 $3d^3$ (八面体型) 情况, 波谱是各向同性的, 在 290 K 时, $g=1.9796$. 谱中中央强线是非磁性核 $^{50, 52, 54}\text{Cr} (I=0)$ 贡献的, 弱的四重线是 $^{53}\text{Cr} (I=\frac{3}{2}, \text{丰度 } 9.54\%)$ 贡献的, $a=0.00163 \text{ 厘米}^{-1}$. 这个谱可用下一自旋哈密顿描述它 ($S=\frac{3}{2}, I=\frac{3}{2}$)

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \cdot \hat{S} + a\hat{S} \cdot \hat{I} \quad (5-73)$$

对于 Cr^{3+} , $\lambda=91 \text{ 厘米}^{-1}$, 在 MgO 晶体中, $\Delta(^4T_{2g})=16,900 \text{ 厘米}^{-1}$, 因此可以从 (5-63) 式算出 $g_{\text{计算}}=1.96$ 和实验值符合, 类似的计算可用于同电子数离子 V^{2+} 和 Mn^{4+} . 计算结果表明, 当离子电荷增加时, 计算值和实测 g 值间的偏差就愈大. 更详细的理论计算表明, 配位体上的电荷可以部分地转移到中央离子上, 而且中央离子电荷增加时, 电荷转移也愈厉害. 这就说明: 计算值不符合实测值的原因是 中央离子和配位体之间存在共价键的缘故^[112]. 在晶体场理论中, 把配位体看成是点电荷, 这在许多情况是不正确的. 更好的理论是配位场理论, 它把配位体的电子和能级一起明显地包含在理论中. 这样处理的结果就更符合实际.

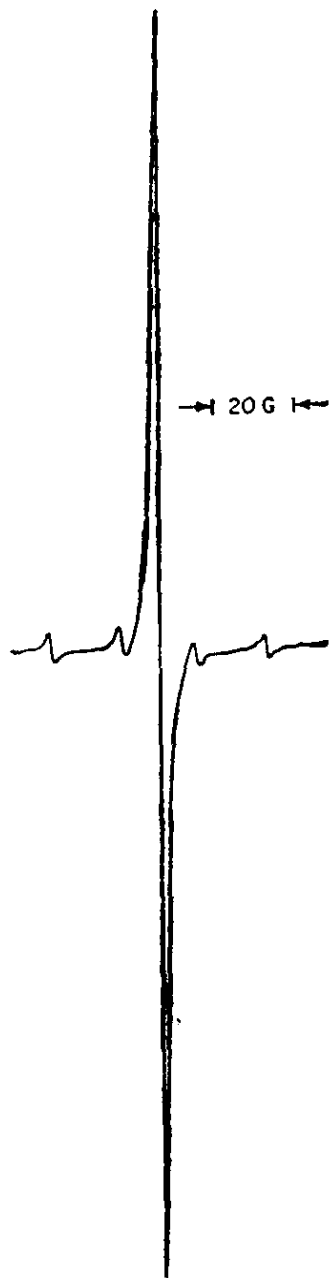


图 5-17 在 MgO 晶体中 Cr^{3+} 的室温 ESR 谱

从 (5-63) 式可知, Δ 愈大, g 应愈接近 g_0 . 实验上没有一个 $3d^3$ 离子, g 值是低于 1.95 的, 这反映出 Δ 都很大, 换言之, 激发态都远离基态, 因此自旋-轨道耦合作用较小. 由于过渡金属离子

的自旋-晶格弛豫主要是通过自旋-轨道偶合作用进行的。因此，如果自旋-轨道偶合作用很小， T_1 必然很大，线宽就狭窄，室温下就可观察到 ESR 谱，这就是本例的情形。

(6) $3d^7$ (高自旋)(四面体型)

在四面体场中的 $3d^7$ (高自旋)离子，能级和自旋与上述的 $3d^3$ 相同。因此， g 因子和零场分裂常数的表达式也是一样的。但由于 $3d^7$ 大于半充满， $\lambda < 0$ ，故 $g > g_e$ 。 $3d^7$ 离子在立方型配位中的行为相同于它在四面体场中的行为。

在立方晶系 ZnS 或 ZnTe 中的 Co^{2+} 离子就属于 $3d^7$ (高自旋)(四面体型)。在 CaF_2 或 CdF_2 晶系中处于立方配位的 Co^{2+} 离子也是如此^[113]。不过，虽然它的基态也是轨道非简并态。但 T_{2g} 态和基态 A_{2g} 相距不远(如在 CdF_2 中的 Co^{2+} ， T_{2g} 和 A_{2g} 的间距为 4200 厘米^{-1})。因此自旋-轨道偶合作用就较强。 T_1 就小，所以必须在低于 20 K 的温度下才能看到 ESR 谱。对于 CdF_2 中的 Co^{2+} ， $g = 2.278$ 。采取 $\lambda = -180 \text{ 厘米}^{-1}$ 和 $\Delta \approx 4300 \text{ 厘米}^{-1}$ 。计算得 $g_{\text{计算}} = 2.34$ 。虽然这个计算值比实测值稍高了一些，两者基本是一致的。此外还有两点依据足以证明这个体系的 S 应当等于 $\frac{3}{2}$ 。

(1) 要详细的阐明它的 ESR 谱，需要在自旋哈密顿中加上 $\hat{S}^3 \cdot H$ 和 $\hat{S}^3 \cdot \hat{I}$ 项[(5-56)式]。(2) 主要跃迁相当于跃迁 $\left| -\frac{1}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left| \frac{1}{2} \right\rangle$ ，但在正常共振磁场值的 $\frac{1}{3}$ 处还看到一条相应于 $\left| -\frac{3}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{3}{2} \right\rangle$ 的弱跃迁。

(7) $3d^3$ (八面体型+四方型)

对于在斜方或更低对称性晶体场中的 $3d^3$ 离子，要得到它在磁场中的能级，可以把(5-70)式重新写成矩阵形式。由于它的 $S = \frac{3}{2}$ ，自旋哈密顿的基函数可选为 $\left| \frac{3}{2} \right\rangle$ ， $\left| \frac{1}{2} \right\rangle$ ， $\left| -\frac{1}{2} \right\rangle$ ， $\left| -\frac{3}{2} \right\rangle$ 。对于 $H \parallel Z$ ，矩阵为(这里为了把矩阵写成裂块矩阵形式，基函数的排列作了调整，请注意)

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{array}{c} \langle \frac{3}{2} | \\ \langle -\frac{1}{2} | \\ \langle \frac{1}{2} | \\ \langle -\frac{3}{2} | \end{array} \begin{array}{cccc} | \frac{3}{2} \rangle & | -\frac{1}{2} \rangle & | \frac{1}{2} \rangle & | -\frac{3}{2} \rangle \\ \left[\begin{array}{cccc} \frac{3}{2} g\beta H_z + D & \sqrt{3} E & 0 & 0 \\ \sqrt{3} E & -\frac{1}{2} g\beta H_z - D & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} g\beta H_z - D & \sqrt{3} E \\ 0 & 0 & \sqrt{3} E & -\frac{3}{2} g\beta H_z + D \end{array} \right] \end{array} \quad (5-74)$$

解它相应的久期方程 $|\hat{\mathcal{H}} - W\hat{\mathbf{1}}| = 0$, 即得

$$\begin{aligned}
 W_{\frac{3}{2}} &= \frac{1}{2} g\beta H_z + [(g\beta H_z + D)^2 + 3E^2]^{1/2} \\
 W_{-\frac{1}{2}} &= \frac{1}{2} g\beta H_z - [(g\beta H_z + D)^2 + 3E^2]^{1/2} \\
 W_{\frac{1}{2}} &= -\frac{1}{2} g\beta H_z + [(g\beta H_z - D)^2 + 3E^2]^{1/2} \\
 W_{-\frac{3}{2}} &= -\frac{1}{2} g\beta H_z - [(g\beta H_z - D)^2 + 3E^2]^{1/2}
 \end{aligned} \quad (5-75)$$

W 的下标表示 $H \rightarrow \infty$ 时 \hat{S}_z 的本征值。显然, 在零磁场时, 它们就变成在 $\pm(D^2 + 3E^2)^{1/2}$ 处有两对简并能级, 而这两对能级事实上就反映出含有奇数个电子的离子必须具有的 Kramer 简并度, 所以我们就称它为 Kramer 二重态。

最简单的情况是四方场。由于 $E=0$ 故能级简化成

$$\begin{aligned}
 W_{\pm\frac{1}{2}} &= \pm \frac{1}{2} g\beta H_z - D \\
 W_{\pm\frac{3}{2}} &= \pm \frac{3}{2} g\beta H_z + D
 \end{aligned} \quad (5-76)$$

因此在 D 不是很大时(和 $h\nu$ 相比), 它有三个跃迁

$$\frac{h\nu}{g\beta} - \frac{2D}{g\beta}, \quad \frac{h\nu}{g\beta}, \quad \frac{h\nu}{g\beta} + \frac{2D}{g\beta}$$

应当注意, 这三条谱线并不是等强度的。根据跃迁理论, 它们

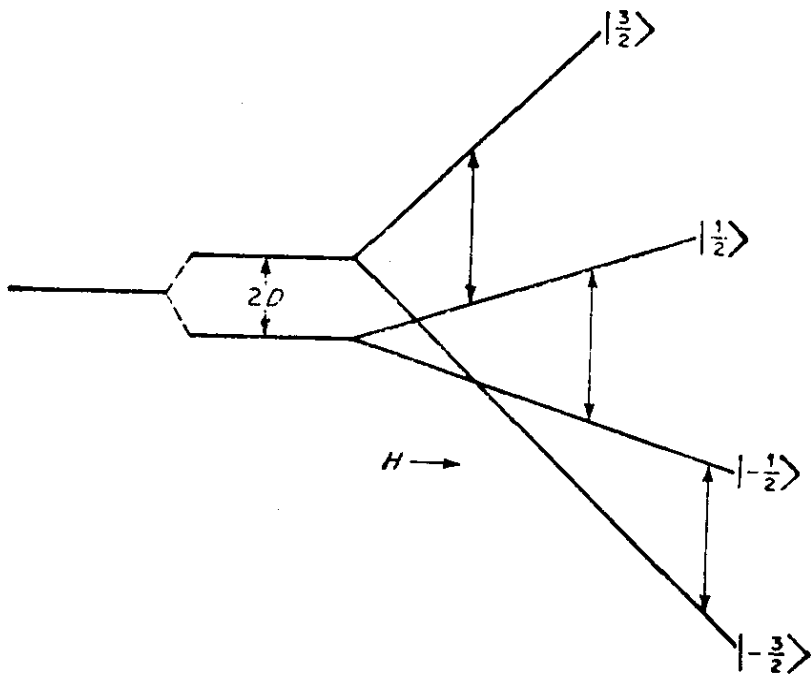


图 5-18 d^3 (八面体型+四方型)离子的能级

$H \parallel Z$ 零场分裂给出两个 Kramer 二重态。如果 $2D < h\nu$ 加磁场后得到三个跃迁的相对强度应正比于 $|\langle M_s | \hat{S}_+ | M_s - 1 \rangle|^2$ 。由于

$$\left| \left\langle -\frac{1}{2} \left| \hat{S}_+ \right| -\frac{3}{2} \right\rangle \right|^2 = 3, \quad \left| \left\langle \frac{1}{2} \left| \hat{S}_+ \right| -\frac{1}{2} \right\rangle \right|^2 = 4$$

故这三线的相对强度为 3:4:3。

上面讲的是 $H \parallel Z$ 的情形。对于 $H \parallel X$ 及 $H \parallel Y$ 的情形，可以有一种简便的定能级办法。从下一恒等式 [(5-77)式] 出发，比较自旋算符的系数，即得(5-78)式

$$\begin{aligned} D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} (\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2) \right] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \\ \equiv D_{XX} S_x^2 + D_{YY} S_y^2 + D_{ZZ} S_z^2 \end{aligned} \quad (5-77)$$

$$D_{ZZ} = \frac{2D}{3}$$

$$D_{XX} = \frac{3E - D}{3} \quad (5-78)$$

$$D_{YY} = -\left(\frac{D + 3E}{3} \right)$$

因此,对于 $\mathbf{H} \parallel X$, 应当把(5-74)式中的 D 代成

$$\frac{3}{2} D_{XX} = \frac{1}{2} (3E - D)$$

而对于 $\mathbf{H} \parallel Y$, 应代成

$$\frac{3}{2} D_{YY} = -\frac{1}{2} (D + 3E)$$

此外,对于 $\mathbf{H} \parallel X$, E 应代成 $-\frac{1}{2}(D+E)$, 对于 $\mathbf{H} \parallel Y$, E 应代成 $\frac{1}{2}(D-E)$.

对于 $\mathbf{H} \parallel X$, 并且 $E=0$, $\hat{\mathcal{H}}$ 可写成

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H_x \hat{S}_z - \frac{D}{2} \left[\hat{S}_z^2 - \frac{5}{4} \right] - \frac{D}{4} (\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2) \quad (5-79)$$

对于四方场情形,其能级是

$$\begin{aligned} W_{\frac{3}{2}} &= \frac{1}{2} g\beta H_x + [(g\beta H_x)^2 + D^2 - g\beta H_x D]^{1/2} \\ W_{\frac{1}{2}} &= -\frac{1}{2} g\beta H_x + [(g\beta H_x)^2 + D^2 + g\beta H_x D]^{1/2} \\ W_{-\frac{1}{2}} &= \frac{1}{2} g\beta H_x - [(g\beta H_x)^2 + D^2 - g\beta H_x D]^{1/2} \\ W_{-\frac{3}{2}} &= -\frac{1}{2} g\beta H_x - [(g\beta H_x)^2 + D^2 + g\beta H_x D]^{1/2} \end{aligned} \quad (5-80)$$

W 的下标表示它在 $H \rightarrow \infty$ 时, \hat{S}_z 的本征值. 请注意, 这些较复杂的能级表达式来源于(5-79)式的最后一项, 因为 \hat{S}_+^2 可将 $\left| +\frac{3}{2} \right\rangle$ 态和 $\left| -\frac{1}{2} \right\rangle$ 态混合起来, 而 \hat{S}_-^2 可把 $\left| +\frac{1}{2} \right\rangle$ 态和 $\left| -\frac{3}{2} \right\rangle$ 态混合起来.

5-8 S 态离子

(1) $3d^5$ (高自旋)(八面体型)

高自旋 $3d^5$ 离子的半充满壳层意味着基态应当是轨道单重

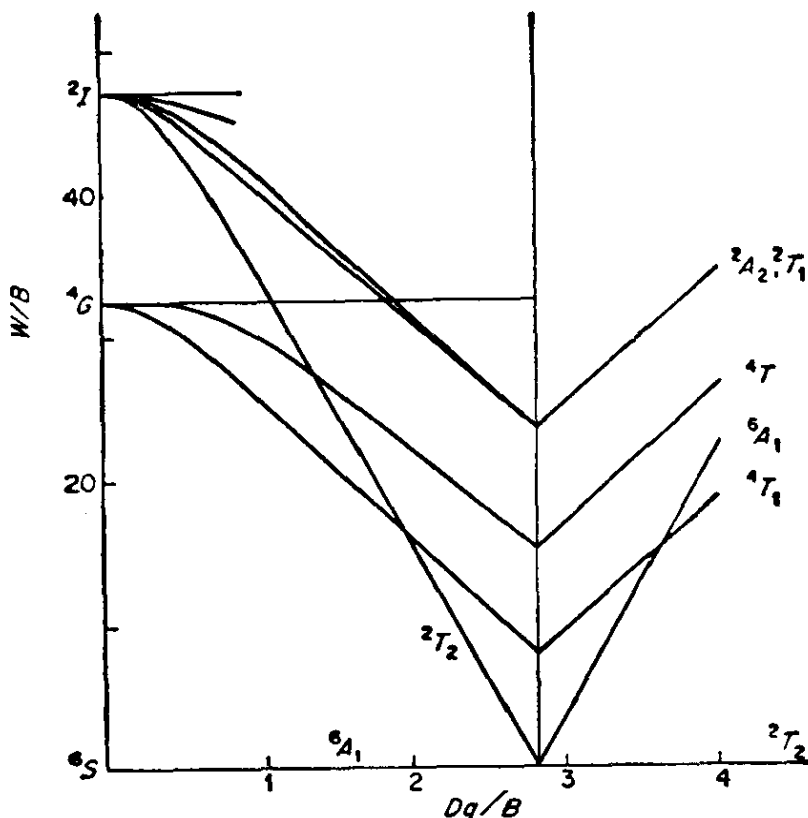


图 5-19 d^5 (八面体型) 的田边-菅野图

中介场和强场的临界线在 $\frac{Dq}{B} \cong 2.8$ 处

态, 即 ${}^6S_{5/2}$ (图 5-20)。

对于中介场, 基态仍是轨道单重态, 因此这些离子的 g 值应非常接近 g_e 。但是, 由于它有五个未成对电子, 这就要求在自旋哈密顿中加上一个新项, 这个新项是

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_o = & \frac{a'}{120} [35\hat{S}_z^4 - 30S(S+1)\hat{S}_z^2 + 25\hat{S}_z^2 - 6S(S+1) \\ & + 3S^2(S+1)^2] + \frac{a'}{48} (\hat{S}_+^4 + \hat{S}_-^4) \end{aligned} \quad (5-81)$$

式中 $a' = \beta_c/6$

对于 $S = \frac{5}{2}$, (5-81) 式还原成

$$\hat{\mathcal{H}}_o = \frac{a'}{384} (112\hat{S}_z^4 - 760\hat{S}_z^2 + 567) + \frac{a'}{48} (\hat{S}_+^4 + \hat{S}_-^4) \quad (5-82)$$

以 $|\frac{5}{2}\rangle, |\frac{3}{2}\rangle, |\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{3}{2}\rangle, |-\frac{5}{2}\rangle$ 作基函数, 则在零磁场时的哈密顿矩阵为

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{array}{c} \langle \frac{5}{2} | \\ \langle \frac{3}{2} | \\ \langle \frac{1}{2} | \\ \langle -\frac{1}{2} | \\ \langle -\frac{3}{2} | \\ \langle -\frac{5}{2} | \end{array} \begin{array}{c} | \frac{5}{2} \rangle \\ | \frac{3}{2} \rangle \\ | \frac{1}{2} \rangle \\ | -\frac{1}{2} \rangle \\ | -\frac{3}{2} \rangle \\ | -\frac{5}{2} \rangle \end{array} \begin{bmatrix} \frac{a'}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2} a' & 0 \\ 0 & -\frac{3}{2} a' & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2} a' \\ 0 & 0 & a' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a' & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{5}}{2} a' & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} a' & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{5}}{2} a' & 0 & 0 & 0 & \frac{a'}{2} \end{bmatrix} \quad (5-83)$$

解它的久期方程是容易的, 函数 $|\pm\frac{1}{2}\rangle$ 已是本征函数, 它们的本征值为 a' . 其余的四个能级和本征函数只要解两个相同的 2×2 久期行列式. 它们是

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{array}{c} \langle \pm\frac{5}{2} | \\ \langle \mp\frac{3}{2} | \end{array} \begin{bmatrix} \frac{a'}{2} & \frac{\sqrt{5}}{2} a' \\ \frac{\sqrt{5}}{2} a' & -\frac{3}{2} a' \end{bmatrix} \quad (5-84)$$

解它相应的久期方程, 即得二根 a' 和 $-2a'$. 所以, 在零磁场时, 状态 $|\pm\frac{5}{2}\rangle$ 和 $|\mp\frac{3}{2}\rangle$ 是强烈地混合的. 但在强磁场时 ($g\beta H \geq a'$), 状态就可用 $|M_s\rangle$ 来表征(图5-20).

在磁场中, (5-82)式所表示的哈密顿上还要加上电子塞曼项, 将它作用到六个 $|M_s\rangle$ 上, 并解相应的久期方程, 即得 $H \parallel Z$ 时的能级如下:

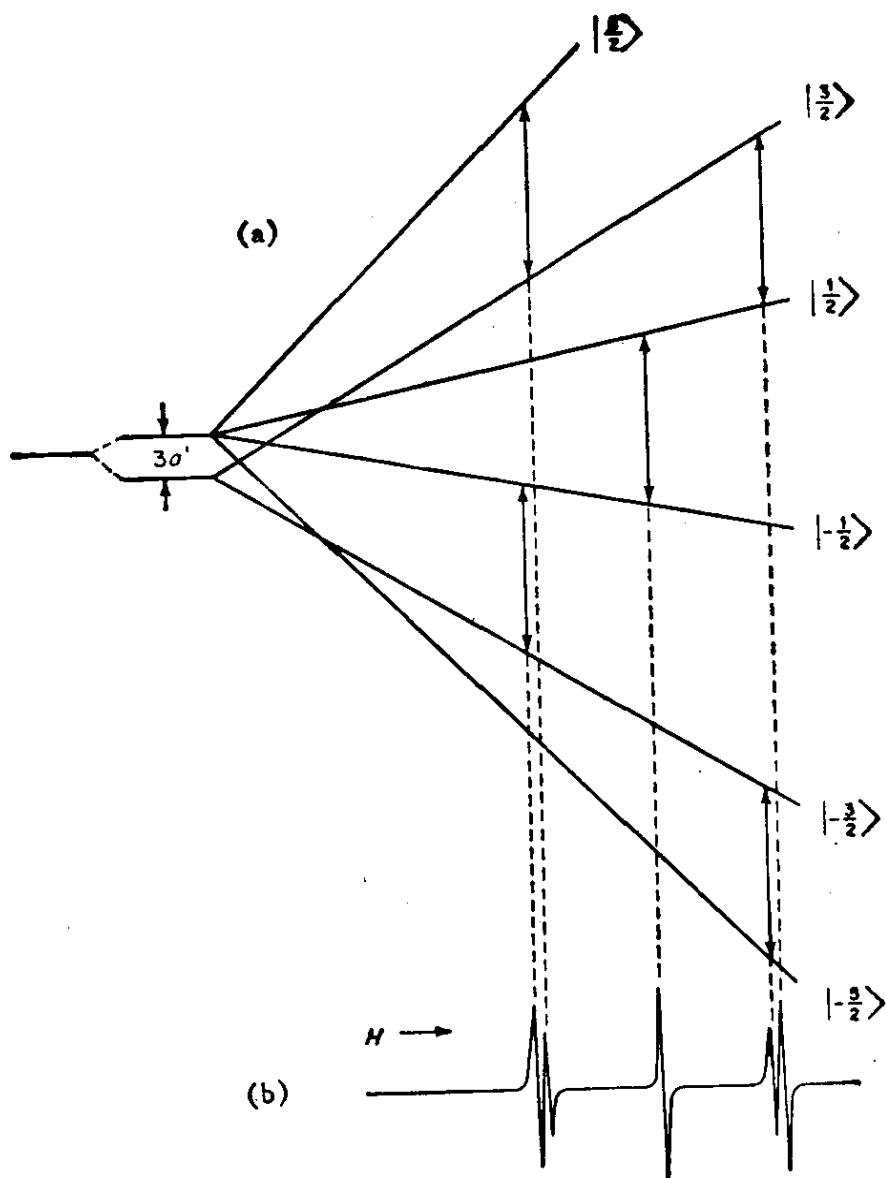


图 5-20

(a) $3d^5$ (八面体型)离子的能级图

(b) 在 $h\nu \gg 3a'$ 的情况下的 ESR 谱

此图只能用在 H 平行于正八面体主轴的情况

$$W_{\pm\frac{1}{2}} = a' \pm \frac{1}{2} g\beta H$$

$$W_{\frac{5}{2}, \frac{-3}{2}} = \frac{1}{2} (g\beta H - a') \pm \frac{1}{2} (16g^2\beta^2 H^2 + 16a'g\beta H + 9a'^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$W_{\frac{3}{2}, \frac{-5}{2}} = -\frac{1}{2} (g\beta H + a') \pm \frac{1}{2} (16g^2\beta^2 H^2 - 16a'g\beta H + 9a'^2)^{\frac{1}{2}}$$

(5-85)

如果 H 很大, W 的下标就代表 \hat{S}_z 的本征值. 能级和磁场的关系

示于图 5-20.

高自旋 $3d^5$ 离子的 ESR 谱已在许多基质中和在很宽的温度范围内研究过. 例如曾在 $\sim 870\text{ K}$ 高温下观察过 NaCl 晶体中的 Mn^{2+} 离子的 ESR 谱. 产生这种非常有利情况的原因是, 由于激发态都远离 6A_1 基态, 基态和激发态间只有很小的自旋-轨道偶合. 此外, 由于它是奇数个电子的体系, Kramer 简并度保证它的能级至少是二重简并的. 因此即使它有很大的零场分裂时, 用通常的 X 波段 ESR 仪也仍能看到 ESR 线.

在 SrTiO_3 中的 Fe^{3+} 离子也属于 $3d^5$ (高自旋)(八面体型). 这里 Fe^{3+} 取代了 Ti^{4+} 离子, 而原来 Ti^{4+} 周围的氧离子是正八面体配位的. 图 5-21 显示了在 $H \parallel [0, 0, 1]$ 时的 ESR 谱^[114]. 它的外侧两线是 $|\pm \frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm \frac{1}{2}\rangle$, 内侧两线是 $|\pm \frac{5}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm \frac{3}{2}\rangle$, 中央单线是 $|\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$, 它们的强度比应是 8:5:9:5:8. 从图

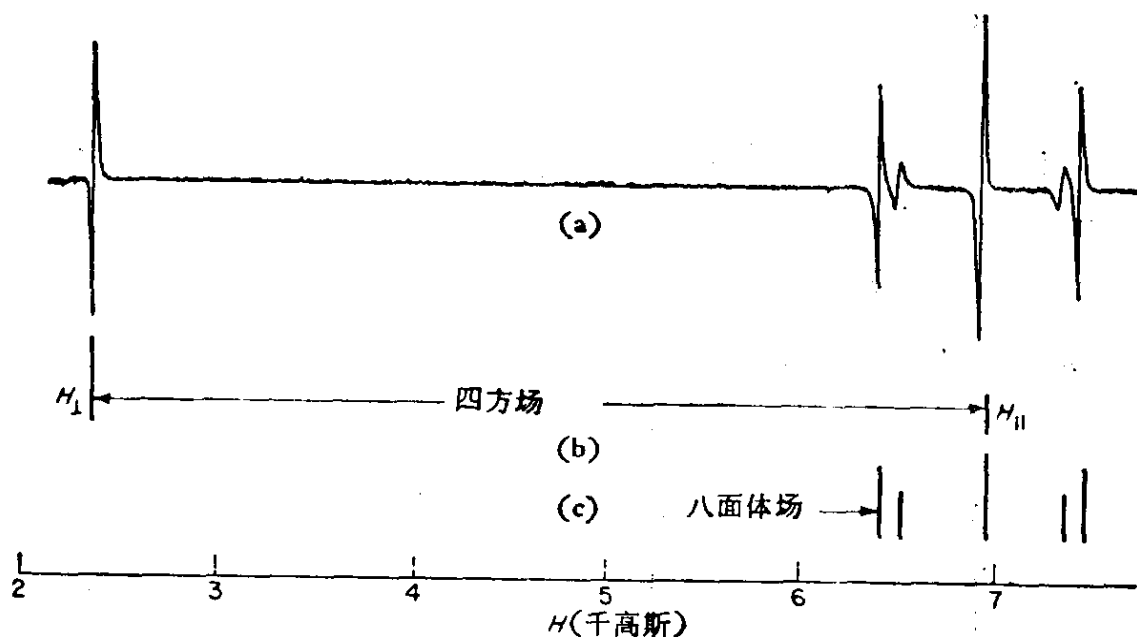


图 5-21

- (a) $H \parallel [001]$ 时 SrTiO_3 中 Fe^{3+} 离子的 ESR 谱. 这里 Fe^{3+} 有两种位置. 一种处于四方场中, 另一种处于八面体场中
 (b) 是磁场平行于八面体主轴方向时, 处于四方对称晶位的 Fe^{3+} 的理论杆谱
 (c) 是处于八面体对称晶位的 Fe^{3+} 的理论杆谱

5-22 中一次微分线的高度来看，似乎它和理论不符合，其实这是由于它们的线宽并不相同。实验证明，它的积分强度的确符合理论值。在某些基质中， Fe^{3+} 的谱线可以相当狭窄，这时就可在中央线两侧看到由 ^{57}Fe ($I = \frac{1}{2}$) 产生的一对超精细线， $A = 0.00105$ 厘米 $^{-1}$ 。

图 5-22 给出了 MgO 中 Mn^{2+} 离子的 ESR 谱。它有六堆类似图 5-21 中的 Fe^{3+} 线，其中第五堆的谱线有些重叠。这是 ^{55}Mn ($I = \frac{5}{2}$) 的超精细相互作用引起的。对 Mn^{2+} 来说，参数 a' (0.001901 厘米 $^{-1}$) 比超精细常数 a (0.00811 厘米 $^{-1}$) 小得多，而且

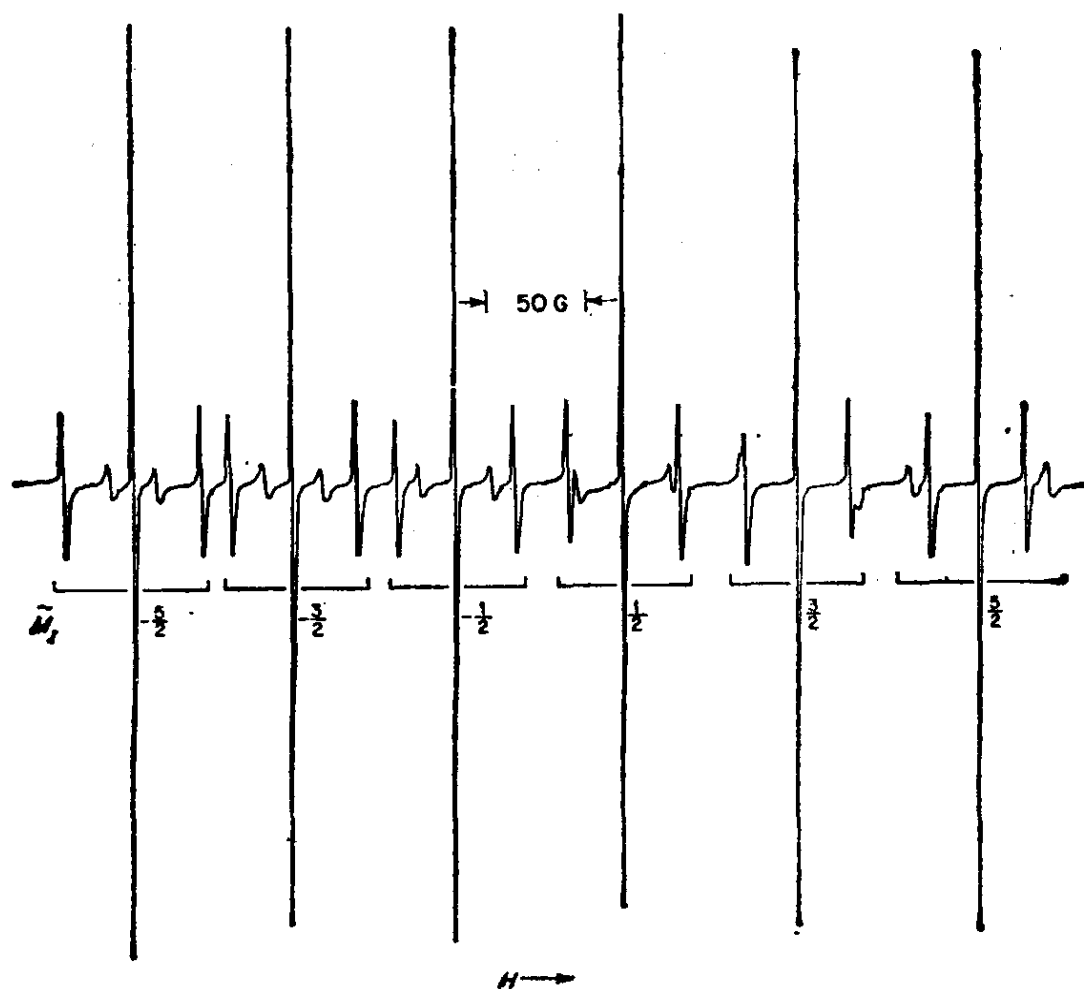


图 5-22 MgO 中 Mn^{2+} 离子的室温 ESR 谱 ($\nu \approx 9.3$ 千兆赫) 由于超精细分裂比零场分裂大得多 ($a \gg a'$) 故出现六组五重线 (图下数字表示这组五重线的 \tilde{M}_1 值)

它也比 Fe^{3+} 的 a' (0.02038 厘米^{-1}) 小得多。因此，相当于跃迁 $\left| -\frac{1}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left| \frac{1}{2} \right\rangle$ 的六重线只表现出很小的角度依赖性。所以即使是粉末或溶液样品，这组六重线也还是可看到的。而其它各组谱线由于各向异性程度很大，在粉末或溶液样品中是看不到的。对于在一些八面体基质中的 Fe^{3+} 离子，也可看到粉末样品的 $\left| -\frac{1}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left| \frac{1}{2} \right\rangle$ 跃迁。但在溶液样品中只能看到一条宽线，原因是各向异性太大了。溶液中的 Fe^{3+} 离子，如 $[\text{FeCl}_4]^-$ ，可能是四面体配位的^[115]。

$3d^5$ (高自旋) 离子的 g 值总很接近于 g_0 ，原因是它的激发态都远离基态。例如 CaO 中的 Mn^{2+} ， $g=2.0009$ ^[116]， CaO 中的 Fe^{3+} ， $g=2.0052$ ， ZnS 中的 Cr^{3+} ， $g=1.9995$ ^[117]。

(2) $3d^5$ (高自旋) (八面体型 + 四方型)

在低对称晶体场中，(5-82) 式上要加上

$$D\left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2\right) + E\left(\hat{S}_z^2 - \hat{S}_y^2\right)$$

的项，这里 D 和 E 通常都比 a' 大得多，所以可用 (5-53) 式的自旋哈密顿。 g 通常是各向同性的，并且非常接近 g_0 。在四方场中 ($E=0$)，如果 \mathbf{H} 平行于四方轴，则能级图示于图 5-23 (这里 $D \approx 0.1 \text{ 厘米}^{-1}$)。如果 \mathbf{H} 不是平行四方轴，能级表示式就十分复杂。

如果 $D \gg h\nu$ ，只能看到

$$\left| \frac{1}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left| -\frac{1}{2} \right\rangle$$

跃迁。对于 $\mathbf{H} \parallel Z$ 的情形，可用“虚构”自旋 $S' = \frac{1}{2}$ 的自旋哈密顿描述它。这样，函数 $\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ 就是 \hat{S}_z 的本征函数。 $\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ 态的能量为 $\pm \frac{1}{2} g_0 \beta H_z$ 。所以 $g_1 = g_0$ 。

对于 $\mathbf{H} \parallel X$ ，我们应当记住，真正的自旋是 $\frac{5}{2}$ ，所以以 $|S, M_s\rangle$ 为基时，哈密顿矩阵应是

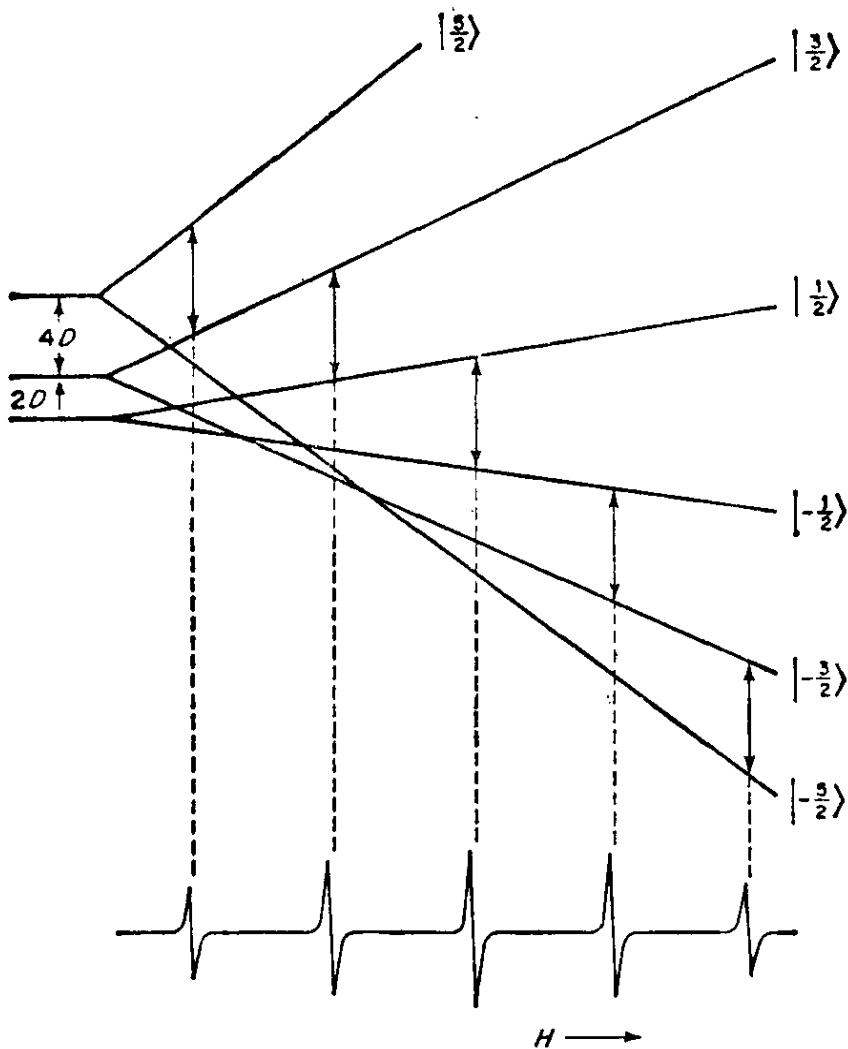


图 5-23 d^5 离子在弱四方场中的能级和允许跃迁, H 平行四方轴

$$\mathcal{H}_{\text{磁}} = \begin{matrix} \left\langle \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right| & \left[\begin{array}{cc} 0 & \frac{3}{2} g_e \beta H_x \\ \frac{3}{2} g_e \beta H_x & 0 \end{array} \right] \\ \left\langle \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \right| & \end{matrix} \quad (5-86)$$

相应的久期方程的解为 $\pm \frac{3}{2} g_e \beta H_x$, 因此 $g_{\perp} = g_{xx} \approx 6$. 其能级示于图 5-24.

经过适当的处理, 在 SrTiO_3 中处于八面体配位环境的 Fe^{3+} 离子可以转化成四方体系. 其中 $g_{\perp} = 2.0054$, $g_{\parallel} = 5.993$. 这里 $D = 1.42 \text{ 厘米}^{-1}$ 确实大于 $h\nu$.

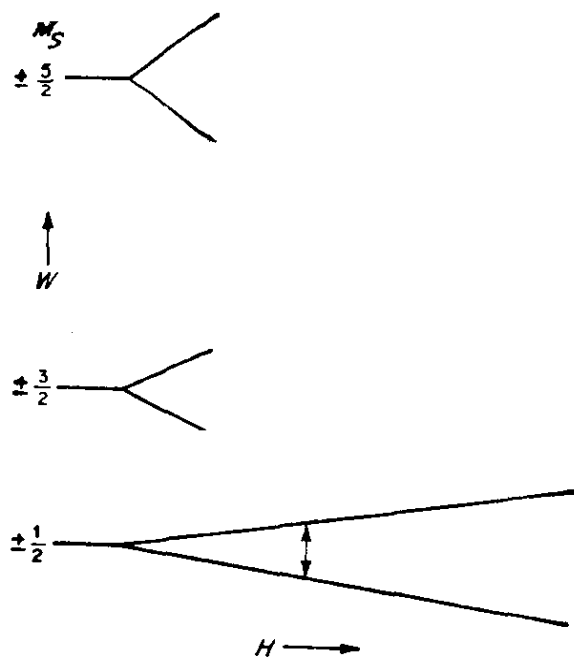


图 5-24 d^5 离子在强四方场中的能级图, H 平行于四方轴

$D \gg h\nu$, 因此只能看到 $\left| +\frac{1}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left| -\frac{1}{2} \right\rangle$ 跃迁

在四方场中的 Fe^{3+} , 有一个重要的生物例子. 这就是血红蛋白 (hemoglobin), 其结构如图 5-25.

高自旋 Fe^{3+} 原子处在很强的轴对称晶体场中, 所以 D 很大 ($20-30 \text{ 厘米}^{-1}$), 因此体系的行为可以用“虚构”自旋 $S' = \frac{1}{2}$ 描述.

$g_{\parallel} = 2, g_{\perp} = 6$. g 张量的各向异性很大, 这就给测定正铁血红素 (heme) 平面相对于晶轴的取向提供了一个很灵敏的实验方法. 我们只要用典型的测定单晶谱的方法, 测定三个晶轴平面中 g 因子和角度的关系就能决定每个正铁血红素平面及其法线的取向, 并且能得到 g 张量主值和方向余弦. 图 5-25 是 A 型肌红蛋白晶体中正铁血红素平面的取向^[118].

血红蛋白的 ESR 谱也可在无规取向体系中看到. 图 5-26(a) 是 77K 中正铁肌红蛋白在酸性形式中的 ESR 谱^[119]. 这是轴对称 g 张量的谱. 这时正铁血红素第六位置上的是 H_2O . 但如果 $pH \sim 10.5$, 则得图 5-26(b). 这时 g 张量各向异性很小, 说明晶体场不再是轴对称的. OH^- 和血红素的结合比 H_2O 强得多, 因此看来

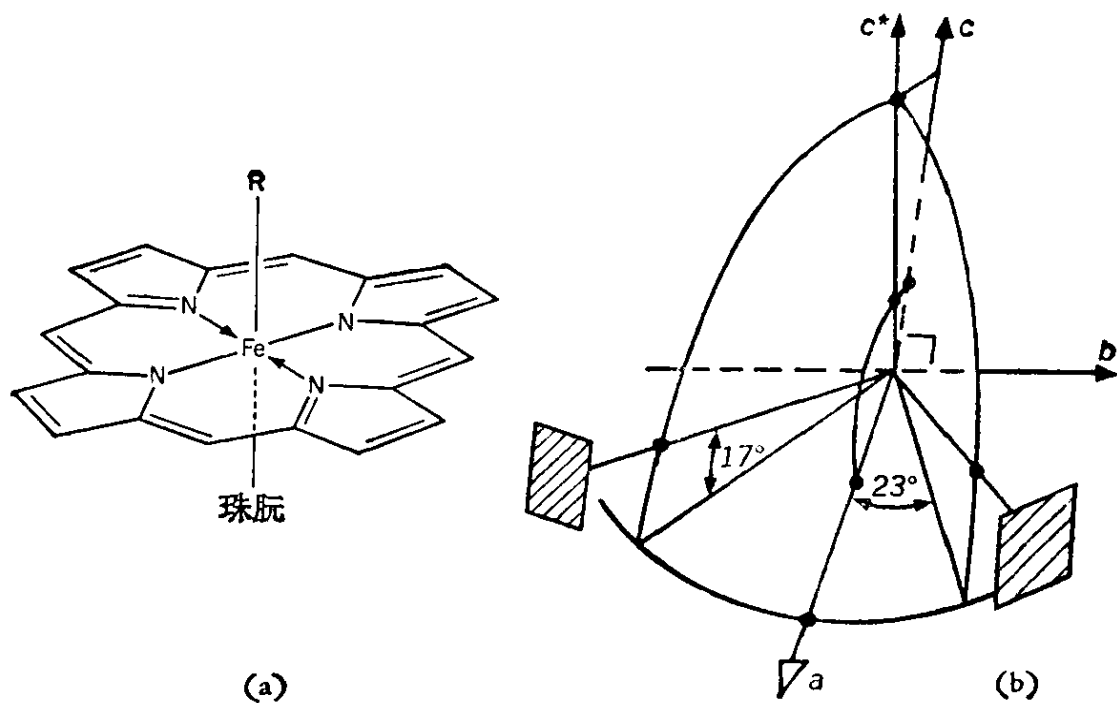


图 5-25

(a) 血红朊分子中, 正铁血红素部分的结构

(b) 正铁血红素平面和法线的取向(样品是 A 型肌红朊单晶)

注意在 (a) 图中四个配位体是卟啉环上的氮原子, 它们构成平面结构, 第五个配位体是组氨酸的氮原子, 它连到血红朊的珠朊部分

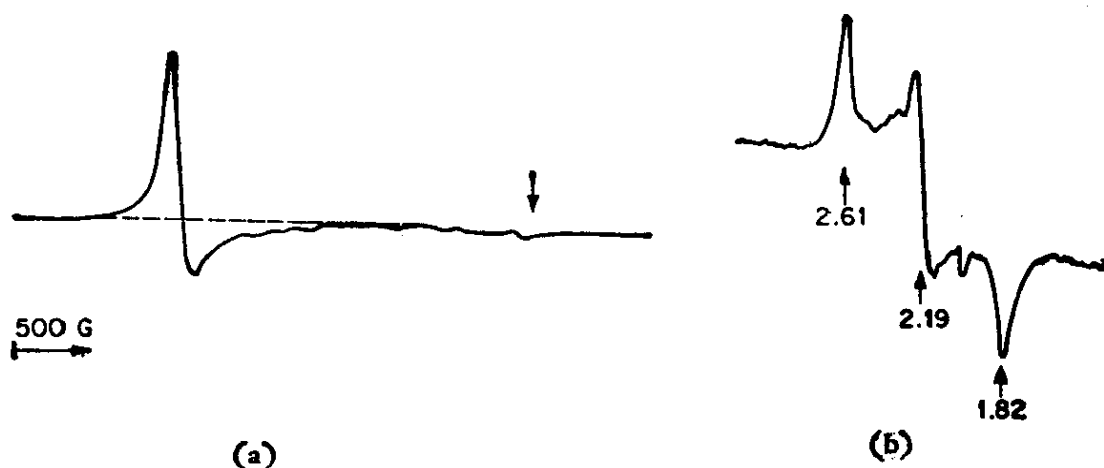


图 5-26 正铁肌红朊水溶液(冰冻状态)的 ESR

(a) 167K 酸性形式 (pH6.0) [正铁肌红朊. 强线在 $g_{\perp}=6$, 弱线(箭头所示)在 $g_{\parallel}=2$]

(b) 77K 碱性形式 (pH11.0) (它的 g 各向异性很小, 说明已成低自旋 Fe^{3+})

它已从高自旋 Fe^{3+} 态转变到低自旋 Fe^{3+} 离子, 磁化率的研究也确证了这一点。

溶液中 Fe^{3+} 的 ESR 具有非常大(1000 高斯)的线宽. 产生这么大线宽的原因可能是它具有非正八面对称的瞬态配位体分布. 因此它有很大, 且变化的零场分裂. 但如果我们在 $\text{pH} > 5$ 的条件下, 用 F^- 离子络合它, 它就形成稳定的正八面体络离子 FeF_6^{3-} , 得到的是线宽仅为 11 高斯的七条线. 其强度为 1:6:15:20:15:6:1^[120], 显然, 这是六个 ^{19}F 核引起的超精细分裂, 这种络合技术可以应用到其它离子. 如果这些离子由于线宽太宽而不能在溶液中观察, 那么络合后线宽就可能变狭窄.

5-9 具有轨道简并基态的离子

在前几节中所讨论的离子, 基态都是轨道非简并的. 因此, 应用二级微扰理论就可以阐明 g 因子偏离 g_e 值的程度. 从这节开始我们讨论的离子是具有轨道简并基态的离子, 即晶场没有完全解除自由离子的轨道简并度, 因而基态仍具有净的轨道角动量. 对于这种体系, 我们不能独立地处理自旋角动量和轨道角动量, 所以上述方法不再适用. 现在自旋-轨道耦合算符应当用基态的总角动量表示之. 由于能级分裂后, 能态间的能量间隔总是比 kT 大得多, 所以我们主要考虑最低能态. 主要的任务是决定这个能态的简并度和本征函数, 因为它们决定着 ESR 谱的特征. 表 5-7 列出了下面几节中要讨论的在各种不同晶体场中的轨道简并基态离子.

1. D 态离子

(1) $3d^1$ (八面体型)

在八面体场中, $3d^1$ 自由离子的 2D 态分裂为二, 最低状态是 T_{2g} 态. 这是轨道三重简并的, 因此即使是零级近似, 基态仍然保留一些轨道角动量. 这里, 我们可以把三个简并的 T_{2g} 状态看成是一个具有“虚构”轨道角动量量子数 $L' = 1$ 的状态的三个分量.

表 5-7 轨道简并基态的离子

节次	离 子	晶体场对称性	符 号
1	<i>D</i> 态离子		
	$3d^1$	八面体场	$3d^1$ (八面体型)
	$3d^1$	八面体场+四方畸变	$3d^1$ (八面体型+四方型)
	$3d^1$	八面体场+三方畸变	$3d^1$ (八面体型+三方型)
	$3d^5$ (低自旋)	八面体场+四方畸变	$3d^5$ (低自旋)(八面体型+四方型)
	$3d^9$	四面体场+四方畸变	$3d^9$ (四面体型+四方型)
	$3d^6$ (高自旋)	八面体场	$3d^6$ (高自旋)(八面体型)
2	<i>F</i> 态离子		
	$3d^2$	八面体场	$3d^2$ (八面体型)
	$3d^2$	八面体场+三方畸变	$3d^2$ (八面体型+三方型)
	$3d^7$ (高自旋)	八面体场	$3d^7$ (高自旋)(八面体型)
3	Jahn-Teller 分裂		
	$3d^9$	八面体场	$3d^9$ (八面体型)
	$3d^7$ (低自旋)	八面体场	$3d^7$ (低自旋)(八面体型)

换言之. 我们可以用 $|M_L\rangle$ 来表征这三个简并状态, 其中 $M_L=1, 0, -1$. 必须注意: 现在我们在 L 上加上一撇, 原因是, 严格的讲 L 只能应用到球对称体系. Abragam, Pryce 指出^[121], 如果我们把基态看成是 $L'=1$ 的体系, 哈密顿算符就不能简单的表示成 (5-32) 式, 而是需要作一些修改, 修改后的式子如下:

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}'_{\text{磁}} + \mathcal{H}'_{\text{自旋轨道}} = \beta(-\alpha\hat{L}' + g_e\hat{S}) \cdot H - \alpha\lambda\hat{L}' \cdot \hat{S} \quad (5-87)$$

这里 α 是一个参数. 对于 *D* 态离子, $\alpha \cong 1$, 对于 *F* 态离子 $\alpha \cong \frac{3}{2}$.

$3d^1$ 离子的 $S = \frac{1}{2}$, 因此它至少有一个 Kramer 二重简并度.

为了计算 $\mathcal{H}'_{\text{自旋轨道}}$ 对基态的影响, 我们可以采用 $|M_L, M_S\rangle$ 作为基函数. 虽然在这六个基函数中, 只有 $|\pm 1, \pm \frac{1}{2}\rangle$ 是 $\mathcal{H}'_{\text{自旋轨道}}$ 的本征函数. 其余四个函数 $|\pm 1, \mp \frac{1}{2}\rangle$ 和 $|0, \pm \frac{1}{2}\rangle$ 都不是 $\mathcal{H}'_{\text{自旋轨道}}$ 的本征函数.

现在我们也引进一种总角动量算符 $J' = L' + S$, 它就象原子

中的 $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$. 注意 \hat{J}_z 和 \hat{L}_z, \hat{S}_z 是可对易的, 因此函数 $|M'_L, M'_S\rangle$ 也是 \hat{J}_z 的本征函数, 虽然一般说来它们并不是 \hat{J}^2 的本征函数. 对于函数 $|\pm 1, \pm \frac{1}{2}\rangle$, \hat{J}_z 的本征值为 $M'_J = \pm \frac{3}{2}$. 它又是

$\mathcal{H}'_{\text{自旋轨道}}$ 的本征函数, 故 $|\pm 1, \pm \frac{1}{2}\rangle$ 态的能量为

$$\begin{aligned} & \left\langle \pm 1, \pm \frac{1}{2} \left| \mathcal{H}'_{\text{自旋轨道}} \right| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= -\alpha\lambda \left\langle \pm 1, \pm \frac{1}{2} \left| \hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2} (\hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+) \right| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= -\frac{\alpha\lambda}{2} \end{aligned} \quad (5-88)$$

函数 $|0, \pm \frac{1}{2}\rangle$ 和 $|\pm 1, \mp \frac{1}{2}\rangle$ 的 $M'_J = \pm \frac{1}{2}$, 但它们不是 $\mathcal{H}'_{\text{自旋轨道}}$ 的本征函数, 要得到能级必须解久期方程, 其哈密顿矩阵为

$$\mathcal{H}'_{\text{自旋轨道}} = \begin{array}{c} \left\langle \pm 1, \mp \frac{1}{2} \right| \\ \left\langle 0, \pm \frac{1}{2} \right| \end{array} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \alpha\lambda & -\frac{1}{\sqrt{2}} \alpha\lambda \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \alpha\lambda & 0 \end{bmatrix} \quad (5-89)$$

解它的久期方程, 即得两个能级, $\alpha\lambda$ 和 $-\frac{1}{2}\alpha\lambda$, 其中 $W_{\frac{1}{2}} = \alpha\lambda$, 是二重简并的, $W_{\frac{3}{2}} = -\frac{\alpha\lambda}{2}$, 是四重简并的, 它们的本征函数为

能级	偶合表象函数 $ J', M'_J\rangle$	无偶表象函数 $ M'_L, M'_S\rangle$
$W_{\frac{3}{2}} = -\frac{1}{2}\alpha\lambda$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$ 1, \frac{1}{2}\rangle$
	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\sqrt{\frac{1}{3}} 1, -\frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} 0, \frac{1}{2}\rangle$
	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$\sqrt{\frac{1}{3}} -1, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} 0, -\frac{1}{2}\rangle$
	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$ -1, -\frac{1}{2}\rangle$
$W_{\frac{1}{2}} = \alpha\lambda$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\sqrt{\frac{2}{3}} 1, -\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} 0, \frac{1}{2}\rangle$
	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$\sqrt{\frac{2}{3}} -1, \frac{1}{2}\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} 0, -\frac{1}{2}\rangle$

为这个轨道单重态仍是自旋二重简并的，亦即它是 Kramer 二重简并态。

如果自旋-轨道偶合作用不为零，那么，即使是很小的自旋-轨道偶合作用也会解除轨道简并度(图 5-27)。对于 $0 < \delta \gg \lambda$ 的情形，我们可以从 Δ 张量得到 g 因子。设四方轴为 Z 轴，则

$$\begin{aligned} A_{zz} &= -\frac{\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\langle 2| - \langle -2|) \hat{L}_z \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (|2\rangle + |-2\rangle) \right]^2}{\Delta} \\ &= -\frac{4}{\Delta} \end{aligned} \quad (5-93)$$

所以

$$g_{\parallel} = g_{zz} = g_e - \frac{\delta\lambda}{\Delta} \quad (5-94)$$

$$\begin{aligned} A_{xx} &= -\left\{ \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\langle 2| - \langle -2|) \frac{1}{2} \hat{L}_+ |1\rangle \right]^2 \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\langle 2| - \langle -2|) \frac{1}{2} \hat{L}_- |-1\rangle \right]^2 \right\} / \delta = -\frac{1}{\delta} \end{aligned} \quad (5-95)$$

所以

$$g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy} = g_e - \frac{2\lambda}{\delta} \quad (5-96)$$

因此，对于 $3d^1$ 离子在四方场中，并且 $0 < \delta \gg \lambda$ ， $\Delta \gg \delta$ ，理论预言， g_{\parallel} 和 g_{\perp} 都应小于 g_e ，且 g_{\perp} 应小于 g_{\parallel} 。对于 $\frac{\lambda}{\delta} = 0.1$ ， $g_{\perp} = 1.8$ 。

实验上确实看到了下列 $3d^1$ 离子的 ESR 谱： Sc^{2+} ， Ti^{3+} ， V^{4+} ， Cr^{5+} ， Mn^{6+} 。虽然它们都只有一个 d 电子，但离子电荷数增加时，共价性格就愈显重要。电荷转移到配位体后会降低自旋-轨道偶合参数的有效值。所以，是某些情形中，甚至会出现 $g_{\perp} > g_{\parallel}$ 的情形。因此可以预期，采用晶体场近似时，具有低电荷数的离子应当较符合实验值。因为它的共价性格最少。

在八面体氧化物 CaO 中的 Ti^{3+} 是属于 $3d^1$ (八面体型+四方型)离子。当在次邻近位置上存在有阳离子空穴时，对称性就降低为四方对称。实验结果是 $g_{\parallel} = 1.9427$ ， $g_{\perp} = 1.9380$ ，符合 $g_{\parallel} > g_{\perp}$ 。

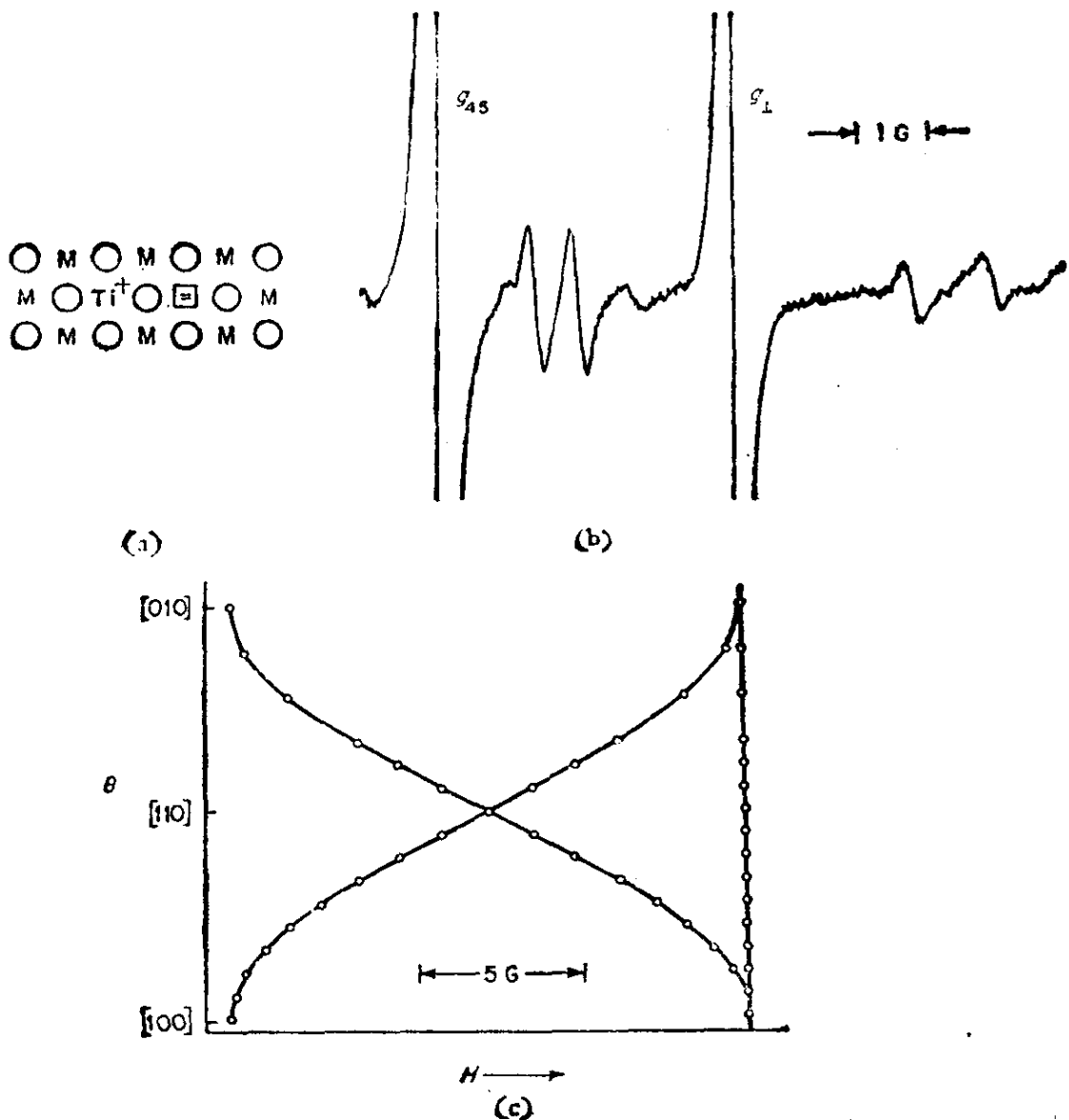


图 5-28

- (a) Ti^{3+} 离子俘获在 CaO 的次邻近阳离子空穴上(示意图)
 (b) 在 CaO 中占据四方对称晶位的 Ti^{3+} 离子的 ESR 谱 ($T=77\text{K}$, $\nu=9.5$ 千兆赫. 磁场 $H \langle 110 \rangle$ 晶轴平行)
 (c) 当晶体在 (001) 平面旋转时, CaO 中 Ti^{3+} ESR 线共振磁场随角度 θ 的变化.

VO^{2+} 络合物是研究得较透彻的 $3d^1$ 离子, 它的特点是, 有一个很强的四方场叠加在八面体场上, 即 δ 很大. 因此当未成对电子在 d_{xy} 轨道时, 激发态就离得远些, 弛豫作用较弱. T_1 变长, 所以可在室温看到它的 ESR 谱.

在 KBr 单晶中的 $\text{VO}(\text{CN})_5^{3-}$ 离子有两组谱线^[122], 强度比为

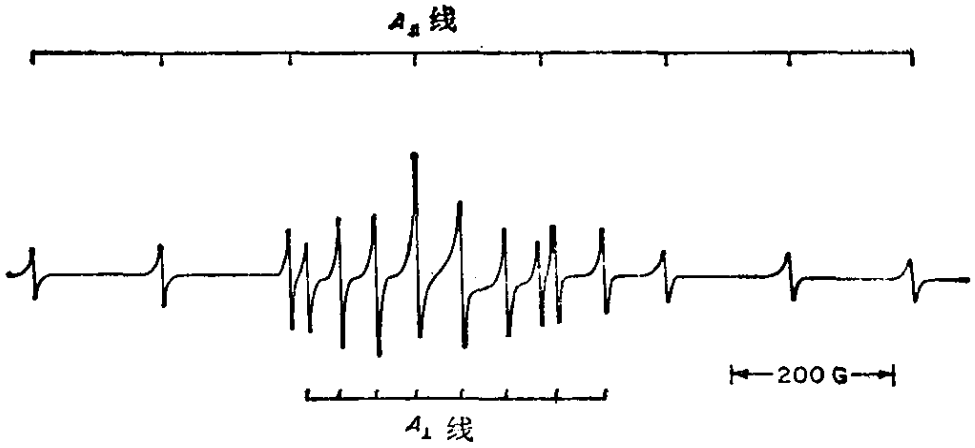


图 5-29 在 KBr 单晶中 $\text{VO}(\text{CN})_6^{3-}$ 离子的 ESR 谱
磁场平行 [001] 方向

1:2 (图 5-29)。一组是 $H \parallel V-O$ 轴，另一组是 $H \perp V-O$ 轴。
 $g_{\parallel} = 1.9711$, $g_{\perp} = 1.9844$ 。虽然这两个 g 值都小于 g_e ，但是 $g_{\perp} > g_{\parallel}$ 和晶体场理论的预言相反，这是因为含氰的络离子具有很强的共价键性格。晶体场理论不能正确反映客观事实。如果采用更好的理论，把配位体明显地考虑在分子轨道理论计算中，就会得到 $g_{\perp} > g_{\parallel}$ 的正确结果。分子轨道计算表明， g_{\parallel} 只受到 XY 平面（赤道平面）上配位键的影响，而 Z 轴上的 $V-O$ 键将影响 g_{\perp} 。观察溶液中 $\text{VO}(\text{CN})_6^{3-}$ 离子的 ^{13}C 超精细分裂进一步证明了配位体直接参与了共价键的形成。

(3) $3d^1$ (八面体型 + 四方型), $\Delta \gg \lambda \approx \delta$

现在我们考虑更复杂的情形，即 λ 和 δ 是同一数量级的。在这个情形中，我们不能把 λ 和 δ 的影响区别开来。要得到零磁场时的能级，必须把哈密顿

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{四方}} + \mathcal{H}_{\text{自旋轨道}} \quad (5-97)$$

作用到 T_{2g} 态的六个未微扰的函数上，它们是

$$\left| G, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| 2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle - \left| -2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

$$\left| 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| -1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

和

$\mathcal{H}_{四方}$ 的表达式本应是(5-20)式, 但由于 $\mathcal{H}_{八面体}$ 不会引起 T_{2g} 态的分裂, 因此不必包括在内, 所以(5-97)式可写成

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{-\delta}{9}(3\hat{L}_z^2 - 6) + \lambda \left[\hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2} (\hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+) \right] \quad (5-98)$$

式中 $\delta = -9\alpha_t$.

由于基函数有六个, 因此哈密顿矩阵是 6×6 矩阵, 但这里 $\left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle$ 和 $\left| -1, \frac{1}{2} \right\rangle$ 已经是 $\hat{\mathcal{H}}$ 的本征函数. 例如

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \left[-\frac{\delta}{9}(3\hat{L}_z^2 - 6) + \lambda \hat{L}_z \hat{S}_z \right] \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ &\quad + \frac{\lambda}{2} (\hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+) \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \left(\frac{\delta}{3} - \frac{\lambda}{2} \right) \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{6}}{2} \lambda \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned}$$

这后一项 $\left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle$ 属于 2E_g , 因此在 T_{2g} 态的 6×6 矩阵中没有非对角矩阵元, 或者说 $\left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle$ 已是这个矩阵的本征函数, 本征值为

$$W_0 = \delta \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2} \eta \right) \quad (5-99)$$

式中 $\eta = \lambda/\delta$.

$\hat{\mathcal{H}}$ 作用到其余函数, 得到

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} \left| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= \left(\frac{\delta}{3} + \frac{\lambda}{2} \right) \left| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ \hat{\mathcal{H}} \left| G, \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= -\frac{2\delta}{3} \left| G, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \mp \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \left| \mp 1, \mp \frac{1}{2} \right\rangle \\ &\quad \pm \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \left(\left| 2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + \left| -2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \right) \end{aligned}$$

这里函数 $\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| 2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + \left| -2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \right)$ 也属于 2E_g , 故亦可不考虑, 所以整个 6×6 矩阵是由两个 2×2 矩阵和两个 1×1 矩阵所组成, 其 2×2 矩阵为

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \begin{array}{cc} & \left| +1, +\frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| G, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left\langle +1, +\frac{1}{2} \right| & \left[\begin{array}{cc} +\frac{\delta}{3} + \frac{\lambda}{2} & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \\ \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & -\frac{2\delta}{3} \end{array} \right] \\ \left\langle G, -\frac{1}{2} \right| & \end{array} \quad (5-100)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = \begin{array}{cc} & \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left\langle -1, -\frac{1}{2} \right| & \left[\begin{array}{cc} +\frac{\delta}{3} + \frac{\lambda}{2} & -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} \\ -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} & -\frac{2\delta}{3} \end{array} \right] \\ \left\langle G, +\frac{1}{2} \right| & \end{array} \quad (5-101)$$

显然, 当 $\lambda=0$ 时, 函数 $\left| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ 和 $\left| G, \mp \frac{1}{2} \right\rangle$ 是不会相混的, 函数 $\left| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ 和 $\left| \pm 1, \mp \frac{1}{2} \right\rangle$ 是简并的, 它们和 $\left| G, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ 的能量间隔为 δ .

这些 2×2 矩阵是很易对角化的, 用坐标旋转矩阵法对角化的结果是

$$W_{\pm} = \frac{\delta}{2} \left[\left(\frac{1}{2} \eta - \frac{1}{3} \right) \pm \mathcal{S} \right] \quad (5-102)$$

式中

$$\mathcal{S} = \left[\left(1 + \frac{1}{2} \eta \right)^2 + 2\eta^2 \right]^{1/2} \quad (5-103)$$

其相应的本征函数为

$$\left. \begin{array}{l} |\psi_+\rangle = \cos \omega \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sin \omega \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle \\ |\psi'_+\rangle = \cos \omega \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle + \sin \omega \left| G, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |\psi_-\rangle = \sin \omega \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle + \cos \omega \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle \\ |\psi'_-\rangle = -\sin \omega \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle + \cos \omega \left| G, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{array} \right\} \quad (5-104)$$

在零磁场时, $|\psi_+\rangle$ 和 $|\psi'_+\rangle$ 组成一个 Kramer 二重态, 能量为 W_+ , 同样 $|\psi_-\rangle$ 和 $|\psi'_-\rangle$ 也组成一个 Kramer 二重态, 能量为 W_- . ω 和 η 的关系为

$$\left. \begin{aligned} \tan 2\omega &= \frac{\sqrt{2}\eta}{1 + \frac{1}{2}\eta} \\ \sin^2 \omega &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1 + \frac{1}{2}\eta}{\mathcal{J}} \right) \\ \cos^2 \omega &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1 + \frac{1}{2}\eta}{\mathcal{J}} \right) \\ \sin \omega \cos \omega &= \frac{\eta}{\sqrt{2}\mathcal{J}} \end{aligned} \right\} \quad (5-105)$$

图 5-30 示出了 W_+ , W_0 , W_- 和 η 的关系. 当 $\delta \rightarrow 0$ 时, W_0 和 W_- 趋向 $W = -\frac{\lambda}{2}$, 而 W_+ 趋向 $W = +\lambda$, 这就是(5-90)式的结果.

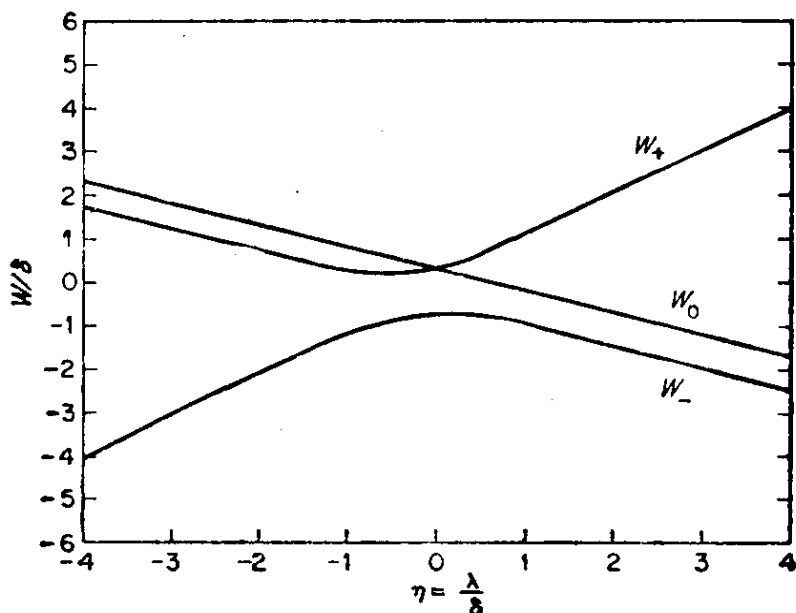


图 5-30 $3d^1$ (八面体型+四方型) 离子的 T_{2g} 态的能级分裂和 $\frac{\lambda}{\delta}$ 比值的函数关系

要得到基态(能量为 W_-)的 g_{\parallel} 和 g_{\perp} , 必须把(5-32)式中的 $\mathcal{H}_{\text{磁}}$ 作用到 $|\psi_{-}\rangle$ 和 $|\psi'_{-}\rangle$ 上, 按照自旋哈密顿理论, 这个基态可用一“虚构”自旋 $S' = \frac{1}{2}$ 来描写, 其中 $M_{S'} = \frac{1}{2}$ 联系到 $|\psi_{-}\rangle$, $M_{S'} = -\frac{1}{2}$ 联系到 $|\psi'_{-}\rangle$, 即

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2} \left| g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}'_z \right| \frac{1}{2} \right\rangle &= \langle \psi_{-} | \beta H_z (\hat{L}_z + g_e \hat{S}_z) | \psi_{-} \rangle \\ \left\langle \frac{1}{2} \left| g_{\perp} \beta H_x \frac{\hat{S}'_+}{2} \right| -\frac{1}{2} \right\rangle &= \langle \psi'_{-} | \beta H_x \left(\frac{\hat{L}_+ + g_e \hat{S}_+}{2} \right) | \psi'_{-} \rangle \end{aligned} \quad (5-106)$$

将(5-104), (5-105)代入(5-106)中, 即得

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= g_e (\cos^2 \omega - \sin^2 \omega) - 2 \sin^2 \omega \approx \frac{1}{\mathcal{J}} \left[3 \left(1 + \frac{1}{2} \eta \right) - \mathcal{J} \right] \\ g_{\perp} &= g_e \cos^2 \omega - 2 \sqrt{2} \sin \omega \cos \omega \approx \frac{1}{\mathcal{J}} \left(\mathcal{J} + 1 - \frac{3\eta}{2} \right) \end{aligned} \quad (5-107)$$

注意: 当 $\delta \rightarrow 0$ 时, $\mathcal{J} \rightarrow \frac{3}{2} \eta$, 因此, 当 $\lambda > 0$ 时, g_{\parallel} 和 g_{\perp} 都趋于零. 这就是 5-9 节中得到的结论. 即在纯八面体场中不可能看到 ESR 谱. 但是对于 $\lambda < 0$, $\delta = 0$, 基态将相当于 $J' = \frac{1}{2}$. 这时 $\eta \rightarrow \infty$, 因此

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= \frac{1}{\mathcal{J}} \left[3 \left(1 + \frac{1}{2} \eta \right) - \mathcal{J} \right] \rightarrow -\frac{2}{3\eta} \left[3 + \frac{3\eta}{2} + \frac{3\eta}{2} \right] \rightarrow -2 \\ g_{\perp} &= \frac{1}{\mathcal{J}} \left[\mathcal{J} + 1 - \frac{3\eta}{2} \right] \rightarrow -\frac{2}{3\eta} \left[-\frac{3\eta}{2} + 1 - \frac{3\eta}{2} \right] \rightarrow +2 \end{aligned}$$

这个例子说明 g 值可以是负的. 当 $\eta \rightarrow 0$, $\mathcal{J} \rightarrow 1$, g_{\parallel} 和 g_{\perp} 都趋于 2. 图 5-31 表示了 g 值和 η 的函数关系.

在上面的讨论中, 我们完全忽略了 E_g 态的作用. 由于 $\frac{\lambda}{\Delta}$ 很小, 因此它的影响可用微扰理论处理之, 考虑到 E_g 的微扰影响后, (5-107)式上要加上下列项:

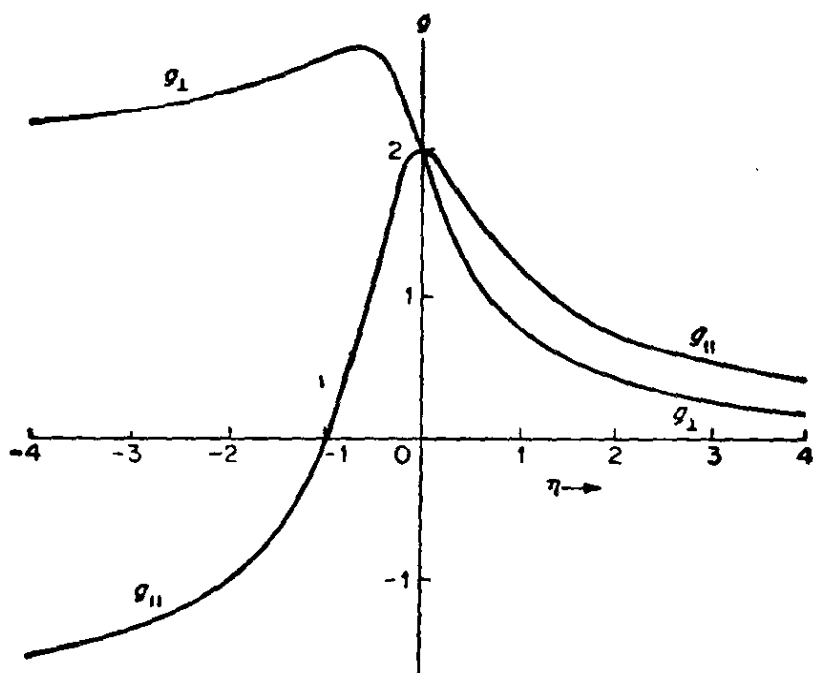


图 5-31 $3d^1$ (八面体型+四方型)离子的 g 值随着 $\eta = \frac{\lambda}{\delta}$ 变化的函数关系

$$\begin{aligned} \Delta g_{\perp} &= -\frac{8\lambda}{\Delta} \left(\cos^2 \omega + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \omega \cos \omega \right) \\ \Delta g_{\parallel} &= \frac{8\lambda}{\Delta} \left(\sin \omega \cos \omega + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin^2 \omega \right) \end{aligned} \quad (5-108)$$

Ti^{3+} 在 $CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 基质中所显示的 ESR 谱. $g_{\parallel} = 1.25$, $g_{\perp} = 1.14$. 虽然它的畸变是三方型的, 但作为一级近似, (5-107) 还可以应用. 从图 5-31 可以估计它的 $\eta \approx 0.6$, 如采用 Ti^{3+} 自由离子的 $\lambda = 154 \text{ 厘米}^{-1}$, 得到 $\delta \approx 250 \text{ 厘米}^{-1}$.

(4) $3d^1$ (八面体型+三方型)

许多 $3d$ 离子是属于这种情形的, 主要晶体场是八面体场加上很小的三方畸变. 八面体的外切立方体的体对角线是三方对称轴. 沿着这个方向拉伸或压缩, 就会在晶体场上加上三方畸变项. 通常总是选三方轴为 Z 轴. 这样得到的晶体场算符和波函数形式最简单. $3d^1$ (八面体型+三方型)离子的能级和波函数示于图 5-32. 它的能级分裂和 g 因子与 $3d^1$ (八面体型+四方型)的情形相同, 即

$$g_{\parallel} \approx g_e$$

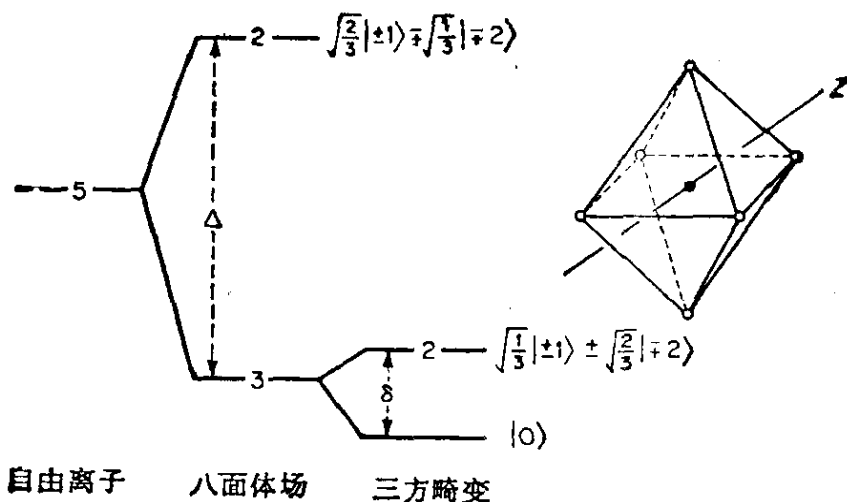


图 5-32 $3d^1$ (八面体型+三方型) 离子的能级分裂图
三方轴是外接立方体的体对角线

$$g_{\perp} \approx g_0 - \frac{2\lambda}{\delta}$$

上式中我们忽略了 Δ^{-1} 的项。

在乙酰基丙酮铝中的乙酰基丙酮钛是 $3d^1$ (八面体型+三方型) 离子, 它的 $g_{\parallel} = 2.000_2$, $g_{\perp} = 1.921_1$, $A_{\parallel} = 0.00063$ 厘米⁻¹, $A_{\perp} = 0.00175$ 厘米⁻¹[123]。由于 g_{\parallel} 的不可靠性, 估计 Δ 值在 2000 ~ 30000 厘米⁻¹, 但光谱在 5000—14000 厘米⁻¹ 的范围内没有吸收。根据 T_1 对温度的依赖关系, 表明 Δ 应在 2000—5000 厘米⁻¹。

(5) $3d^5$ (低自旋) (八面体型+四方型)

对于八面体场中的低自旋 $3d^5$ 离子, 其能级次序和轨道完全和 $3d^1$ (八面体型) 离子相同。由于 t_{2g} 能级中有五个电子, 这个体系可以看成是 t_{2g} 轨道中有一个正空穴。因此 $\lambda < 0$ 。

属于这种情形的一些实例是具有 MX_6^{n-} 形式的离子。根据我们的想象它应当是八面体对称的, 但事实上它往往带有小的四方或斜方畸变, 由于 δ 和 λ 的大小差不多相等, 所以应当用 (5-107) 式去算 g 值。由于 $\delta > 0$, $\eta < 0$, 故应当用图 5-31 的左侧。例如 $K_3Co(CN)_6$ 中的 Fe^{3+} , 实测的 $g_{\parallel} = 0.915$, $g_{\perp} = 2.2$ 。故从图 5-31 即知 $\eta \approx -0.5$, 由于 $\lambda = -103$ 厘米⁻¹ (自由离子值), 故 $\delta \approx 200$ 厘米⁻¹[124]。

(6) $3d^9$ (四面体型 + 四方型)

$3d^9$ (四面体型 + 四方型) 离子可以看成是在 t_{2g} 轨道中有一个正空穴的体系, 所以这个体系的能级分裂方式类似于 $3d^1$ (八面体型 + 四方型) 情形. 所有的关于 $3d^1$ (八面体型 + 四方型) 离子的公式都适用, 唯一的不同是 $\lambda < 0$. 不幸的是, d^9 (四面体型) 的实例是很少的, d^9 (四面体型 + 四方型) 的实例还一个也没有找到.

(7) $3d^6$ (高自旋) (八面体型)

在中等强度的八面体场中, $3d^6$ 自由离子的 5D 态分裂成 5E_g 和 $^5T_{2g}$, 其中 $^5T_{2g}$ 处在低能态 (图 5-33 和 5-34). 我们对强场情况不感兴趣, 因为它是逆磁基态. 对于弱场情况, 基态的自旋-轨道偶合作用把 $^5T_{2g}$ 态进一步按 J' 值分裂成 $J'=3, 2, 1$ 三个能级. 将

$$\mathcal{H}'_{\text{自旋轨道}} = -\alpha\lambda \hat{L}' \cdot \hat{S} = -\frac{\alpha\lambda}{2} (\hat{J}'^2 - \hat{L}'^2 - \hat{S}^2)$$

作用到 $|J', M_{J'}\rangle$, 即得

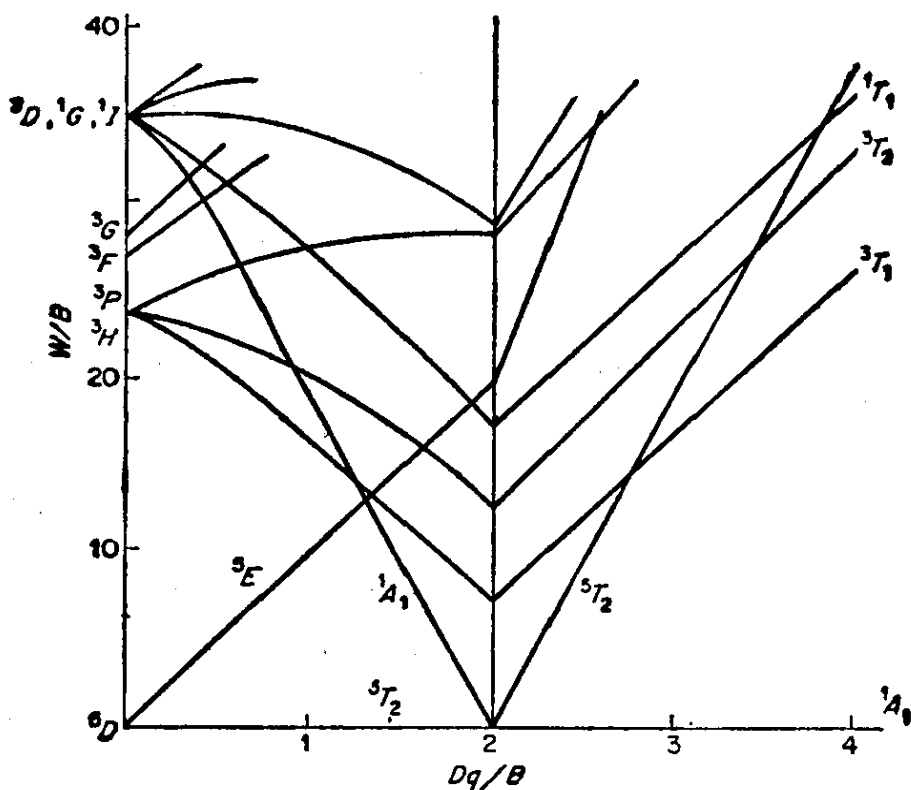


图 5-33 $3d^6$ (八面体型) 离子的田边-菅野图

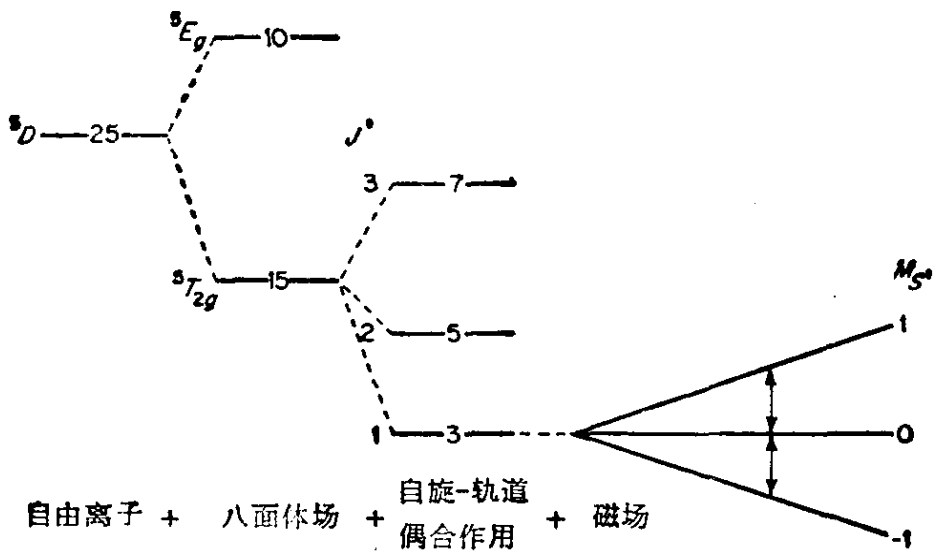


图 5-34 $3d^6$ (高自旋)(八面体型)离子的能级分裂在严格的八面体场中, 图右表明两个跃迁的共振磁场应当相同

$$\left. \begin{aligned} W_3 &= -2\alpha\lambda \approx -2\lambda \\ W_2 &= \alpha\lambda \approx \lambda \\ W_1 &= 3\alpha\lambda \approx 3\lambda \end{aligned} \right\} \quad (5-109)$$

这里 W 下标是指 J' 值, 如果再考虑到 E_g 状态引起的能态间的自旋-轨道偶合作用, 则 (5-109) 式中还应加上 $-\frac{18}{5} \frac{\lambda^2}{\Delta}$.

由于 $3d^6$ 大于半充满, $\lambda < 0$, 故最低能态是 W_1 态, 如果温度足够低, 那么只有这个能态是占有电子的. 注意 W_1 能级是三重简并的, 因为它有三个 $|J', M_{J'}\rangle$ 函数. 这里 $J'=1, M_{J'}=1, 0, -1$. 按照自旋哈密顿理论, 这个基态可以用一个虚构自旋 $S'=1$ 来表征它, 根据角动量理论, 我们可以把偶合表象波函数 $|J', M_{J'}\rangle$ 表成无偶表象波函数 $|M_L, M_S\rangle$ 的线性组合, 其中属于基态 W_1 的是

$$\left. \begin{aligned} |1, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{10}}|1, 0\rangle - \sqrt{\frac{3}{10}}|0, 1\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}}|-1, 2\rangle \\ |1, 0\rangle &= \sqrt{\frac{2}{5}}|0, 0\rangle - \sqrt{\frac{3}{10}}[|1, -1\rangle + |-1, 1\rangle] \\ |1, -1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{10}}|-1, 0\rangle - \sqrt{\frac{3}{10}}|0, -1\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}}|1, -2\rangle \end{aligned} \right\} \quad (5-110)$$

因此,它在磁场中的能级是

$$\left. \begin{aligned} W_{-1} &= \beta H \left(-\frac{3}{2} g_e - \frac{k'}{2} + \frac{18\lambda}{5\Delta} \right) \\ W_0 &= 0 \\ W_1 &= \beta H \left(\frac{3}{2} g_e + \frac{k'}{2} - \frac{18\lambda}{5\Delta} \right) \end{aligned} \right\} \quad (5-111)$$

这里 k' (<1) 称为轨道减弱因子. 引入 k' 的目的是考虑到电子可以离域到配位体上. 对于 $k' \approx 1$ 的 $3d^6$ (高自旋) (八面体型) 离子

$$g = \frac{7}{2} - \frac{18\lambda}{5\Delta} \quad (5-112)$$

对于自由 Fe^{2+} 离子, $\lambda = -103 \text{ 厘米}^{-1}$. 在 MgO 中, $\Delta \approx 10000 \text{ 厘米}^{-1}$, 计算得到 $g = 3.494$, 实验得 $g = 3.428$. 如果采用 $k' \approx 0.8$, 则计算值就更符合实验值.

${}^5T_{2g}$ 状态间的自旋-轨道偶合作用导致很短的自旋-晶格弛豫时间, 因此只能在 20K 或更低的温度下看到 ESR 谱. Fe^{2+} 离子和环境的偶合可能比任何其它 $3d$ 离子更强烈一些. 对严格正八面体对称性的少许偏离就会导致大的零场分裂. 在 MgO 中, 其它 $3d$ 离子 ($3d^8$ 离子除外) 的线宽只有 0.5 高斯, 但 Fe^{2+} 离子却达 500 高斯. 剩余应变的分布都将使 $|0\rangle$ 态和 $|+1\rangle$, $| -1\rangle$ 态的相对间隔有不同程度的偏移. 因此零场分裂 D 的符号可正可负. 也

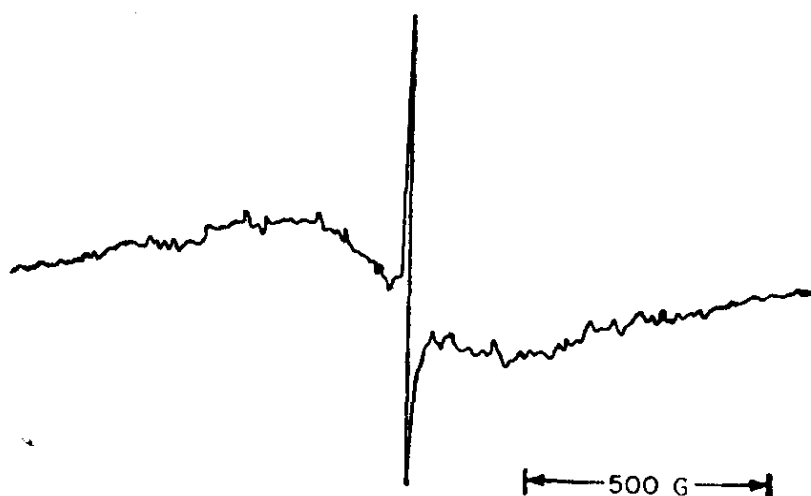


图 5-35 八面体晶场中 Fe^{2+} 离子的 ESR 谱
基质是 MgO 晶体, $\nu = 25$ 千兆赫

就是说, 在零磁场时, $|0\rangle$ 态可在 $|\pm 1\rangle$ 态上面, 也可在 $|\pm 1\rangle$ 态下面. 其情形就象 5-7 节中的 Ni^{2+} 离子.

图 5-35 是 MgO 中 Fe^{2+} 离子的 ESR 谱. 温度为 4.2K, 微波频率 25 千兆赫. 由于在正八面体晶场上叠加有无规的低对称畸变场, 因此谱线非常宽, 中央狭线是双量子跃迁, 如果宽线的 g 值可以用双量子跃迁的中心来测定, 则 $g=3.4277$. 此外在“半场”处它还有 $\Delta M_s=2$ 跃迁, 进一步证明了在八面体场上叠加有低对称畸变. 因为对严格的八面体对称场, $\Delta M_s=2$ 跃迁是禁戒的.

2. F 态离子

(1) $3d^2$ (八面体型)

在八面体场中的 $3d^2$ 离子, 最低能态是 T_{1g} 态 (图 5-36 和 5-37), 这里 $S=1$. 自旋-轨道偶合作用引起能级的进一步分裂, 它按照量子数 $J'=2, 1, 0$ 分成三个能级.

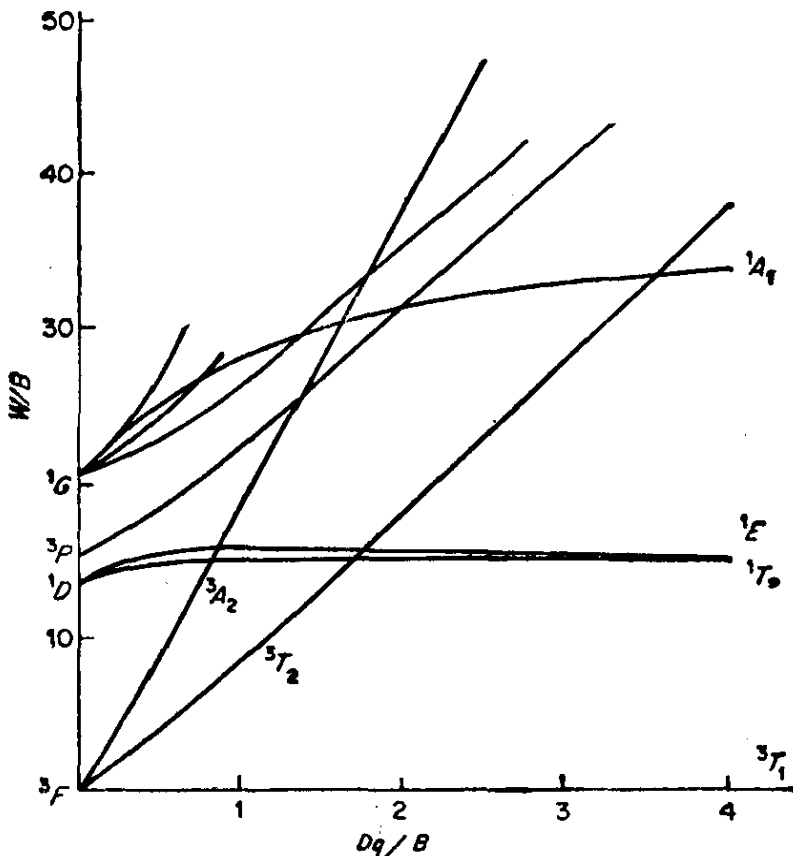


图 5-36 八面体场中 d^2 离子的田边-菅野图

所以, 它的 $g = \frac{1}{4}$. (5-115) 式所表示的能量不是十分正确的, 因为和 T_{2g} 态间的自旋-轨道偶合作用还会产生一些附加的小项. 目前, 还未报道过 $3d^2$ (八面体型) 的实例.

(2) $3d^2$ (八面体型 + 三方型)

在已知的八面体场中的 $3d^2$ 离子的实例中都显示有很强的三方畸变场, 三方场使 T_{1g} 态进一步分裂成两个能级, 最低能级为轨道单态, 它只有三重自旋简并度. 由于和 T_{1g} 态的上面两个组分有强的自旋-轨道偶合作用, 因此出现了相当大的零场分裂, 结果最低能级为非简并态 $|M_s\rangle = |0\rangle$, 较高能级为二重态 $|\pm 1\rangle$, 在磁场中, 我们可以看到 $|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ 态间的跃迁

$$h\nu = 2g\beta H$$

根据磁化率测定, D 约为 5 厘米^{-1} . 因此在通常的磁场中, 由于 $|+1\rangle$, $|-1\rangle$ 态离 $|0\rangle$ 态太远, 我们看不到 $\Delta M_s = 1$ 的跃迁, 在三方畸变场中, $E \neq 0$, 这反映出 $|+1\rangle$ 态和 $|-1\rangle$ 态有状态混合. 这样就出现了 $\Delta M_s = 2$ 跃迁. $\Delta M_s = 2$ 跃迁只能在微波磁场平行于恒磁场时才能看到.

Al_2O_3 (红宝石) 中的 Al^{3+} 被 V^{3+} 或 Cr^{4+} 离子置换后就是 $3d^2$ (八面体型 + 三方型) 离子^[125]. 在红宝石结构中, 所有的 Al^{3+} 离子处在由六个氧离子围成的畸变八面体的三方轴上, 三方场使 V^{3+} 的 ${}^3T_{1g}$ 基态分裂成一个轨道单重态 A_{2g} 和一个轨道二重态 E_g . A_{2g} 的能量最低, E_g 比 A_{2g} 高 1200 厘米^{-1} , 由于基态和这个最低激发态间存在着强的自旋-轨道偶合作用, 所以弛豫时间 T_1 就很短, 必须在 4K 或更低的温度下才能看到 ESR.

钒只有一个稳定同位素 ${}^{51}\text{V}$ ($I = \frac{7}{2}$), 旋磁比相当大, 故通常可看到八条超精细线. $S = 1$, 体系的自旋哈密顿可写成

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \beta [g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y)] + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{2}{3} \right) \\ & + A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{1}{2} A_{\perp} (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) \end{aligned} \quad (5-116)$$

令三方轴为 Z 轴, 当 $H \parallel Z$ 时, (5-116) 式可用下一等效哈密顿近似表示之. 这里忽略了 x, y 组分, 并且由于 $D\hat{S}_z^2$ 对 $|\pm 1\rangle$ 态具有相同的作用, 这项也可略去不计. 因此

$$\mathcal{H}_{\text{有效}} = g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z \quad (5-117)$$

将 $\mathcal{H}_{\text{有效}}$ 作用到 $|\pm 1\rangle$ 态, 相减即得

$$\Delta W = h\nu = 2g_{\parallel} \beta H_z + 2A_{\parallel} M_I \quad (5-118)$$

如果 H 和 Z 轴的交角为 θ , 则 (5-118) 式中的 g_{\parallel} 要用 $g_{\parallel} \cos \theta$ 代替.

相当于 M_I 的超精细分量, 它的共振磁场 $H_r(M_I)$ 为

$$H_r(M_I) = \frac{\frac{1}{2}h\nu - A_{\parallel} M_I}{g_{\parallel} \beta} \quad (5-119)$$

图 5-38 列出了 Al_2O_3 中 V^{3+} 离子在 4.2K 的 ESR 谱. 它有八条超精细线. 值得注意的是, 这八线完全等距. 表明它是 $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ 间的 $\Delta M_s = 2$ 跃迁. 因为在通常的 $\Delta M_s = 1$ 跃迁中, 这么大的超精细分裂 (114 高斯), 就必然产生相当大的二级位移, 八线不可能等距. 我们从超精细相互作用理论中知道, 二级位移是哈密顿中 $\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+$ 项引起的. 在通常的 $\Delta M_s = 1$ 跃迁中, 跃迁发生在 $|\pm 1\rangle$ 态和 $|0\rangle$ 态间. $\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+$ 算符可以把 $|\pm 1\rangle$ 态和 $|0\rangle$ 态偶合起来. 因此会产生二级位移. 现在跃迁发生在 $|+\rangle$ 态和 $|-1\rangle$ 态间, 这个算符不能把它们偶合起来, 因此就不会引起二

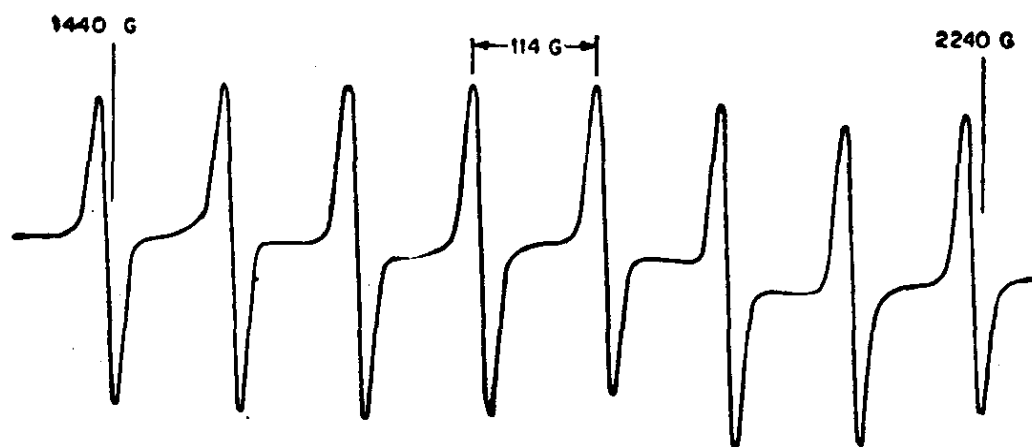


图 5-38 在 Al_2O_3 (红宝石) 中 V^{3+} 离子的 ESR 谱^[126] $H \parallel$ 三方轴乙

级位移,八线就完全等距。

看不到 $\Delta M_s=1$ 跃迁的原因是由于 $|0\rangle$ 态离 $|\pm 1\rangle$ 态太远。有人用强脉冲磁场(100 千高斯)就看到了 $|-1\rangle$ 态和 $|0\rangle$ 态间的 $\Delta M_s=1$ 跃迁,由此定出 $D=7.85\pm 0.4$ 厘米⁻¹。

在红宝石中的 Cr^{4+} 离子,其性质类似它的同电子离子 V^{3+} , ESR 得到 Cr^{4+} 的参数为^[126]

$$g_{\parallel}=1.90, D=7 \text{ 厘米}^{-1}, E<0.05 \text{ 厘米}^{-1}$$

(3) $3d^7$ (高自旋)(八面体型)

自由 $3d^7$ 离子的 4F 基态在八面体场中分裂时,最低能级为 ${}^4T_{1g}$ 态(图 5-39 和 5-40)这个情形类似 $3d^1$ (八面体型)。我们可以把基态看成是 $L'=1$ 。用 5-9 节所讲的步骤即可得到能级,不

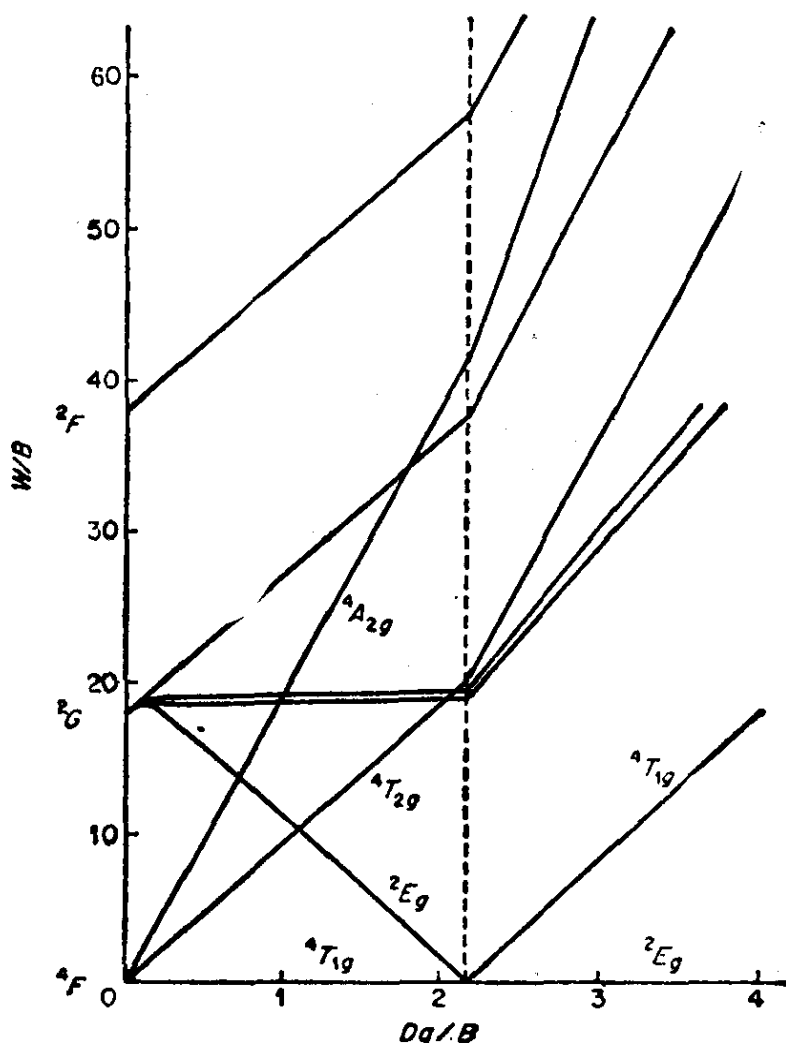


图 5-39 $3d^7$ 离子在八面体场中的田边-菅野图

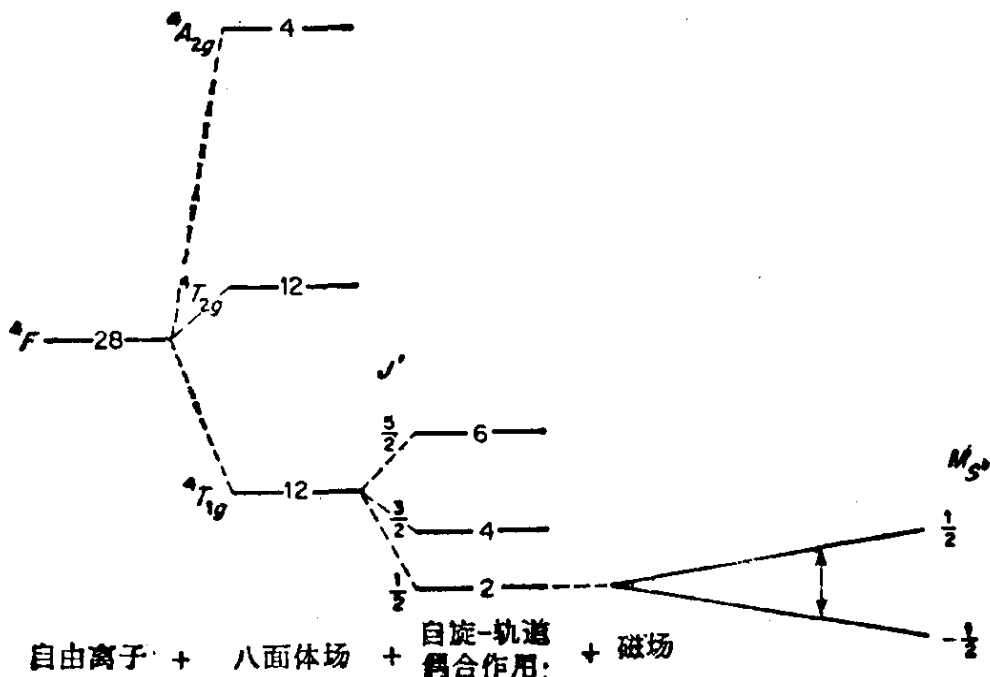


图 5-40 $3d^7$ (八面体型) 离子的能级分裂

由于基态中的自旋-轨道偶合作用, ${}^4T_{1g}$ 分裂成 $J' = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ 三个能级

同的是, 现在 $S = \frac{3}{2}$, 因此 J' 为 $\frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$, 其相应的能量为

$$W_{\frac{5}{2}} = -\frac{3}{2} \alpha\lambda = -\frac{9}{4} \lambda$$

$$W_{\frac{3}{2}} = \alpha\lambda \approx \frac{3}{2} \lambda \quad (5-120)$$

$$W_{\frac{1}{2}} = \frac{5}{2} \alpha\lambda \approx \frac{15}{4} \lambda$$

能级分裂示于图 5-40.

对于 $3d^7$ 离子, $\lambda < 0$, 因此 $W_{\frac{1}{2}}$ 是最低能级. 如果 $\alpha\lambda \gg kT$, 那么只有 $J' = \frac{1}{2}$ 能级是占有电子的. 所以在没有外磁场时, 基态是二重简并的, 它的本征函数 $|J', M_J\rangle$ 为

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = & \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \mp 1, \pm \frac{3}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} \left| 0, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ & + \frac{1}{\sqrt{6}} \left| \pm 1, \mp \frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (5-121)$$

(5-121)式右边是 $|M'_L, M_S\rangle$, 左边为 $|J', M'_J\rangle$. 对于 $H \parallel Z$, 应用(5-87)式的 $\hat{\mathcal{H}}'_{\text{磁}}$, 则得

$$\begin{aligned} W_{\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}} &= \pm\beta H_z \left[\frac{1}{2} \left(\alpha + \frac{3}{2} g_e \right) + \frac{1}{3} \frac{g_e}{2} + \frac{1}{6} \left(-\alpha - \frac{g_e}{2} \right) \right] \\ &= \left(\frac{2}{3} \alpha + \frac{10}{3} \right) \beta H_z \left(\pm \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (5-122)$$

由于 F 态离子的 $\alpha = \frac{3}{2}$, 故 $g = 4.33$. 此外, 二级自旋-轨道偶合作用对 g 的贡献为 $-\frac{15\lambda}{24}$.

由于基态 $W_{\frac{1}{2}}$ 是二重简并的, 所以 $3d^7$ (八面体型) 离子可用一等效自旋 $S' = \frac{1}{2}$ 的自旋哈密顿描写它. 虽然它的真正自旋应为 $S = \frac{3}{2}$.

最熟悉的 $3d^7$ (高自旋) (八面体型) 离子是 Co^{2+} , 它在许多配位环境中都已看到 ESR^[127]. 由于它只有稳定同位素 ^{59}Co ($I = \frac{7}{2}$, 旋磁比很大), 因此通常出现八条超精细线. 但由于 $J' = \frac{3}{2}$ 的四重态和 $J' = \frac{5}{2}$ 的六重态只比 $J' = \frac{1}{2}$ 的基态高出几百厘米⁻¹, 因此弛豫时间 T_1 很短. 常温时看不到 ESR 谱, 只能在 20 K 或更低的温度下才能看到, 此外应当指出, 即使在畸变的八面体场中, 下一自旋哈密顿仍然适用 ($S' = \frac{1}{2}$)

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta H \cdot g \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot A \cdot \hat{I} \quad (5-123)$$

在纯八面体场中, 波谱是各向同性的, 但有显著的二级位移 (图 5-41).

g 因子的一级近似值为 4.33. 实验结果是, 它在 MgO 基质中, $g = 4.2785$ ^[128], 它在 CaO 基质中, $g = 4.372$ 和理论符合^[129]. 在这两个基质中, A 值依次为 0.009779 厘米⁻¹ 和 0.01322 厘米⁻¹. Co^{2+} 在 CaO 基质中具有较大的超精细分裂表明它在 CaO 中共价性格较小. 也就是说, 它在 CaO 中受到的晶体场作用要比

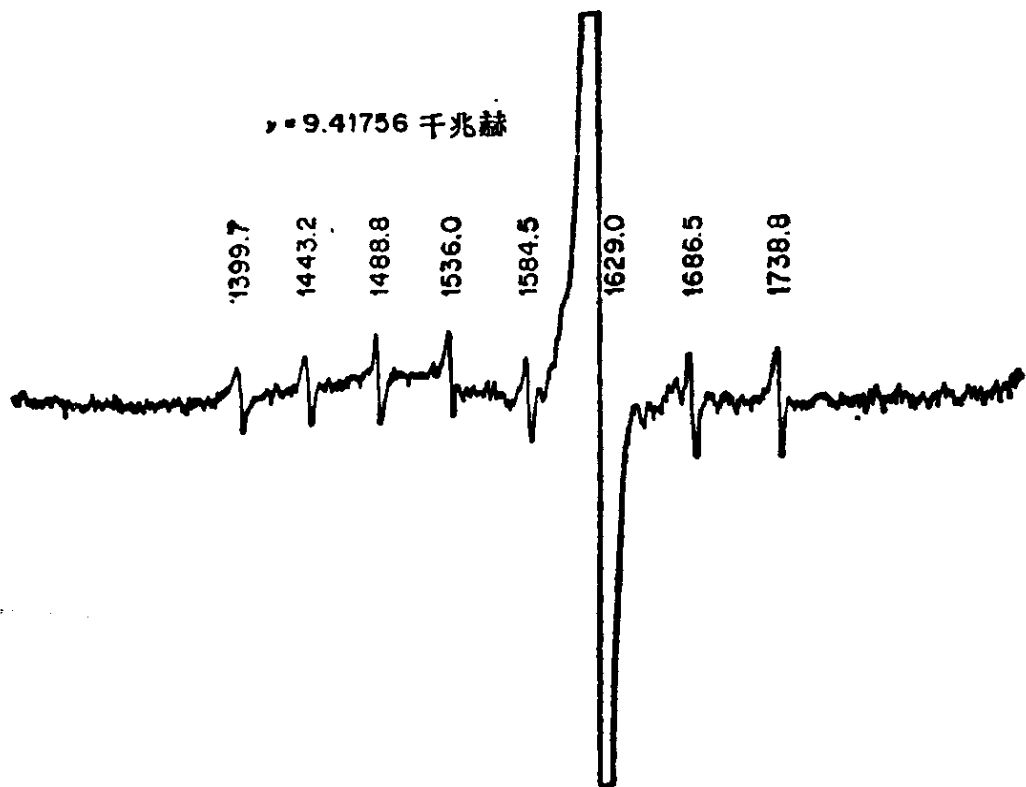


图 5-41 在 4.2 K MgO 基质中 Fe^+ 和 Co^{2+} 离子的 ESR 谱
 强线是 Fe^+ 。八条弱超精细线是 Co^{2+} (^{59}Co , $I = \frac{7}{2}$)

MgO 中弱一些。

在畸变八面体场中，自旋-轨道偶合作用和晶体场的非八面体对称成分都导致 g 因子具有显著的各向异性，如在 TiO_2 中的 Co^{2+} ， $g_{xx} = 2.090$ ， $g_{yy} = 3.725$ ， $g_{zz} = 5.860$ 。

也研究了 Co^{2+} 的同电子离子 Fe^+ 。在 MgO 基质中 $g = 4.1307$ ， $A(^{57}\text{Fe}) = 0.00101$ 厘米⁻¹。而在 CaO 基质中， $g = 4.1579$ ， $A(^{57}\text{Fe}) = 0.00339$ 厘米⁻¹。这里也是 CaO 中具有较大的超精细分裂说明它的共价性格较小，晶体场较弱。

也观察了 Ni^{3+} 在各种环境中的 ESR 谱。它比 Co^{2+} 多一个电荷，因此晶体场强度增加很多，甚至移向田边-营野图的强场区域成为 $3d^7$ (低自旋) (八面体型) 离子。我们将在下节讨论之。

3. Jahn-Teller 分裂

(1) $3d^9$ (八面体型)

$3d^9$ 离子的电子组态是 $t_{2g}^6 e_g^3$ ，所以这个体系可看成是在 e_g 轨

道上有一个正空穴。在纯八面体场中, e_g 是轨道二重简并的。即使引入自旋-轨道偶合作用, 这个二重简并度也不会被解除, 因为算符 $\hat{H}_{\text{自旋轨道}} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ 不能把

$$|0\rangle = d_{z^2}$$

和

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle) = d_{x^2-y^2}$$

偶合起来。

但是, 对于这种具有残余轨道简并度的非线性体系, Jahn-Teller 定理告诉我们, 这种体系会强烈地偶合到晶格振动, 而和晶格振动偶合的结果, 残余简并度就会解除并且降低基态的能量^[130]。四方或斜方畸变可以解除简并度, 三方畸变场则不能。因此即使在有很强三方畸变场的晶体中(如 Al_2O_3), 晶体场仍不能解除简并度。依赖于畸变场的符号, d_{z^2} 或 $d_{x^2-y^2}$ 都可能处在最低态。如果 $|0\rangle \equiv d_{z^2}$ 处在最低态, 则

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= g_e \\ g_{\perp} &= g_e - \frac{6\lambda}{\Delta} \end{aligned} \quad (5-124)$$

而如果

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle) = d_{x^2-y^2}$$

处于最低态, 则

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= g_e - \frac{8\lambda}{\Delta_{\parallel}} \\ g_{\perp} &= g_e - \frac{2\lambda}{\Delta_{\perp}} \end{aligned} \quad (5-125)$$

如果 Jahn-Teller 畸变很大时, 具有四方对称场的 ESR 谱的 g 值就应满足(5-124)式或(5-125)式。但如果 Jahn-Teller 畸变小时, 畸变轴可以在三个等价的八面体主轴中徘徊。在高温中这种转换是很快速的, 因此就出现时间平均效应, 得到各向同性的 g 因子, 其值为

$$g = g_e - \frac{4\lambda}{\Delta} \quad (5-126)$$

Jahn-Teller 分裂的一个最清楚例子是 MgO 中的 Cu^{2+} 。77K 时它的 g 是各向同性的 ($g=2.192$)^[131], $A=0.0019$ 厘米⁻¹。但在 1.2K 看到很大的各向异性^[132]。

(2) $3d^7$ (低自旋)(八面体型)

$3d^7$ (低自旋)(八面体型)离子的电子组态是 $t_{2g}^6e_g^1$ 。Al₂O₃ 中的 Ni³⁺ 离子是一个例子^[133]。上述分析(包括 Jahn-Teller 分裂)同样适用于这种离子。自旋-轨道偶合作用和三方场都不能解除轨道简并度,但 Jahn-Teller 畸变可以解除它。在 50K 以上,各向同性 g 值是 2.146。当冷到 4.2K。波谱强烈各向异性。原因是每一个静态 Jahn-Teller 畸变组态都各自对 ESR 作出贡献。

5-10 $4d$ 和 $5d$ 族元素(钼族和铂族)

基本上可以用处理 $3d$ 离子的类似办法处理 $4d$ 和 $5d$ 族元素。但是 $4d$ 和 $5d$ 族元素有某些复杂性。对于 $4d^3$ 和 $5d^3$ 离子,中介场(高自旋)和强场(低自旋)的实例都有。但是对于 $4d^4$ 到 $4d^9$ 以及 $5d^4$ 到 $5d^9$ 离子却只有强场的实例。对于某些离子[如 $5d^3$ (八面体型)],自旋哈密顿中要加上(5-56)式中的附加项。此外,由于 $4d$ 和 $5d$ 族离子的自旋-轨道偶合常数比 $3d$ 族大得多,所以自旋-晶格弛豫时间 T_1 通常是很短的,只有在很低的温度下才能看到 ESR 谱。不过,在轨道单重态比任何其它状态低得多的特殊条件下,也有可能在高于 20K 的温度下看到 ESR 谱。例如,在 K_2PtCl_6 基质中的 To^{4+} 离子 [$4d^3$ (八面体型)], 77K 就可看到 ESR, 其 g 值为 2.050^[134]。

另一种不寻常的情形是,处于亚基米德“反”型四方棱柱对称 (Archimedean antiprism symmetry) 晶体场中的 d^1 离子^[135], 它的最低能态是轨道单重态,因此室温水溶液中就看到 $\text{Mo}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{W}(\text{CN})_6^{3-}$ 离子的 ESR! 图 5-42 是 $\text{Mo}(\text{CN})_6^{3-}$ 的 ESR。由于 75% 的钼是非磁性核 ($I=0$)。25% 是 $^{95,97}\text{Mo}$ (I 都等于 5/2), 并且具有几乎相同的核磁矩。因此出现六条超精细线 ($A=0.00298$ 厘米⁻¹)。中央强线两侧的弱二重线是 CN^- 中 ^{13}C

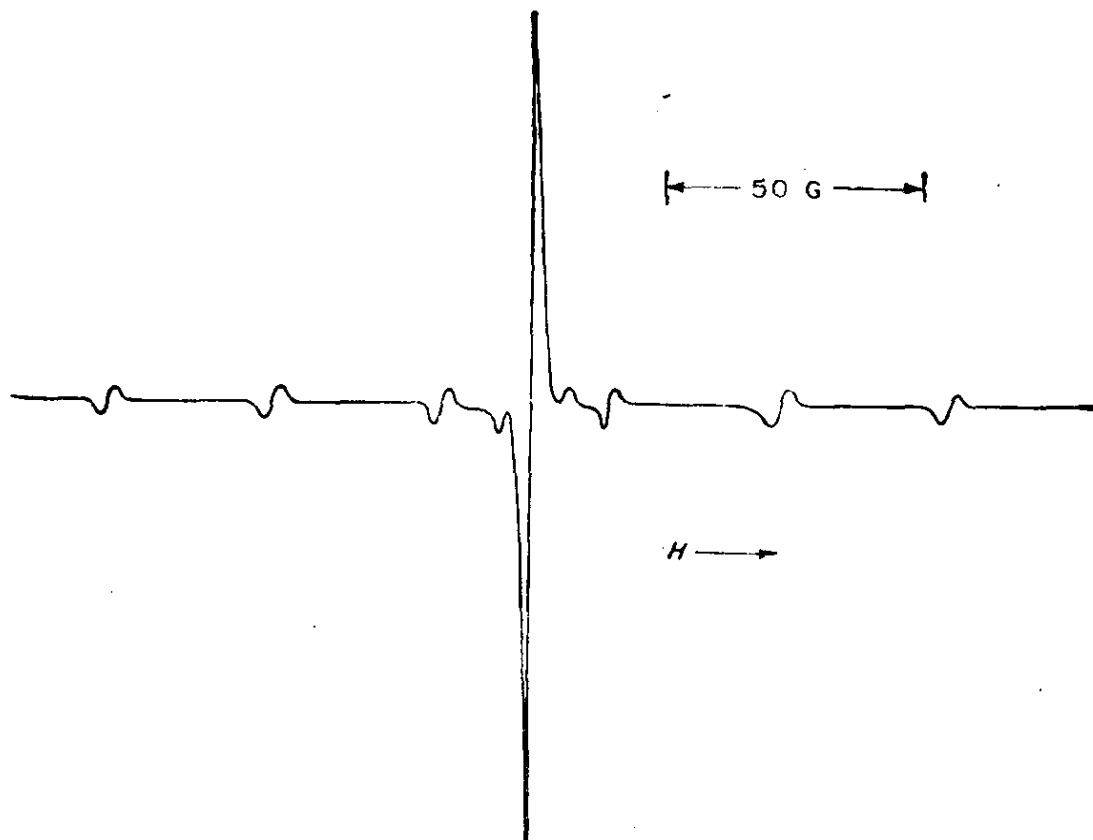


图 5-42 $\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}$ 离子的室温 ESR 谱 (水溶液)

核贡献的超超精细线。

5-11 稀 土 离 子

和 $3d^n$, $4d^n$, $5d^n$ 离子不同, 稀土离子具有非常弱的晶场。这是由于 $4f$ 电子外面有占据填着电子的 $5s$ 和 $5p$ 壳层, 它们起着屏蔽作用, 因此 $4f$ 电子和环境之间只有很弱的相互作用。正因为这样, 某些溶液中或晶体中的稀土离子都呈现出非常尖狭的发射光谱或吸收光谱线。而且谱线频率非常接近于相应的自由原子跃迁。二者之间只有很小差异。另一方面, 由于 $4f$ 电子在内层, 自旋-轨道偶合作用却很强烈, λ 值在 $640-2940 \text{ 厘米}^{-1}$ 范围内。因此角动量向量 \mathbf{L} 和 \mathbf{S} 偶合成总角动量 \mathbf{J} , \mathbf{J} 的长度为 $\sqrt{J(J+1)}$ 。对于电子数小于 7 的离子, 基态是 $J = |L-S|$, 而对于电子数大于 7 的离子, 基态是 $J = L+S$ 。基态中自旋-轨道偶合能的计算是很容易的, 即

$$\hat{H}_{\text{自旋轨道}} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (5-127)$$

4f 离子基态的 L, S, J 值和基态谱项 $^{2S+1}L_J$ 列于表 5-8 中。

表 5-8 自由稀土离子的基态性质

4f 电子数	1	2	3	4	5	6	7
代表性离子	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺
基态谱项	² F _{5/2}	³ H ₄	⁴ I _{9/2}	⁵ I ₄	⁶ H _{5/2}	⁷ F ₀	⁸ S _{7/2}
Landé g 因子	6/7	4/5	8/11	3/5	2/7	—	2
λ 厘米 ⁻¹	640	800	900	1070	1200	1410	1540
4f 电子数	8	9	10	11	12	13	
代表性离子	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	
基态谱项	⁷ F ₆	⁶ H _{15/2}	⁵ I ₈	⁴ I _{15/2}	³ H ₆	² F _{7/2}	
Landé g 因子	3/2	4/3	5/4	6/5	7/6	8/7	
λ 厘米 ⁻¹	-1770	-1860	-2000	-2350	-2660	-2940	

4f' 离子的能级分裂示于图 5-43。根据 (5-127) 式, 对于 $J = \frac{7}{2}$ 和 $\frac{5}{2}$, 能级 W_J 为

$$\left. \begin{aligned} W_{\frac{7}{2}} &= \frac{3\lambda}{2} \\ W_{\frac{5}{2}} &= -2\lambda \end{aligned} \right\} \quad (5-128)$$

由于 $\lambda > 0$, 故基态是 $W_{\frac{5}{2}}$ 。它的本征函数是

$$\begin{aligned} \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{6}{7}} \left| \pm 3, \mp \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{7}} \left| \pm 2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{5}{7}} \left| \pm 2, \mp \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{7}} \left| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{4}{7}} \left| \pm 1, \mp \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{3}{7}} \left| 0, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (5-129)$$

稀土离子多数是三方场, 因此可以把具有三方对称性的晶场算符

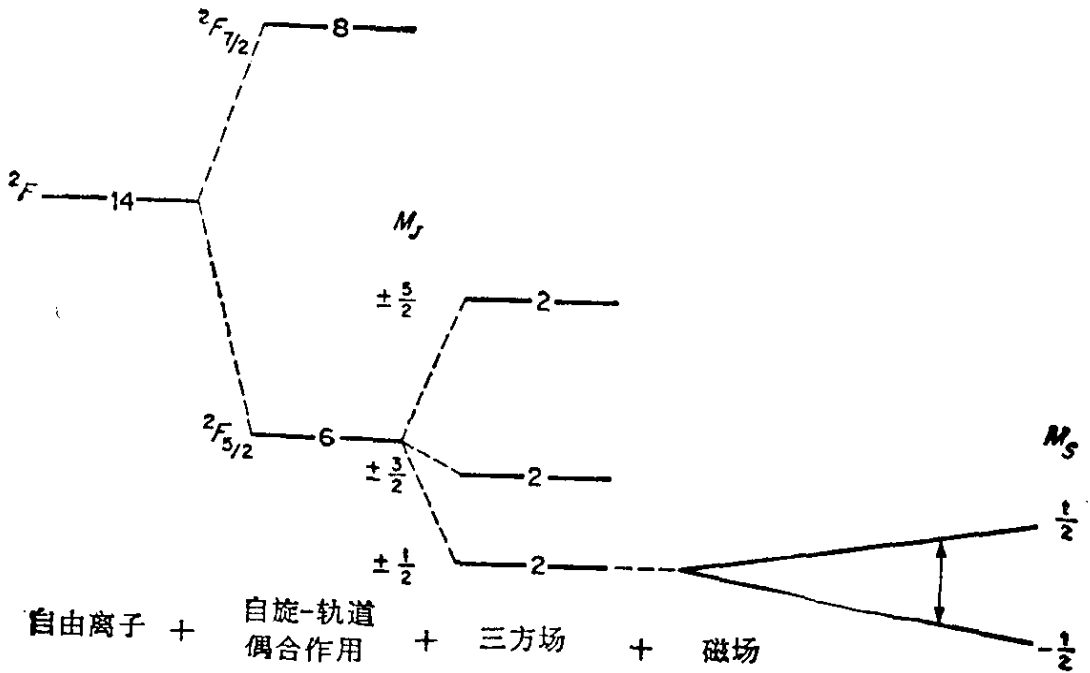


图 5-43 $4f^1$ 离子的能级图

图中显示了在自旋-轨道偶合、三方场和外磁场的联合作用下出现的能级分裂，线上数字表示每一能级的简并度

作用到上列波函数中，结果能级进一步分裂成三个 Kramer 二重态， $M_J = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ 。其中 $M_J = \pm 1/2$ 是最低能态。

将 $\hat{\mathcal{H}}_{\text{磁}} = \beta H \cdot (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S})$ 作用到 $\left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ 函数，就可算出 g 值，当磁场 H 平行三方轴时，对于 $M_J = +\frac{1}{2}$

$$\begin{aligned}
 W_{\frac{1}{2}} &= \left(\sqrt{\frac{4}{7}} \left\langle 1, -\frac{1}{2} \right| - \sqrt{\frac{3}{7}} \left\langle 0, \frac{1}{2} \right| \right) \beta H (\hat{L}_z + g_e \hat{S}_z) \\
 &\quad \times \left(\sqrt{\frac{4}{7}} \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{3}{7}} \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \\
 &\simeq 0 + \frac{3}{7} \beta H
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{W_{\frac{1}{2}}} \right\} (5-130)$$

同理

$$W_{-\frac{1}{2}} \simeq 0 - \frac{3}{7} \beta H$$

因此得

$$g_1 \simeq \frac{6}{7}$$

对于 $H \parallel X$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{磁}} = \beta H_x (\hat{L}_x + g_e \hat{S}_x)$$

故

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \left| \hat{\mathcal{H}}_{\text{磁}} \right| \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \left\langle \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \left| \hat{\mathcal{H}}_{\text{磁}} \right| \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = 0 \\ \left\langle \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \left| \hat{\mathcal{H}}_{\text{磁}} \right| \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \left\langle \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \left| \hat{\mathcal{H}}_{\text{磁}} \right| \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= -\frac{9}{7} \beta H_x \end{aligned}$$

故

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{磁}} = \begin{array}{c} \left\langle \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right| \\ \left\langle \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \right| \end{array} \begin{bmatrix} 0 & -\frac{9}{7} \beta H_x \\ -\frac{9}{7} \beta H_x & 0 \end{bmatrix} \begin{array}{c} \left| \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{array}$$

解此久期方程式, 即得

$$W_{\pm} = \pm \frac{9}{7} \beta H_x \equiv \frac{18}{7} \beta H_x \left(\pm \frac{1}{2} \right)$$

故

$$g_{\perp} = \frac{18}{7} \quad (5-131)$$

值得注意的是, 这里 g_{\perp} 值正好等于 $J = \frac{5}{2}$ 时的 Landé g 因子. 同理, 我们也可求出 $M_J = \pm \frac{3}{2}$, $\pm \frac{5}{2}$ 时的 g 值, 如下:

$$\begin{array}{lll} M_J = \pm \frac{3}{2} & g_{\parallel} = \frac{18}{7} & g_{\perp} = 0 \\ M_J = \pm \frac{5}{2} & g_{\parallel} = \frac{30}{7} & g_{\perp} = 0 \end{array} \quad (5-132)$$

实际上, 激发态的 ESR 谱看到极少, 但是如果基态和激发态间的能量间隔小于 kT , 并且弛豫时间 T_1 又足够长, 那么激发态的 ESR 是有可能看到的.

对于含有奇数个电子的稀土离子, 自旋-轨道偶合作用和轴对称晶场使得分裂后的最低能级是个 Kramer 二重态. 但由于它对

激发态有较大的自旋-轨道偶合作用，意味着和环境有着强偶合。因此，即使在这种情况下，温度通常必须低于 20 K 才能看到 ESR 谱。

对于含有偶数个电子的稀土离子，在具有 C_{3v} 或 C_{3h} 对称性的晶场作用下，每一个 J 能态都将分裂成一个单重态和一个二重态。我们也许会想到，Jahn-Teller 作用可能解除这残余简并度。但通常 Jahn-Teller 分裂是很小的，所以 C_{3v} 或 C_{3h} 对称性仍然适用。如果在平行于对称轴的方向上加上磁场，则这个非 Kramer 二重态就引起一级分裂。但如果在垂直于对称轴的平面上加上磁场，二重态就不分裂。我们可以把它看成是 $S'=1$ 的体系，并且这个体系具有很大的负零场分裂常数 D 。以前已讲过，所谓“ D 是负的”意味着 $|0\rangle$ 态高于 $|\pm 1\rangle$ 态。所以在较低的温度下，只有 $|\pm 1\rangle$ 态是占有电子的。此外晶格缺陷也会使能级发生小的附加分裂。我们可以在自旋哈密顿中加上 $\Delta_x \hat{S}_x + \Delta_y \hat{S}_y$ 项来描写由晶格缺陷引起的附加分裂。因此自旋哈密顿为

$$\mathcal{H} = g_1 \beta \hat{S}_z H_z + \Delta_x \hat{S}_x + \Delta_y \hat{S}_y + A_1 \hat{S}_z \hat{I}_z \quad (5-133)$$

从而得出它在磁场中的跃迁为

$$(h\nu)^2 = (g_1 \beta H_z + A_1 M_I)^2 + (\Delta_x^2 + \Delta_y^2) \quad (5-134)$$

5-12 铜系离子

铜系 ($5f^n$) 离子具有许多和镧系 ($4f^n$) 离子相类似的性质，常见的价态是 +3 价。但和 $4f$ 电子不同， $5f$ 电子的确参与了和配位体的成键过程。表 5-9 列出了常见的离子和基态组态。

三价 $5f$ 族离子的磁学性质类似于相应的 $4f$ 族离子。但在 $5f$ 族中，自旋-轨道偶合常数要更大一些。此外，在铜族离子中， $(O-M-O)^{n+}$ 型离子是较特殊的，这是线型络合物。在这些络合物中，它和氧离子的轴向相互作用占主导地位。所以这些离子具有反常的性质，即它的“晶体场”比自旋-轨道偶合作用还要强得多。 U^{2+} 离子的电子组态是 $5f6d7s^2$ 。这四个电子正好和氧原子组成共价键，因此 UO_2^{2+} 离子没有磁电子。 NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+}

表 5-9 镧系离子基态的磁学性质

磁电子数	0	1	2	3	4	5	6	7
代表性离子	UO ₂ ²⁺ Th ⁴⁺	NpO ₂ ²⁺ Pa ⁴⁺ U ⁵⁺ Np ⁶⁺	PuO ₂ ²⁺ Pa ³⁺ U ⁴⁺ Np ⁵⁺ Pu ⁶⁺	AmO ₂ ²⁺ U ³⁺ Np ⁴⁺ Pu ⁵⁺ Am ⁶⁺	Np ³⁺ Pu ⁴⁺	Pu ³⁺ Am ⁴⁺	Am ³⁺	Cm ³⁺
基 态		² F _{5/2}	³ H ₄	⁴ I _{9/2}	⁵ I ₄	⁶ H _{5/2}	⁷ F ₀	⁸ S _{7/2}

则依序有 1, 2, 3 个磁电子。

NpO₂²⁺ 离子中的强轴对称晶体场，把 ²F 基态的七重轨道简并度分裂成 $M_L = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$ ，四个能级。最低能态是 $M_L = \pm 3$ 。自旋-轨道偶合作用又把这个能态分裂成两个 Kramer 二重态 $M_J = \pm \frac{7}{2}$ ，和 $M_J = \pm \frac{5}{2}$ 最低能态是 $M_J = \pm \frac{5}{2}$ 。由于它是 Kramer 二重态，故可用 $S' = \frac{1}{2}$ 来描述，其 g 因子为

$$\left. \begin{aligned} g_{\parallel} &= 2 \left| \left\langle 3, -\frac{1}{2} \left| \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z \right| 3, -\frac{1}{2} \right\rangle \right| \simeq 4 \\ g_{\perp} &= 2 \left| \left\langle 3, -\frac{1}{2} \left| \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z \right| -3, \frac{1}{2} \right\rangle \right| \simeq 0 \end{aligned} \right\} \quad (5-135)$$

实验值是 $g_{\parallel} = 3.405$, $g_{\perp} = 0.205$ ^[136]。由于我们的理论没有包括和激发态的相互作用，并且没有考虑到电子可以离域到配位体上去的情况。所以理论和实验值不很符合是完全可以理解的，要详细了解镧族离子的 ESR，应看专著^[137]。

5-13 点电荷晶体场模型的缺点：配位场理论

迄今为止，我们都是用点电荷晶体场模型，讨论过渡金属离子在各种不同对称性晶体场中的能级分裂情形。这个模型比较简单直观，但它有下列缺点：

(1) 忽略了原子激发态

在这章中，我们只考虑原子基态在晶体场中的分裂情形(例

如, 对于 $3d^2$ 离子只讨论 3F 态是如何分裂的)。实际上晶体场也要使原子激发态受到分裂。而激发态分裂后, 某些状态也会靠近基态。这样, 它们就有可能通过自旋-轨道耦合算符和基态混合起来。虽然在计算 g 因子和零场分裂参数时, 这类作用往往不那么重要。但在处理过渡金属离子的光谱数据时, 它就显得很重要。

(2) 忽略了配位体中的电子

在晶体场理论中, 配位体看成是点电荷, 它只是产生晶体场势能的静电源, 实际上并没有把配位体电子明显地包括进去。我们已经指出过, 为了能使理论结果定量地(有时甚至是定性)符合实验结果, 配位体电子的影响是必须反映在理论上的。最有力的证据是, 在某些过渡金属离子波谱中出现了配位体的超精细分裂线。例如 IrCl_6^{2-} 谱中出现 ${}^{35}\text{Cl}$, ${}^{37}\text{Cl}$ 的超精细分裂^[138]。

把配位体影响包括进去的最满意做法是采用分子轨道理论, 把中央过渡金属离子的原子轨道和配位体原子轨道的适当的线性组合结合起来, 就可构成分子轨道。例如, 考虑一个配位体为 F^- 离子的正八面体络合物。 F^- 离子的 $2p$ 轨道可以和中央离子的 $3d$, $4s$, $4p$ 轨道线性组合起来做成一组分子轨道。不过, 要得到正确的原子轨道线性组合, 必须应用群论。这里我们只能用图象定性的讨论之。有两类分子轨道要加以考虑: (1) σ 型分子轨道, 这里电荷是围绕着配位体原子和中央磁离子所联成的键作圆柱型对称分布的。(2) π 型分子轨道, 对于 π 分子轨道, 上述键轴包含它的一个“节面”, 图 5-44 画出了用来构成分子轨道的 $3d$ 和 $2p$ 轨道的某些线性组合, 图中只画出成键轨道, 即配位原子和中央离子间没有节面的轨道。相应的反键分子轨道没有表示在图中。

考虑 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道, 它可以和 xy 平面中的 F^- 离子的 $2p$ 轨道进行线性组合。由于在八面体络合物中, 所有 F^- 离子都是等价的, 所以 F^- 的 $2p$ 轨道的贡献都应相等。为了使中央离子和配位体之间能生成成键轨道, 符号必须作正确的选择。其相应的分子轨道是^[139]

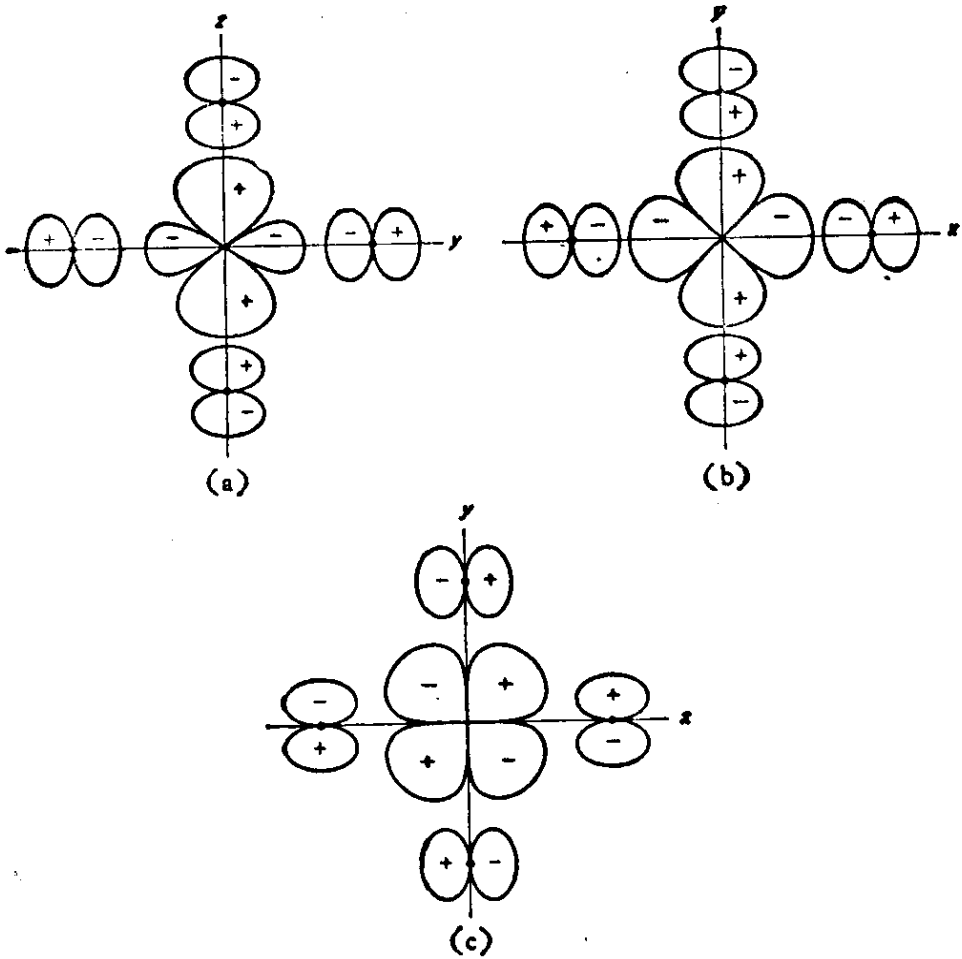


图 5-44 中央离子的 d 轨道和配位体的 p 轨道的线性组合示意图

(a) d_{z^2} (b) $d_{x^2-y^2}$ (c) d_{xy}

$$\psi_{x^2-y^2} = N'_\sigma \left[d_{x^2-y^2} + \frac{1}{2} A'_\sigma (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \right] \quad (5-136)$$

对于相应的反键轨道是

$$\psi_{x^2-y^2}^* = N_\sigma \left[d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2} A_\sigma (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \right] \quad (5-137)$$

式中 N_σ 是归一化因子, A_σ 是配位体 $2p$ 轨道参与分子轨道程度的一个尺度. 在八面体对称晶体场中, d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 是简并的. 含有 d_{z^2} 的分子轨道为

$$\begin{aligned} \psi_{z^2} &= N'_\sigma \left[d_{z^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} A'_\sigma (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 - 2\phi_5 - 2\phi_6) \right] \\ \psi_{z^2}^* &= N_\sigma \left[d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{12}} A_\sigma (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 - 2\phi_5 - 2\phi_6) \right] \end{aligned} \quad (5-138)$$

如果忽略波函数的重叠, 则在 ϕ_1 上找到一个 $\psi_{z^2}^*$ 中的电子的几率为 $\frac{1}{12} N_{\sigma}^2 A_{\sigma}^2$. 而在 ϕ_1 上找到一个 $\psi_{x^2-y^2}^*$ 中的电子的几率为 $\frac{1}{4} N_{\sigma}^2 A_{\sigma}^2$. 其平均几率为 $\frac{1}{6} N_{\sigma}^2 A_{\sigma}^2$. 因此, 在一个配位体原子上找到一个简并分子轨道 $\psi_{z^2}^*$ 和 $\psi_{x^2-y^2}^*$ 中的电子的几率为 $N_{\sigma}^2 A_{\sigma}^2$.

从图 5-44 可以看出, d_{xy} 轨道只能和配位体形成 π 型分子轨道. 同样的道理, d_{xz} 和 d_{yz} 也只能和配位体形成 π 分子轨道, 其相应的反键分子轨道为

$$\left. \begin{aligned} \psi_{xy}^* &= N_{\pi} \left[d_{xy} - \frac{1}{2} A_{\pi} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \right] \\ \psi_{xz}^* &= N_{\pi} \left[d_{xz} - \frac{1}{2} A_{\pi} (\phi_2 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \right] \\ \psi_{yz}^* &= N_{\pi} \left[d_{yz} - \frac{1}{2} A_{\pi} (\phi_1 + \phi_3 + \phi_5 + \phi_6) \right] \end{aligned} \right\} \quad (5-139)$$

式中 N_{π} 和 A_{π} 的含义类似 N_{σ} 和 A_{σ} .

由于 σ 型分子轨道的重叠比 π 型分子轨道大得多, 因此, σ 型分子轨道的相互作用能也要大得多. 图 5-45 表示了在这简单情形中的能级排列.

这里, 配位体电子填入成键分子轨道中, 因此, 两个反键分子轨道就类似晶体场模型中的 t_{2g} 和 e_g 轨道. 这样, 我们就给能级的次序赋予另一种新的解释.

上述图象当然是过分简化了, 因为中央离子还有另一些轨道 (如 $4s$ 和 $4p$) 需要加以考虑, 配位体的 $2s$ 轨道也必须考虑. 在某些情形中, 为了要得到能级的正确次序, 需要作复杂的计算.

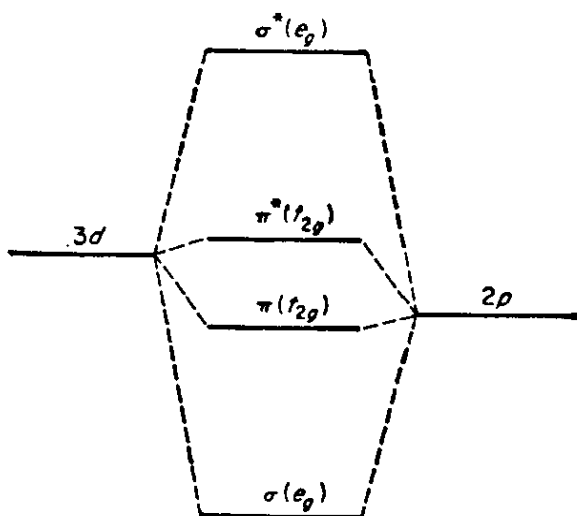


图 5-45 由于中央离子的 $3d$ 轨道和配位体的 $2p$ 轨道相互作用而引起的能级分裂. 成键轨道 $\sigma(e_g)$ 和 $\pi(t_{2g})$ 是填了电子的, 反键轨道 $\pi^*(t_{2g})$ 和 $\sigma^*(e_g)$ 相当于晶体场理论中的 t_{2g} 和 e_g 轨道

包含配位体轨道的一个直接结果是减少了自旋-轨道偶合作用的影响。作为一个例子,考虑 $\alpha_t < 0$ 的 $3d^1$ (四面体型+四方型) 离子, 在没有配位体参与的情况下, 它的基态是

$$|G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle) = d_{x^2-y^2}$$

相应的分子轨道表示在(5-137)式中。现在我们用 Δ 张量方法来计算 g 因子, 即

$$A_{zz} = -\sum_n' \frac{\langle G | \hat{L}_z | n \rangle \langle n | \hat{L}_z | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}} \quad (5-140)$$

现在 $|n\rangle$ 中只有(5-139)式中的 ψ_{xy}^* 有贡献, 因为在晶体场模型中 $|n\rangle$ 只有

$$d_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle - |-2\rangle)$$

有贡献。这里 ψ_{xy}^* 相当于 d_{xy} 。注意到配位体没有轨道角动量, 因此

$$\begin{aligned} \langle G | \hat{L}_z | n \rangle &= N_\sigma N_x \left\langle d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2} \Delta_\sigma (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \right. \\ &\quad \left. \times \left[\hat{L}_z \left(d_{xy} - \frac{1}{2} \Delta_x (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \right) \right] \right\rangle \\ &= 2N_\sigma N_x \end{aligned} \quad (5-141)$$

故

$$A_{zz} = \frac{-4N_\sigma^2 N_x^2}{\Delta} \quad (5-142)$$

$$g_1 = g_{zz} = g_e - \frac{8\lambda N_\sigma^2 N_x^2}{\Delta} \quad (5-143)$$

(5-143)式相当于(5-59)式。如果我们采用“折合自旋-轨道偶合常数 $\lambda' = \lambda N_\sigma^2 N_x^2$ ”, 形式上就象(5-59)式, 注意因子 $N_\sigma^2 N_x^2$ 总是小于1的, 这就是说, 在形成共价键时, 自旋-轨道偶合作用被削弱了。

配位体轨道参与分子轨道的明显依据是观察到了配位体的超精细分裂。理论分析是相当复杂的。但可以从它定量地得到 N_σ , N_x , Δ_σ , Δ_x 值。配位体超精细分裂的各向同性部分来源于 σ 重

叠,而各向异性部分则来源于 σ 重叠和 π 重叠. $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 就是一例,氯原子的超精细分裂第一次显示了配位体的确直接参与了对中央离子的影响,而且和配位体的 π 键也起了重要作用. 这个例子是 $5d^5$ (低自旋)(八面体型),相当于在 t_{2g} 轨道中有一个正空穴,它的分子轨道见(5-139)式,因而只能有 π 键. 用分子轨道理论来计算 g 和超精细耦合常数详细内容需看专著^[140-142].

5-14 在研究固态中过渡金属离子的 ESR 谱时需要考虑的一些问题

研究过渡金属或稀土离子的 ESR 谱是不太容易的. 有时候为了要得到确切的结果需要进行一系列的实验,下列一些问题是必须考虑到的.

(1) g 张量的主值是什么? 如果波谱不是各向同性的,则它是否显示出轴对称(三方、四方或六方对称)? 是否具有斜方或更低的对称性? 是否出现诸如低场跃迁或双量子跃迁等特殊谱线? 是不是有不同晶位引起的谱线分裂? 它的 g 张量主值是否类似具有相同电子组态和同样晶体场对称性的同电子离子的 g 值?

(2) 如果有超精细分裂,超精细张量的主值是什么?

(a) 如果看不到超精细分裂,就要考虑是否是由于谱线太宽,超精细结构分辨不开的缘故. 那么降低温度是否有帮助? 或者采用更稀释样品是否有所改善? 减少微波功率或减少调制幅度怎样? 增益和讯噪比是否高到足以观察到低丰度磁性核的贡献? 能否找到单晶的其它取向,在这些取向中超精细分裂能分辨得好一些?

(b) 如果能测量出超精细分裂,则从谱线的相对强度能否判断出它是从一种磁性核或几种磁性核贡献的? 谱线间的相对强度是否符合自然丰度的比值? 是否存在“超超精细分裂”(superhyperfine splitting)? 所谓超超精细分裂是指未成对电子和不是它所定位的原子核的超精细相互作用,如 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 的氯原子核分裂. 由 g 张量和 A 张量确定的晶场对称性是否相同?

(3) 在什么温度范围内可以看到 ESR 谱? 谱线的相对强度是否随温度变化, 变化规律如何? 当看不到谱时, 降低温度后能否看到波谱? 因为在高温时, 可能由于自旋-晶格弛豫时间太短, 谱线太宽而看不到谱. 也有可能降低温度后, 谱线反而消失. 这是因为产生 ESR 的两个跃迁能级在低温时已没有电子占据着, 要使这些能级中占有电子必须在较高的温度.

(4) 是否存在零场分裂? 对于基态中所假设的自旋, 是否所有可能的跃迁都已经观察到了? 如果不是, 那么就应想到是否是零场分裂太大的缘故? 在较高微波频率(相应的要较高的磁场)中是否能看到更多的谱线? 是否在低场中有 $\Delta M=2$ 跃迁(或 $\Delta M=3$ 甚至 $\Delta M=4$) 跃迁? 这个体系是否显示出轴对称性? D 值等于多少? 如果 E 不等于零, 其值等于多少? 能否通过上述第三个问题的温度变化规律决定 D 和 E 的符号?

(5) 磁离子的晶位对称性和基质的对称性是否匹配? 如果两者对称性不同, 那么到底需要加上什么类型的畸变场才能解释实测波谱的对称性? 第二个(或者甚至是第三个!) 缺陷应当座落在相对于顺磁中心的什么位置上? 顺磁中心是否属于取代性缺陷或间隙缺陷?

(6) 你所假设的自旋哈密顿能否完全适合实测的波谱? 是不是所有谱线, 它们的角度依赖性, 它们的相对强度都已圆满地得到解释? 如果改变微波频率, 你所得到的实验参数值是否仍适合新观察到的顺磁波谱?

对比较简单的体系, 在进行较全面的 ESR 研究后, 上述问题可能全部解决. 但有些文献上报道过的工作, 某些问题仍属悬案, 这也许是因为体系太复杂, 也可能是研究者工作做得不细不彻底. 满足于一些实验结果就轻率下结论. 这是需要我们在今后工作中加以注意的.

例题和习题

例 1 验证表中 $3d^8$ 和 $4f^4$ 的结果.

解

电子	s	l	M_l (最大值)	S	L
1	$\frac{1}{2}$	2	2		
2	$\frac{1}{2}$	2	1		
3	$\frac{1}{2}$	2	0		
总量子数				$3/2$	3

电子	s	l	M_l (最大值)	S	L
1	$\frac{1}{2}$	3	3		
2	$\frac{1}{2}$	3	2		
3	$\frac{1}{2}$	3	1		
4	$\frac{1}{2}$	3	0		
总量子数				2	6

从左表可知, $3d^3$ 的 $S=3/2$, $L=3$, 故

$$J_{\text{最大}} = 3 + \frac{3}{2} = \frac{9}{2}$$

$$J_{\text{最小}} = 3 - \frac{3}{2} = \frac{3}{2}$$

因此 $3d^3$ 的基态谱项为 ${}^4F_{9/2}$, 而 $3d^7$ 的基态谱项为 ${}^4F_{9/2}$. d 轨道全充满是 10 个电子从右表可知, $4f^4$ 的 $S=2$, $L=6$, 故

$$J_{\text{最大}} = 6 + 2 = 8$$

$$J_{\text{最小}} = 6 - 2 = 4$$

故 $4f^4$ 的基态谱项是 5I_4 , $4f^{10}$ 的基态谱项是 5I_8 , f 轨道全充满是 14 个电子. 对于 5I_4

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 1 + \frac{4 \cdot 5 + 2 \cdot 3 - 6 \cdot 7}{2 \cdot 4 \cdot 5} = \frac{3}{5}$$

对于 5I_8

$$g_J = 1 + \frac{8 \cdot 9 + 2 \cdot 3 - 6 \cdot 7}{2 \cdot 8 \cdot 9} = \frac{5}{4}$$

例 2 验证 (5-8) 式.

解 这里用初等数学方法

$$\begin{aligned} V_y &= q \{ [x^2 + (y-d)^2 + z^2]^{-1/2} + [x^2 + (y+d)^2 + z^2]^{-1/2} \} \\ &= q \{ (r^2 + d^2 - 2dy)^{-1/2} + (r^2 + d^2 + 2dy)^{-1/2} \} \end{aligned}$$

利用展开公式, 当 $x \ll 1$ 时

$$(1+x)^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 - \frac{5}{16}x^3 + \frac{35}{128}x^4 - \frac{63}{256}x^5 + \frac{231}{1024}x^6 - \dots$$

所以

$$\begin{aligned} (r^2 + d^2 \pm 2dy)^{-1/2} &= d^{-1} \left[1 + \left(\pm \frac{2y}{d} + \frac{r^2}{d^2} \right) \right]^{-1/2} \\ &= d^{-1} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\pm \frac{2y}{d} + \frac{r^2}{d^2} \right) + \frac{3}{8} \left[\frac{4y^2}{d^2} + 2 \left(\pm \frac{2y}{d} \right) \left(\frac{r^2}{d^2} \right) + \frac{r^4}{d^4} \right] \right. \\ &\quad \left. + \dots + \frac{231}{1024} \left(\pm \frac{2y}{d} + \frac{r^2}{d^2} \right)^6 \right\} \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned} V_y &= q \left[(r^2 + d^2 + 2dy)^{-1/2} + (r^2 + d^2 - 2dy)^{-1/2} \right] \\ &= 2d^{-1}q \left\{ 1 + \frac{1}{2d^2} (3y^2 - r^2) + \frac{1}{8d^4} (35y^4 - 30y^2r^2 + 3r^4) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{16d^6} (231y^6 - 315y^4r^2 + 105y^2r^4 - 5r^6) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V = V_x + V_y + V_z &= 2d^{-1}q \left\{ 3 + \frac{1}{2d^2} [3(x^2 + y^2 + z^2) - 3r^2] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{8d^4} [35(x^4 + y^4 + z^4) - 30(x^2 + y^2 + z^2)r^2 + 9r^4] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{16d^6} [231(x^6 + y^6 + z^6) - 315(x^4 + y^4 + z^4)r^2 \right. \\ &\quad \left. + 105(x^2 + y^2 + z^2)r^4 - 15r^6] \right\} \end{aligned}$$

注意

$$3(x^2 + y^2 + z^2) - 3r^2 = 3r^2 - 3r^2 \equiv 0$$

$$35(x^4 + y^4 + z^4) - 30(x^2 + y^2 + z^2)r^2 + 9r^4 = 35 \left\{ (x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right\}$$

$$\begin{aligned} &231(x^6 + y^6 + z^6) - 315(x^4 + y^4 + z^4)r^2 + 105(x^2 + y^2 + z^2)r^4 - 15r^6 \\ &= 231(x^6 + y^6 + z^6) - 315(x^4 + y^4 + z^4)(x^2 + y^2 + z^2) + 90r^6 \\ &= -84(x^6 + y^6 + z^6) - 315(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2z^4 + y^2x^4 + z^2x^4 + z^2y^4) + 90r^6 \\ &= -84 \left\{ (x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2z^4 + y^2x^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6 \right\} \end{aligned}$$

因此得

$$\begin{aligned} V &= \frac{6q}{d} + \frac{35q}{4d^5} \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right] \\ &\quad - \frac{21q}{2d^7} \left\{ (x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + \dots) - \frac{15}{14}r^6 \right\} \end{aligned}$$

例 3 验证下列各式。

$$\begin{aligned} i\hat{J}_z\hat{J}_y\hat{J}_x &= i\hat{J}_x\hat{J}_y\hat{J}_z + (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2 - \hat{J}_z^2) \\ \hat{J}_x\hat{J}_y\hat{J}_z &= \hat{J}_x^2\hat{J}_z^2 + i\hat{J}_x\hat{J}_y\hat{J}_z \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_x J_x J_x J_x &= J_x^2 J_x^2 - (J_x^2 - J_y^2 + J_z^2) - i J_x J_y J_x \\ J_x J_x^2 J_x &= J_x^2 J_x^2 + J_x^2 + 2i J_x J_y J_x \\ J_x J_x^2 J_x &= J_x^2 J_x^2 - J_x^2 + 2J_y^2 - 2J_x^2 - 2i J_x J_y J_x \\ x^2 z^2 &\rightsquigarrow \frac{1}{6} \{3J_x^2 J_x^2 + 3J_y^2 J_x^2 - 2J_x^2 + 3J_y^2 - 2J_x^2\} \end{aligned}$$

$$r^4 \rightsquigarrow J^2(J+1)^2 - \frac{1}{3} J(J+1)$$

$$35z^4 - 30r^2 z^2 + 3r^4 \rightsquigarrow 35J_x^4 - 30J(J+1)J_x^2 + 25J_y^2 + 3J^2(J+1)^2 - 6J(J+1)$$

$$x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4$$

证 为简写起见,算符上省加“ \wedge ”号

- (一) $J_x J_y J_x = J_x (J_x J_y - iJ_z) = (J_x J_x) J_y - iJ_z^2$
 $= (J_x J_x + iJ_y) J_y - iJ_z^2 = J_x (J_x J_y) + i(J_y^2 - J_z^2)$
 $= J_x (J_y J_x - iJ_z) + i(J_y^2 - J_z^2) = J_x J_y J_x - i(J_x^2 - J_y^2 + J_z^2)$
- (三) $J_x J_x J_x J_x = J_x (J_x J_x - iJ_y) J_x = J_x^2 J_x^2 - iJ_x J_y J_x$
 $= J_x^2 J_x^2 - iJ_x J_y J_x - (J_x^2 - J_y^2 + J_z^2)$
- (五) $J_x J_x^2 J_x = J_x J_x (J_x J_x - iJ_y) = J_x J_x J_x J_x - iJ_x J_x J_y$
 $= \{J_x^2 J_x^2 - (J_x^2 - J_y^2 + J_z^2) - iJ_x J_y J_x\} - i\{J_x J_y J_x - i(J_x^2 - J_y^2)\}$
 $= J_x^2 J_x^2 - J_x^2 - 2(J_x^2 - J_y^2) - 2iJ_x J_y J_x$
- (六) $x^2 z^2 \rightsquigarrow \frac{1}{6} (x^2 z^2 + z^2 x^2 + xzxz + zxzx + xz^2 x + zx^2 z)$
 $\rightsquigarrow \frac{1}{6} \{J_x^2 J_x^2 + J_y^2 J_x^2 + (J_x^2 J_x^2 + iJ_x J_y J_x) + [J_x^2 J_x^2 - (J_x^2 - J_y^2 + J_z^2)$
 $- iJ_x J_y J_x] + (J_x^2 J_x^2 + J_x^2 + 2iJ_x J_y J_x)$
 $+ (J_x^2 J_x^2 - J_x^2 + 2J_y^2 - 2J_x^2 - 2iJ_x J_y J_x)\}$
 $= \frac{1}{6} \{3J_x^2 J_x^2 + 3J_y^2 J_x^2 - 2J_x^2 + 3J_y^2 - 2J_x^2\}$
- (八) $35z^4 - 30r^2 z^2 + 3r^4 \rightsquigarrow 35z^4 - 30(x^2 z^2 + y^2 z^2 + z^4) + 3r^4$
 $\rightsquigarrow 35J_x^4 - 30 \left\{ \frac{1}{6} [3J_x^2 J_x^2 + 3J_x^2 J_x^2 + 3J_y^2 J_x^2 + 3J_z^2 J_y^2 - 2J_x^2 + 3J_y^2 - 2J_x^2 \right.$
 $- 2J_y^2 + 3J_x^2 - 2J_z^2] \left. \right\} - 30J_x^4 + 3 \left[J^2(J+1)^2 - \frac{1}{3} J(J+1) \right]$
 $= 35J_x^4 - 30 \left[\frac{1}{2} (J_x^2 + J_y^2) J_x^2 + \frac{1}{2} J_x^2 (J_x^2 + J_y^2) + J_x^4 + \frac{1}{6} (J_x^2 + J_y^2 - 4J_z^2) \right]$
 $+ 3J^2(J+1)^2 - J(J+1)$

$$= 35J_+^4 - 30J(J+1)J_+^2 - 5(J+1)J + 25J_+^2 + 3J^2(J+1)^2 - J(J+1)$$

$$= 35J_+^4 - 30J(J+1)J_+^2 + 25J_+^2 + 3J^2(J+1)^2 - 6J(J+1)$$

$$(九) \quad x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \equiv \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4\right) + nr^4$$

$$- n(x^4 + y^4 + z^4 + 2x^2y^2 + 2x^2z^2 + 2y^2z^2)$$

$$\equiv (1-n)x^4 + (1-n)y^4 + (1-n)z^4 - 2n(x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2) + \left(n - \frac{3}{5}\right)r^4$$

由于上式是恒等式, n 为任何值均成立, 令

$$(1-n):2n=1:6$$

解之, 得

$$n=3/4$$

因此

$$x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 = \frac{1}{4}(x^4 - 6x^2y^2 + y^4) + \frac{1}{4}z^4 - \frac{6}{4}(y^2 + x^2)z^2 + \frac{3}{20}r^4$$

$$= \frac{1}{4}(x^4 - 6x^2y^2 + y^4) + \frac{7}{4}z^4 - \frac{6}{4}r^2z^2 + \frac{3}{20}r^4$$

$$= \frac{1}{20}\{35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4\} + \frac{1}{4}(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$$

$$\rightsquigarrow \frac{1}{20}\{35J_+^4 - 30J(J+1)J_+^2 + 25J_+^2 + 3J^2(J+1)^2 - 6J(J+1)\}$$

$$+ \frac{1}{8}(J_+^2 + J_-^2)$$

例 4 验证(5-29), (5-30)和(5-31)式.

解 因为

$$\hat{L}_\pm |L, M_L\rangle = \sqrt{(L \mp M_L)(L \pm M_L + 1)} |L, M_L \pm 1\rangle$$

对于 F 态离子, $L=3$, 函数 $|3, M_L\rangle$ 可简写为 $|M_L\rangle$, 则

$$\begin{array}{lll} \hat{L}_+ |3\rangle = 0 & \hat{L}_+^2 |3\rangle = 0 & \hat{L}_+^4 |3\rangle = 0 \\ \hat{L}_+ |2\rangle = \sqrt{6} |3\rangle & \hat{L}_+^2 |2\rangle = 0 & \hat{L}_+^4 |2\rangle = 0 \\ \hat{L}_+ |1\rangle = \sqrt{10} |2\rangle & \hat{L}_+^2 |1\rangle = \sqrt{60} |3\rangle & \hat{L}_+^4 |1\rangle = 0 \\ \hat{L}_+ |0\rangle = \sqrt{12} |1\rangle & \hat{L}_+^2 |0\rangle = \sqrt{120} |2\rangle & \hat{L}_+^4 |0\rangle = 0 \\ \hat{L}_+ |-1\rangle = \sqrt{12} |0\rangle & \hat{L}_+^2 |-1\rangle = 12 |1\rangle & \hat{L}_+^4 |-1\rangle = 12\sqrt{60} |3\rangle \\ \hat{L}_+ |-2\rangle = \sqrt{10} |-1\rangle & \hat{L}_+^2 |-2\rangle = \sqrt{120} |0\rangle & \hat{L}_+^4 |-2\rangle = 120 |2\rangle \\ \hat{L}_+ |-3\rangle = \sqrt{6} |-2\rangle & \hat{L}_+^2 |-3\rangle = \sqrt{60} |-1\rangle & \hat{L}_+^4 |-3\rangle = 12\sqrt{60} |1\rangle \end{array}$$

因此

$$\hat{L}_+^4 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 12\sqrt{60} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 120 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 12\sqrt{60} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

同理可得 \hat{L}_-^4 , 又

$$\hat{L}_s = \begin{bmatrix} 3 & & & & & & \\ & 2 & & & & & \\ & & 1 & & & & \\ & & & 0 & & & \\ & & & & -1 & & \\ & 0 & & & & -2 & \\ & & & & & & -3 \end{bmatrix} \quad \hat{L}_z^2 = \begin{bmatrix} 9 & & & & & & \\ & 4 & & & & & \\ & & 1 & & & & \\ & & & 0 & & & \\ & & & & 1 & & \\ & 0 & & & & 4 & \\ & & & & & & 9 \end{bmatrix}$$

$$\hat{L}_z^4 = \begin{bmatrix} 81 & & & & & & \\ & 16 & & & & & \\ & & 1 & & & & \\ & & & 0 & & & \\ & & & & 1 & & \\ & 0 & & & & 16 & \\ & & & & & & 81 \end{bmatrix}$$

代入 $\hat{\mathcal{L}}_{\text{四面体}}$ 算符表达式并令 $\Delta = 30\beta_0$, 即得 (5-29) 式. 将这些基函数重排一下即可将矩阵排成具有裂块矩阵形式. 久期行列式为 (5-30) 式, 现先解

$$\begin{vmatrix} \frac{3\Delta}{10} - W & \frac{\sqrt{15}}{10} \Delta \\ \frac{\sqrt{15}}{10} \Delta & \frac{\Delta}{10} - W \end{vmatrix} = 0$$

展开得

$$\left(\frac{3\Delta}{10} - W\right)\left(\frac{\Delta}{10} - W\right) - \frac{15}{100} \Delta^2 = 0$$

$$\left(W - \frac{6}{10} \Delta\right)\left(W + \frac{2}{10} \Delta\right) = 0$$

故

$$W = \frac{3}{5}\Delta \quad \text{及} \quad W = -\frac{1}{5}\Delta$$

$$\begin{cases} c_1\left(\frac{3\Delta}{10} - W\right) + c_2\frac{\sqrt{15}}{10}\Delta = 0 \\ c_1^2 + c_2^2 = 1 \end{cases} \quad \begin{matrix} c_1 = \frac{-\frac{\sqrt{15}}{10}\Delta}{\frac{3\Delta}{10} - W} \\ c_2 = \frac{3\Delta}{10} - W \end{matrix}$$

当

$$W = \frac{3}{5}\Delta \quad \psi = \sqrt{\frac{1}{8}}(\sqrt{5}|3\rangle + \sqrt{3}|-1\rangle)$$

$$W = -\frac{1}{5}\Delta \quad \psi = \sqrt{\frac{1}{8}}(-\sqrt{3}|3\rangle + \sqrt{5}|-1\rangle)$$

同理可求其它即得(5-31)式

例 5 验证(5-102)——(5-107)式.

解 用 2×2 矩阵对角化一般方法

$$\begin{bmatrix} \cos\omega & \sin\omega \\ -\sin\omega & \cos\omega \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & c \\ c & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\omega & -\sin\omega \\ \sin\omega & \cos\omega \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} W_1 & 0 \\ 0 & W_2 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} a\cos^2\omega + 2c\sin\omega\cos\omega + b\sin^2\omega & c(\cos^2\omega - \sin^2\omega) - (a-b)\sin\omega\cos\omega \\ c(\cos^2\omega - \sin^2\omega) - (a-b)\sin\omega\cos\omega & a\sin^2\omega - 2c\sin\omega\cos\omega + b\cos^2\omega \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} W_1 & 0 \\ 0 & W_2 \end{bmatrix}$$

故得

$$c\cos 2\omega - \left(\frac{a-b}{2}\right)\sin 2\omega = 0$$

$$\tan 2\omega = \frac{2c}{a-b}$$

今先求(5-100)式 \hat{x}_1 , 将 a, b, c 具体代入即得

$$\tan 2\omega = \frac{\sqrt{2}\lambda}{\delta + \frac{\lambda}{2}} \equiv \frac{\sqrt{2}\eta}{1 + \frac{1}{2}\eta}$$

令

$$\eta \equiv \frac{\lambda}{\delta}$$

故

$$W_1 = a\cos^2\omega + 2c\sin\omega\cos\omega + b\sin^2\omega$$

$$= \frac{a+b}{2} + \left(\frac{a-b}{2}\right)\cos 2\omega + c\sin 2\omega$$

$$= \frac{\delta}{2}\left(\frac{1}{2}\eta - \frac{1}{3}\right) + \frac{\delta}{2}\left(1 + \frac{1}{2}\eta\right)\frac{\left(1 + \frac{1}{2}\eta\right)}{\mathcal{S}} + \frac{\lambda}{\sqrt{2}}\frac{\sqrt{2}\eta}{\mathcal{S}}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\delta}{2} \left(\frac{1}{2} \eta - \frac{1}{3} \right) + \frac{\delta}{2} \left[\frac{\left(1 + \frac{1}{2} \eta \right)^2 + 2\eta^2}{\mathcal{S}} \right] \\
 &= \frac{\delta}{2} \left(\frac{1}{2} \eta - \frac{1}{3} \right) + \frac{\delta}{2} \mathcal{S} = W_+
 \end{aligned} \tag{5-102}$$

其中

$$\mathcal{S} = \left[\left(1 + \frac{1}{2} \eta \right)^2 + 2\eta^2 \right]^{1/2} \tag{5-103}$$

同理

$$\begin{aligned}
 W_2 &= a \sin^2 \omega - 2c \sin \omega \cos \omega + b \cos^2 \omega \\
 &= \frac{a+b}{2} - \left(\frac{a-b}{2} \right) \cos 2\omega - c \sin 2\omega \\
 &= \frac{\delta}{2} \left[\left(\frac{1}{2} \eta - \frac{1}{3} \right) - \mathcal{S} \right] = W_-
 \end{aligned}$$

所以对于 $\hat{\mathcal{H}}_1$

$$\left. \begin{aligned}
 |\psi'_+\rangle &= \cos \omega \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle + \sin \omega \left| G, -\frac{1}{2} \right\rangle \leftrightarrow W_+ \\
 |\psi'_-\rangle &= -\sin \omega \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle + \cos \omega \left| G, -\frac{1}{2} \right\rangle \leftrightarrow W_-
 \end{aligned} \right\} \tag{5-104}$$

同理对于 $\hat{\mathcal{H}}_2$, 有

$$|\psi_+\rangle = \cos \omega' \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sin \omega' \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle \leftrightarrow W_+$$

但应注意, 现在

$$\tan 2\omega' = \frac{-\sqrt{2}\eta}{1 + \frac{1}{2}\eta} = -\tan 2\omega$$

因此

$$\omega' = -\omega$$

所以

$$\left. \begin{aligned}
 |\psi_+\rangle &= \cos \omega \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sin \omega \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle \leftrightarrow W_+ \\
 |\psi_-\rangle &= \sin \omega \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle + \cos \omega \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle \leftrightarrow W_-
 \end{aligned} \right\} \tag{5-104}$$

按照自旋哈密顿理论

$$\left\langle \frac{1}{2} \left| g_1 \beta H_z \hat{S}'_z \right| \frac{1}{2} \right\rangle = \langle \psi_- | \beta H_z (\hat{L}_z + g_s \hat{S}_z) | \psi_- \rangle$$

这里 \hat{S}'_z 是虚构自旋, 上式左边为 $\frac{1}{2} g_1 \beta H_z$ 右边是

$$\begin{aligned} & \beta H_z \left(\sin \omega \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle + \cos \omega \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \left| \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z \left| \sin \omega \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \cos \omega \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \right) \\ & = \beta H_z \left[\sin^2 \omega \left(-1 - \frac{g_e}{2} \right) + \cos^2 \omega \frac{g_e}{2} \right] \end{aligned}$$

因此令 $g \approx 2$, 我们有

$$\begin{aligned} g_1 & = 2(\cos^2 \omega - 2\sin^2 \omega) \equiv (3 \cos 2\omega - 1) \\ & = \frac{1}{\mathcal{J}} \left[3 \left(1 + \frac{1}{2} \eta \right) - \mathcal{J} \right] \end{aligned} \quad (5-107)$$

又

$$\left\langle \frac{1}{2} \left| g_1 \beta H_x \frac{\hat{S}'_+}{2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right. \right\rangle = \left\langle \psi_- \left| \beta H_x \left(\frac{\hat{L}_+ + g_e \hat{S}_+}{2} \right) \right| \psi'_- \right\rangle$$

现今计算

$$\begin{aligned} & \langle \psi_- | \hat{L}_+ + g_e \hat{S}_+ | \psi'_- \rangle \\ & = \left(\sin \omega \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle + \cos \omega \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \left| \hat{L}_+ + g_e \hat{S}_+ \left| -\sin \omega \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \cos \omega \left| G, -\frac{1}{2} \right\rangle \right) \right) \\ & = \left(\sin \omega \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{\cos \omega}{\sqrt{2}} \left| 2, \frac{1}{2} \right\rangle \right. \\ & \quad \left. - \frac{\cos \omega}{\sqrt{2}} \left| -2, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \left| \hat{L}_+ + g_e \hat{S}_+ \left| -\sin \omega \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{\cos \omega}{\sqrt{2}} \left| 2, -\frac{1}{2} \right\rangle - \frac{\cos \omega}{\sqrt{2}} \left| -2, -\frac{1}{2} \right\rangle \right) \right) \\ & = \left(\sin \omega \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{\cos \omega}{\sqrt{2}} \left| 2, \frac{1}{2} \right\rangle - \frac{\cos \omega}{\sqrt{2}} \left| -2, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \left((-\sin \omega) 2 \left| 2, \frac{1}{2} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{\cos \omega}{\sqrt{2}} \cdot 2 \left| 2, \frac{1}{2} \right\rangle - \frac{\cos \omega}{\sqrt{2}} \left(2 \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle + g_e \left| -2, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \right) \\ & = \frac{\cos^2 \omega}{2} \cdot 2 - \frac{2 \sin \omega \cos \omega}{\sqrt{2}} - \frac{2 \sin \omega \cos \omega}{\sqrt{2}} + \frac{\cos^2 \omega}{2} g_e \\ & = 2 \cos^2 \omega - 2\sqrt{2} \sin \omega \cos \omega \\ & = \frac{1}{\mathcal{J}} \left(\mathcal{J} + 1 - \frac{3\eta}{2} \right) \end{aligned} \quad (5-107)$$

习题 1 对于函数 $\frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle - |-2\rangle)$, 求证 \hat{L}_z 的期望值为零。

习题2 对于 $3d^1$ (四面体型+四方型), $\alpha_i < 0$, 最低能态是 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle)$. 应用 Δ 张量方法证明在此情况中

$$g_{\parallel} = 2 - \frac{8\lambda}{\Delta}$$

$$g_{\perp} = 2 - \frac{2\lambda}{\Delta}$$

习题3 图 5-46 中列出了 $3d^1$ (八面体型+三方型) 离子的能级和波函数求证它的 g_{\parallel} , g_{\perp} 表达式和它在四方畸变场中的情形完全相同. 即

$$g_{\parallel} \approx g_0$$

$$g_{\perp} \approx g_0 - \frac{2\lambda}{\delta}$$

(我们忽略了含有 Δ^{-1} 的项).

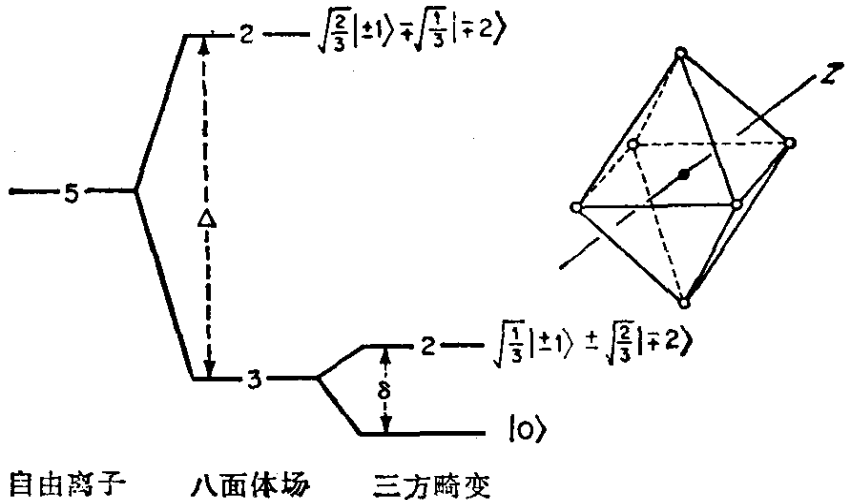


图 5-46 $3d^1$ (八面体型+三方型) 离子的能级分裂三方轴是外接立方体的体对角线

习题4 Al_2O_3 中的 Ni^{2+} , $g_{\parallel} = 2.1957$, $g_{\perp} = 2.1859$ 请用 (5-71) 式计算 D 值, 并将结果和实验值 -1.375 厘米^{-1} 进行比较, MgWO_4 中的 Cr^{3+} , $g_{\parallel} = 1.966$, $g_{\perp} = 1.960$, $D = +0.794 \text{ 厘米}^{-1}$, 亦请用 (5-71) 式计算 D 值. 请你解释一下, 为什么计算所得的 D 值和实验值有些差别?

习题5 对于 Al_2O_3 中的 $^{63}\text{Cu}^{3+}$ ($D < 0$, $S = 1$, $I = \frac{3}{2}$) 请根据表中的共振磁场值验证它的参数值和符号

$$g_{\parallel} = 2.0788$$

$$g_{\perp} = 2.0772$$

$$D = -0.1884 \text{ 厘米}^{-1}$$

$$\Delta(^3T_2) = 21000 \text{ 厘米}^{-1}$$

$${}^{63}A_{\parallel} = -0.00644 \text{ 厘米}^{-1} \quad {}^{63}A_{\perp} = -0.00601 \text{ 厘米}^{-1}.$$

频率 $\nu = 9.042$ 千兆赫

跃迁	磁场 (高斯)
$ 0\rangle \leftrightarrow 1\rangle$	4947.7
	5013.4
	5080.3
	5148.5
$ -1\rangle \leftrightarrow 0\rangle$	1067.0
	1131.4
	1197.1
	1264.1

习题 6 下列数据是从 CaO 中四方晶位处的 Ti^{3+} 反映的:

(a) 当 $\mathbf{H} \parallel [100]$ [图 5-28(b)], $\nu = 9.52835$ 千兆赫它有下列谱线

$${}^{46,48,50}\text{Ti} \quad 3504.4 \text{ 高斯}$$

$${}^{47,49}\text{Ti} \quad 3398.6, 3428.8, 3458.9, 3489.1 \text{ 高斯}$$

(b) 对于 $\mathbf{H} \parallel [110]$ 方向, 它有下列谱线

$${}^{46,48,50}\text{Ti} \quad 3508.6 \text{ 高斯}$$

$${}^{47,49}\text{Ti} \quad 3428.3, 3451.2, 3474.1, 3496.9 \text{ 高斯}$$

根据上述数据, 验证其 g 因子和超精细耦合常数为

$$g_{\parallel} = 1.9427 \quad g_{45} = 1.9403 \quad g_{\perp} = 1.9380$$

$$a_{\parallel} = 30.2 \text{ 高斯} \quad (0.00274 \text{ 厘米}^{-1})$$

$$a_{45} = 22.7 \text{ 高斯} \quad (a_{\perp} = 0.00099 \text{ 厘米}^{-1})$$

习题 7 请用微扰理论证明(5-108)式. 注意 E_g 态函数可以写成

$$\left| E, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| 2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + \left| -2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \right) \quad \text{和} \quad |0, \pm\rangle$$

习题 8 对于 d^5 (低自旋) (八面体型 + 四方型) 离子, 如果 $\delta < 0$, $\lambda \approx \delta$, 图 5-30 的能级次序要颠倒一下. 所以由于 $\lambda < 0$, 最低能态应是 W_+ 态.

(a) 请你证明: 在这情形中

$$g_{\parallel} = -\frac{1}{\mathcal{L}} \left[3 \left(1 + \frac{1}{2} \eta \right) - \mathcal{L} \right]$$

$$g_{\perp} = \frac{1}{\mathcal{L}} \left[\mathcal{L} - 1 + \frac{3}{2} \eta \right]$$

(b) 将 g_{\parallel} 和 g_{\perp} 对 η 作图 ($\eta > 0$)

(c) $\text{Na}_2\text{PtBr}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的 Ir^{4+} , 在 4K 时得到的 ESR 谱图定出 $g_{\parallel} = 0.75$, $g_{\perp} = 2.23$. 请你估计出 η 值为多少?

习题 9 考虑 $3d^3$ (四面体型) 离子

(a) 如果不存在自旋-轨道耦合作用, 基态是什么?

(b) 应用 $\hat{\mathcal{H}}'_{s.o.} = -\alpha\lambda\mathbf{L}' \cdot \mathbf{S}$ 得到能级

$$W_{\frac{5}{2}} = -\frac{9\lambda}{4}, \quad W_{\frac{3}{2}} = \frac{3\lambda}{2}, \quad W_{\frac{1}{2}} = \frac{15\lambda}{4}$$

(c) 证明基态本征函数为

$$\left| \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle \equiv \left| \pm 1, \pm \frac{3}{2} \right\rangle$$

$$\left| \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle \equiv \sqrt{\frac{2}{5}} \left| 0, \pm \frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}} \left| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \equiv \sqrt{\frac{1}{10}} \left| \mp 1, \pm \frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}} \left| 0, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{3}{10}} \left| \pm 1, \mp \frac{1}{2} \right\rangle$$

(d) 证明这个情形中 $g \approx 0.6$.

第六章 弛豫和线型理论

这一章我们将扼要介绍弛豫和线型理论，对化学家来说最感兴趣的是研究化学交换现象所引起的线型变化。例如电子转移，质子交换，环倒转运动，顺式反式变换，异构化等动态过程都会引起线型的改变。分析这些线型变化可以得到有关动态过程速率及机理的许多信息。但是，线型理论所牵涉到的物理方法，化学家一般都较生疏，因此在介绍交换现象等问题之前，有必要先介绍一些处理弛豫和线型理论的物理方法。所以这一章中大致有三部分内容：(1) 先介绍讨论线型问题的几种方法。(2) 化学交换。(3) 基本线宽，这方面只作粗略说明。

首先是介绍四种理论方法：(1) Bloch 方程的经典描述方法。这种理论较简单和直观，在讨论某些化学交换问题时也取得很大的成功。由于这种方法易被初学者所掌握，所以我们作较详细的介绍。(2) 用量子力学含时微扰理论，我们将用它处理自旋-晶格弛豫。(3) 是介绍密度矩阵方法。这方法又可分为两种，第一种是模仿 Bloch 方程的唯象处理，引入弛豫项，其结果当然也就平行于 Bloch 方程的经典结果，第二种是更好的理论，称为 Redfield 理论，这后几种理论比较难一些。但为了进一步了解弛豫和线型理论，它们的基本原理是必须掌握的。

本章的后两部分就是讨论由物理和化学的动态过程引起的谱线增宽效应。第一种是化学交换引起的谱线增宽，我们将着重讨论它，第二种是更基本的谱线增宽原因，如溶液中分子滚动时，由于存在各种磁相互作用的调制引起谱线增宽，这种由物理原因引起的增宽现象称为基本线宽或自然线宽，讨论这类增宽机理需要较深的知识，我们只作简单介绍，要进一步了解需看专著。

6-1 静态磁化率

在讨论动态问题前,有必要先谈一下静态磁化率,设一材料在磁场中受到磁化,其磁化强度或单位体积中的磁矩为 M . 如果 M 和磁场 H 成正比,则比例常数 χ 称为这材料的体积磁化率,即

$$M = \chi H \quad (6-1)$$

所以只要算出自旋集合的 M ,也就求出 χ 了.

设有自旋为 S 的自旋集合,在磁场 H 中处于热平衡状态,每个自旋的磁矩为 $-g\beta S$. 如果这些自旋间彼此没有磁相互作用,它就可以用 Boltzmann 统计,第 i 个能级的部分粒子数应为

$$p_i = \frac{\exp(-g\beta H M_i/kT)}{\sum_{M_i=-S}^S \exp(-g\beta H M_i/kT)} \quad (6-2)$$

如果单位体积中含有 N 个自旋,则单位体积中的总磁矩是

$$\begin{aligned} M &= N \sum_{M_i=-S}^S p_i (-g\beta M_i) \\ &= N \frac{\sum_{M_i=-S}^S (-g\beta M_i) \exp(-g\beta H M_i/kT)}{\sum_{M_i=-S}^S \exp(-g\beta H M_i/kT)} \end{aligned} \quad (6-3)$$

在适合 ESR 研究的标准体系中, $S = \frac{1}{2}$, $g = 2$, $H = 3300$ 高斯,因此在 $T > 22\text{K}$ 时, $g\beta H M_i/kT < 10^{-2}$. 所以我们可以将指数函数进行级数展开,并只保留前两项. 得

$$M \cong N \frac{\sum_{M_i=-S}^S \{-g\beta M_i + g^2 \beta^2 H M_i^2/kT\}}{\sum_{M_i=-S}^S \left(1 - \frac{g\beta H M_i}{kT}\right)} \quad (6-4)$$

注意到

$$\left. \begin{aligned} \sum_{M_i=-S}^S (1) &= 2S+1 \\ \sum_{M_i=-S}^S (M_i) &= 0 \\ \sum_{M_i=-S}^S (M_i^2) &= 2 \sum_{M_i=1}^S (M_i)^2 = 2 \cdot \frac{1}{6} S(S+1)(2S+1) \end{aligned} \right\} \quad (6-5)$$

所以

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N g^2 \beta^2 S(S+1)}{3kT} \quad (6-6)$$

(6-6)式就是计算静态磁化率的著名公式,称为居里公式,利用静态磁化率测定数据可以计算出过渡金属离子络合物中的未成对电子数目,其中 $g \sqrt{S(S+1)}$ 称为“等效 Bohr 磁子数”。

6-2 Bloch 方程和 Lorentz 线型

迄今为止,我们在本书中都是用量子理论来讨论 ESR 现象的,但历史上 Bloch 在 1946 年首先是用经典理论来描述磁共振现象的,提出一组著名的 Bloch 方程描述磁场中自旋集合的动态行为。

经典力学告诉我们,对具有角动量的物体,在外力作用下

角动量的变化速率 = 转矩

所以对具有角动量 \mathbf{S} 和磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 的电子在外磁场 \mathbf{H} 中,运动方程是

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad (6-7)$$

由于电子的 \mathbf{S} 和 $\boldsymbol{\mu}$ 之间存在下一关系式

$$\boldsymbol{\mu} = -\gamma \mathbf{S} \quad (6-8)$$

故

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \mathbf{H} \times \boldsymbol{\mu} \quad (6-9)$$

对于电子自旋集合来说,(6-9)式就变成

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{H} \times \mathbf{M} \quad (6-10)$$

Bloch 方程的关键就在于,他假定磁化强度应当按指数形式趋于热平衡值。因此要正确描述磁共振现象还必需在运动方程中加上一些项,我们称为弛豫项。

实验告诉我们,如果在 z 方向上加上恒磁场 H_0 ,则磁化强度在 z 方向的分量 M_z ,到热平衡时应趋于热平衡值 M_0 ,而 M_x , M_y

趋于零. 其中 M_x, M_y 为磁化强度 \mathbf{M} 在 x, y 方向的分量. 这就告诉我们描述 M_z 运动方程的弛豫项应当不同于描述 M_x 和 M_y 运动方程的弛豫项.

Bloch 提出, 正确的运动方程应是

$$\begin{aligned}\frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\mathbf{H} \times \mathbf{M})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\mathbf{H} \times \mathbf{M})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\mathbf{H} \times \mathbf{M})_y - \frac{M_y}{T_2}\end{aligned}\quad (6-11)$$

这里, T_1 称为自旋-晶格弛豫时间或纵向弛豫时间. T_2 称为自旋-自旋弛豫时间或横向弛豫时间. 有人也许会问, 这里为什么要用两种不同的弛豫时间 T_1 和 T_2 ? 这是因为在自旋体系中, 纵向弛豫和横向弛豫的弛豫机理是不同的. M_x, M_y 的改变不会改变自旋体系总的塞曼能, 而 M_z 的改变就会使自旋体系和周围环境(称为晶格)发生能量的交换.

在磁共振实验中, 总的外加磁场由两部分组成, 一是 z 方向的外加恒磁场, 另一个是 x 方向的外加微波或射频线偏振磁场.

$$H_x = 2H_1 \cos \omega t \quad H_y = 0 \quad (6-12)$$

而这个线偏振磁场又可分解为两个旋转相反的圆偏振磁场 \mathbf{H}_a 和 \mathbf{H}_b , 其中

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_a &= \mathbf{i}H_1 \cos \omega t + \mathbf{j}H_1 \sin \omega t \\ \mathbf{H}_b &= \mathbf{i}H_1 \cos(-\omega)t + \mathbf{j}H_1 \sin(-\omega)t \\ &= \mathbf{i}H_1 \cos \omega t - \mathbf{j}H_1 \sin \omega t\end{aligned}\quad (6-13)$$

$\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 是 x, y, z 坐标系中的三个单位向量. 下文可看出, 对于 \mathbf{H}_a 和 \mathbf{H}_b 只有角频率为 $+\omega$ 的分量诱导 ESR 跃迁, 而 $-\omega$ 分量的作用很小, 可以忽略. 也就是说, 只有 \mathbf{H}_a 是有效分量, 因此总的外加磁场可写成

$$\mathbf{H} = \mathbf{i}H_1 \cos \omega t + \mathbf{j}H_1 \sin \omega t + \mathbf{k}H_0 \quad (6-14)$$

所以

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H} \times \mathbf{M} &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ H_1 \cos \omega t & H_1 \sin \omega t & H_0 \\ M_x & M_y & M_z \end{vmatrix} \\
 &= \mathbf{i}(M_z H_1 \sin \omega t - M_y H_0) + \mathbf{j}(M_x H_0 - M_z H_1 \cos \omega t) \\
 &\quad + \mathbf{k}(M_y H_1 \cos \omega t - M_x H_1 \sin \omega t) \quad (6-15)
 \end{aligned}$$

因此(6-11)式就变成

$$\begin{aligned}
 \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(-M_x H_1 \sin \omega t + M_y H_1 \cos \omega t) + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \\
 \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(-M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \\
 \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(-M_z H_1 \cos \omega t + M_x H_0) - \frac{M_y}{T_2}
 \end{aligned} \quad (6-16)$$

要解(6-16)式, 最方便的办法是把它变换到一个绕 z 轴以角频率 ω 旋转的旋转坐标系中去, 设固定坐标系的单位向量是 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$, 旋转坐标系的单位向量是 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$. \mathbf{M} 在 x, y 轴的分量是 M_x, M_y . \mathbf{M} 在 x', y' 轴的分量是 u 和 v' . 则

$$\mathbf{M} = u\mathbf{e}_1 + v'\mathbf{e}_2 = M_x\mathbf{i} + M_y\mathbf{j}$$

故

$$\begin{aligned}
 u &= M_x(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{i}) + M_y(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{j}) = M_x \cos \omega t + M_y \sin \omega t \\
 v' &= M_x(\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{i}) + M_y(\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{j}) = -M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t
 \end{aligned}$$

我们令 $v = -v'$, 这就得到

$$\begin{aligned}
 u &= M_x \cos \omega t + M_y \sin \omega t \\
 v &= M_x \sin \omega t - M_y \cos \omega t
 \end{aligned} \quad (6-17)$$

这里, u 是和 H_1 同相的磁化强度分量, v 是滞后 $H_1 90^\circ$ 的磁化强度分量.

将(6-17)式代入(6-16)式, 即得 u, v, M_z 所应满足的运动方程

$$\frac{du}{dt} = +\gamma H_0 v - v\omega - \frac{u}{T_2} \quad (6-18a)$$

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma H_0 u + \gamma M_z H_1 + u\omega - \frac{v}{T_2} \quad (6-18b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma H_1 v + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (6-18c)$$

当 ω 变化很缓慢时, 我们只需求出(6-18)式的稳定态解, 所谓稳定态解就是令

$$\frac{du}{dt} = \frac{dv}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0 \quad (6-19)$$

这样, 解微分方程组的问题就还原成解一组代数方程组。它们的解是

$$\begin{aligned} u &= \frac{\gamma H_1 M_0 (\omega_0 - \omega)}{\gamma^2 H_1^2 \left(\frac{T_1}{T_2} \right) + \left(\frac{1}{T_2} \right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \\ v &= \frac{\gamma H_1 M_0 \left(\frac{1}{T_2} \right)}{\gamma^2 H_1^2 \left(\frac{T_1}{T_2} \right) + \left(\frac{1}{T_2} \right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \\ M_z &= \frac{M_0 \left\{ \left(\frac{1}{T_2} \right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2 \right\}}{\gamma^2 H_1^2 \left(\frac{T_1}{T_2} \right) + \left(\frac{1}{T_2} \right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \end{aligned} \quad (6-20)$$

根据(6-17)式, 我们就可求得磁化强度在静止实验坐标系中的 x , y 分量 M_x 和 M_y ,

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{\gamma H_1 M_0}{\gamma^2 H_1^2 \left(\frac{T_1}{T_2} \right) + \left(\frac{1}{T_2} \right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \\ &\quad \times \left\{ (\omega_0 - \omega) \cos \omega t + \frac{1}{T_2} \sin \omega t \right\} \end{aligned} \quad (6-21a)$$

$$\begin{aligned} M_y &= \frac{\gamma H_1 M_0}{\gamma^2 H_1^2 \left(\frac{T_1}{T_2} \right) + \left(\frac{1}{T_2} \right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \\ &\quad \times \left\{ (\omega_0 - \omega) \sin \omega t - \frac{1}{T_2} \cos \omega t \right\} \end{aligned} \quad (6-21b)$$

(6-20)和(6-21)式表明, 磁化强度在外加恒磁场方向(即 z 方向)具有不依赖时间 t 的常数分量 M_z 。而在 xy 平面有旋转分量 M_x 和 M_y 。显然, 当 $\omega = \omega_0$ 时, M_x 和 M_y 具有极大值。

我们可以定义一种复数磁化率

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (6-22)$$

χ' 和 χ'' 通常称为 Bloch 磁化率, 同时可把(6-12)式中的 H_x 看成是一个复数磁场 H_c 的实数部分, 即

$$H_c = 2H_1 \exp(i\omega t) = 2H_1(\cos \omega t + i \sin \omega t) \quad (6-23)$$

这样, 我们可以把 M_x 看成是复数磁化强度 M_c 的实数部分

$$M_c = \chi H_c \quad (6-24)$$

利用(6-22)式和(6-23)式, 即得

$$M_x = R_e(M_c) = 2H_1\chi' \cos \omega t + 2H_1\chi'' \sin \omega t \quad (6-25)$$

比较(6-25)式和(6-21)式, 即得

$$\chi' = \frac{1}{2} \frac{\gamma M_0 (\omega_0 - \omega)}{\gamma^2 H_1^2 \left(\frac{T_1}{T_2} \right) + \left(\frac{1}{T_2} \right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad (6-26)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \frac{\gamma M_0 \left(\frac{1}{T_2} \right)}{\gamma^2 H_1^2 \left(\frac{T_1}{T_2} \right) + \left(\frac{1}{T_2} \right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2}$$

从(6-20)式和(6-26)式可以看出, u , v 和 χ' , χ'' 之间存在下一关系式

$$u = 2\chi' H_1 \quad v = 2\chi'' H_1 \quad (6-27)$$

当样品发生磁共振时, 能量会从电磁场转移到样品上, 现在我们的问题是: 复数磁化率和样品消耗功率之间存在着什么关系? 我们知道, ESR 仪的谐振腔等效于一个 $R-L$ 串联电路构成的线圈, 当线圈中没有样品时, 阻抗为

$$Z_0 = R_0 + i\omega L_0 \quad (6-28)$$

设线圈具有单位体积, 当线圈中完全装满样品后, 阻抗改变成

$$\begin{aligned} Z &= R_0 + i\omega L_0(1 + 4\pi\chi) \\ &= (R_0 + 4\pi\omega L_0\chi'') + i\omega L_0(1 + 4\pi\chi') \end{aligned} \quad (6-29)$$

这样, 电阻就从 R_0 改变成 $R_0 + 4\pi\omega L_0\chi''$. 所以, 由于线圈中存在着样品而引起的额外功率消耗就正比于 χ'' . 因此我们断定, ESR 吸收线的线型函数应是

$$f(\omega) = \frac{A\gamma\omega_0 \left(\frac{1}{T_2}\right)}{\gamma^2 H_1^2 \left(\frac{T_1}{T_2}\right) + \left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad (6-30)$$

其中 A 是包括仪器因素的比例常数。

(6-30) 式告诉我们, 当 $\omega = \omega_0$ 时, $f(\omega)$ 具有极大值。同时在 $\omega = \omega_0$ 时, 如果 H_1 和 T_1 很大, $f(\omega)$ 就减弱, 这就是所谓饱和现象。在正常操作中, 为了避免发生饱和现象, 我们总把 H_1 减到很小的数值。这时和 $\left(\frac{1}{T_2}\right)^2$ 相比, $\gamma^2 H_1^2 (T_1/T_2)$ 项就可忽略, 所以线型函数就变成

$$f(\omega) = \frac{A\gamma M_0 \left(\frac{1}{T_2}\right)}{\left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad (6-31)$$

这就是 Lorentz 函数, 溶液自由基的波谱通常总是 Lorentz 线型。导致 Lorentz 线型的原因是因为假定磁化强度的横向分量是按照指数形式衰减到零的, 本章的任务之一, 就是要研究在什么情况下以及为什么这个假定是可以成立的。

6-3 无规函数、相关函数和谱密度

引起弛豫的相互作用是磁相互作用, 并且这种磁相互作用是以无规形式依赖于时间 t 的。一个普适的弛豫理论应当能把这种作用明显地表达出来, 并且能精确地处理这种无规依赖关系, 所以这节先介绍无规函数的一些数学性质。

一般地说, 我们关心的体系可以用下一哈密顿算符来描述:

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}'(t) \quad (6-32)$$

其中 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 和时间无关, 而 $\hat{\mathcal{H}}'(t)$ 是一个很小的项, 它可以用微扰理论处理之。 $\hat{\mathcal{H}}'(t)$ 的一般形式是无规涨落磁场和自旋的相互作用, 我们感兴趣的是, 自旋集合(或系综)的观察量性质。因此必须对系综求平均。在自旋系综中, $\hat{\mathcal{H}}_0$ 对系综中的每一个体系都是相同的。但在给定时间 t 时, 对系综中不同体系来说, $\hat{\mathcal{H}}'(t)$ 具有

不同的值, 因此要计算观察量的性质, 我们必须计算 $\mathcal{H}'(t)$ 的时间平均性质, 这就是我们的主要数学问题.

假设函数 $f(t)$ 是时间 t 的无规函数. 在时间 t 时, 函数值为 f 的几率是 $p(f, t)$, 则 $f(t)$ 的平均值是

$$\overline{f(t)} = \int p(f, t) f(t) df \quad (6-33)$$

我们再设函数 $f(t)$ 在 t_1 时的函数值为 f_1 , 在 t_2 时的函数值为 f_2 的几率为 $p(f_1 t_1; f_2 t_2)$. 而它在 t_1 时函数值肯定是 f_1 , 在 t_2 时函数值为 f_2 的几率是 $P(f_1 t_1; f_2 t_2)$. 则从这些定义就知

$$p(f_1, t_1; f_2, t_2) = p(f_1, t_1) P(f_1, t_1; f_2, t_2) \quad (6-34)$$

如果 $g(f)$ 是 $f(t)$ 的函数, 则它也必是时间 t 的无规函数, 其平均值为

$$\overline{g(t)} = \int p(f, t) g(f) df \quad (6-35)$$

现在, 我们定义无规函数 $g(f)$ 在两个时间 t_1 和 t_2 的相关函数为

$$\begin{aligned} G(t_1, t_2) &= \overline{g(t_1) g^*(t_2)} \\ &= \iint p(f_1, t_1; f_2, t_2) g(f_1) g^*(f_2) df_1 df_2 \\ &= \iint p(f_1, t_1) P(f_1, t_1; f_2, t_2) g(f_1) g^*(f_2) df_1 df_2 \end{aligned} \quad (6-36)$$

在以后所有的应用问题中, 我们感兴趣的只是一种“稳定无规函数”, 这种函数不依赖于时间原点的选择, 而只依赖于 t_1 和 t_2 的差值 τ , 即

$$\tau = t_2 - t_1 \quad (6-37)$$

所以, 相关函数为

$$\begin{aligned} G(\tau) &= \iint p(f_1, f_2, \tau) g(f_1) g^*(f_2) df_1 df_2 \\ &= \iint p(f_1) P(f_1, f_2, \tau) g(f_1) g^*(f_2) df_1 df_2 \end{aligned} \quad (6-38)$$

相关函数有一重要特征, 即它是很短促的. 只要时间间隔 τ 大于某一特征时间 τ_0 , $G(\tau)$ 就迅速衰减到零, τ_0 称为“相关时间”.

数学上, 几率函数 $P(f_1, f_2, \tau)$ 有下列两个重要性质. 第一个性质是, 对于稳定无规函数, 条件几率服从下一微分方程^[143]

$$\frac{dP(f_i, f_j, \tau)}{d\tau} = -\frac{P(f_i, f_j, \tau)}{\tau_j} + \sum_k \frac{P(f_j, f_k, \tau)}{\tau_k} \quad (6-39)$$

式中 τ_k 是第 k 个位置的平均寿命, 亦即函数具有第 k 个函数值 f_k 的平均寿命, p_{kj} 是函数从第 k 个值变到第 j 个值的几率. 显然

$$\sum_{k \neq j} p_{kj} = 1 \quad (6-40)$$

第二个性质是

$$P(f_1, f_2, \tau) = P(f_1, f_2, -\tau) = P(f_2, f_1, \tau) \quad (6-41)$$

这里 $P(f_1, f_2, \tau)$ 代表 t_1 时, 函数 $f(t)$ 值肯定是 f_1 经过时间 τ 后 ($\tau = t_2 - t_1$), $f(t)$ 的值为 f_2 的几率. $P(f_1, f_2, -\tau)$ 代表 t_1 时 $f(t)$ 值肯定是 f_1 , 而在时间 τ 以前, $f(t)$ 的值为 f_2 的几率. $P(f_2, f_1, \tau)$ 代表 t_1 时 $f(t)$ 值肯定是 f_2 , 经过时间 τ 后, $f(t)$ 的值为 f_1 的几率. (6-41) 式表明, 它们都应是相同的, 这说明函数 $G(\tau)$ 是 τ 的实偶函数, 即

$$G(\tau) = G(-\tau) = G^*(\tau) \quad (6-42)$$

上面讲得很抽象, 为了更易了解相关函数的本质, 我们举一个实例. 设磁场可以以无规方式在两个磁场值 H_1 和 H_2 间跳跃, H_1 和 H_2 是未成对电子所感受到的磁场 z 分量, 引起无规涨落的原因可能是某种交换现象. 假设磁场取 H_1 值和取 H_2 值的几率是相等的, 这样我们可以把总磁场看成是两部分的和, 第一部分是和 t 无关的部分 $\frac{1}{2}(H_1 + H_2)$, 第二部分是依赖时间 t 的, $\pm \frac{1}{2}(H_1 - H_2)$, 令

$$h(t) \equiv \frac{1}{2}(H_1 - H_2)(t) \quad (6-43)$$

则 $h(t)$ 的两个可取值 h_1 和 h_2 为

$$\begin{aligned} h_1 &= +\frac{1}{2}(H_1 - H_2) = h \\ h_2 &= -\frac{1}{2}(H_1 - H_2) = -h \end{aligned} \quad (6-44)$$

我们希望计算相关函数

$$G(\tau) = \overline{h(t)h^*(t+\tau)} \quad (6-45)$$

由于现在这个特殊的无规函数只有两个允许值而不是连续变化的函数, 因此(6-38)式的积分就可用求和来代替, 即

$$G(\tau) = \sum_{i,j=1,2} p(i)P(i, j, \tau)h_i h_j \quad (6-46)$$

我们已经假设, $h(t)$ 的值为 h_1 的几率等于 $h(t)$ 的值为 h_2 的几率, 即

$$p(1) = p(2) = \frac{1}{2} \quad (6-47)$$

此外

$$P(1, 1, \tau) = P(2, 2, \tau) \text{ 和 } P(1, 2, \tau) = P(2, 1, \tau) \quad (6-48)$$

故

$$\begin{aligned} G(\tau) &= p(1) [P(1, 1, \tau)h_1 h_1 + P(1, 2, \tau)h_1 h_2] \\ &\quad + p(2) [P(2, 1, \tau)h_2 h_1 + P(2, 2, \tau)h_2 h_2] \\ &= h^2 [P(1, 1, \tau) - P(1, 2, \tau)] \end{aligned} \quad (6-49)$$

根据(6-47)式, 我们可以写成

$$\tau_1 = \tau_2 = 2\tau_0 \quad (6-50)$$

因此根据(6-39)式, 它应满足微分方程组

$$\begin{aligned} \frac{dP(1, 1, \tau)}{d\tau} &= \frac{1}{2\tau_0} \{-P(1, 1, \tau) + P(1, 2, \tau)\} \\ \frac{dP(1, 2, \tau)}{d\tau} &= \frac{1}{2\tau_0} \{P(1, 1, \tau) - P(1, 2, \tau)\} \end{aligned} \quad (6-51)$$

要解出 $P(1, 1, \tau)$ 和 $P(1, 2, \tau)$, 需要利用下列边界条件:

$$\begin{aligned} P(1, 1, 0) &= 1 & P(1, 2, 0) &= 0 \\ P(1, 1, \tau) + P(1, 2, \tau) &= 1 \end{aligned} \quad (6-52)$$

这里 $P(1, 1, 0) = 1$ 的物理意义是很清楚的, 因已知 t_1 时状态为 1, 而 $\tau = 0$, 则 $t_2 = t_1$, 因此在 t_2 时状态也必为 1, 所以 $P(1, 1, 0) \equiv 1$, 同时 $P(1, 2, 0) \equiv 0$. 第二式子的物理意义也很清楚, 因在 t_2 时状态只有两种可能, 不是 1 便是 2, 故几率总和也必是 1.

(6-51)式的解为

$$P(1, 1, \tau) = \frac{1}{2} \{1 + \exp(-\tau/\tau_c)\}$$

$$P(1, 2, \tau) = \frac{1}{2} \{1 - \exp(-\tau/\tau_c)\}$$
(6-53)

将(6-53)式代入(6-49)式, 即得

$$G(\tau) = h^2 \exp(-\tau/\tau_c) \quad (6-54)$$

(6-54)式告诉我们, 当 $\tau > \tau_c$ 时, 它确实以负指数形式很快衰减到零. 在弛豫理论的许多应用中, 我们总采用这类相关函数. 即一个均方涨落值乘上一个指数衰减函数.

相关函数实质上是回答了涨落函数在某一特定值的持续时间有多久, 以后我们感兴趣的是, 在特定频率时的涨落强度. 例如对于自旋-晶格弛豫, 我们希望知道在 Larmor 频率处的磁场强度, 数学上任何一个时间函数都可展成 Fourier 级数, 因此在特定频率处的强度, 数学上就是相关函数的 Fourier 变换.

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (6-55)$$

$J(\omega)$ 称为“谱密度”, 它代表频率 ω 处的强度, 这一点可以从下面的讨论中看出来.

由于 $G(\tau)$ 是 τ 的实偶函数, 因此(6-54)式可改写成

$$G(\tau) = h^2 \exp(-|\tau|/\tau_c) \quad (6-56)$$

将(6-56)式代入(6-55)式并积分, 即得

$$J(\omega) = h^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (6-57)$$

(6-57)式是我们经常用到的重要结果. 图 6-1 画出了 $J(\omega)$ 和 ω 的函数关系, 采用了两个相关时间, 由图可知, 如果 τ_c 很长, 则当 ω 足够大时, $J(\omega) \rightarrow \frac{2}{\omega^2\tau_c}$. 所以在 ω 大时, $J(\omega) \rightarrow 0$, 谱密度功率主要集中在低频处, 若 τ_c 很短, 则在高频处也有相当多功率. 而若 τ_c 非常短时, $J(\omega) \rightarrow 2\tau_c = J(0)$, 它和频率无关, 可以认为它是“白光”.

在特定频率 ω , τ_c 在满足下一条件时, 可得到最大功率.

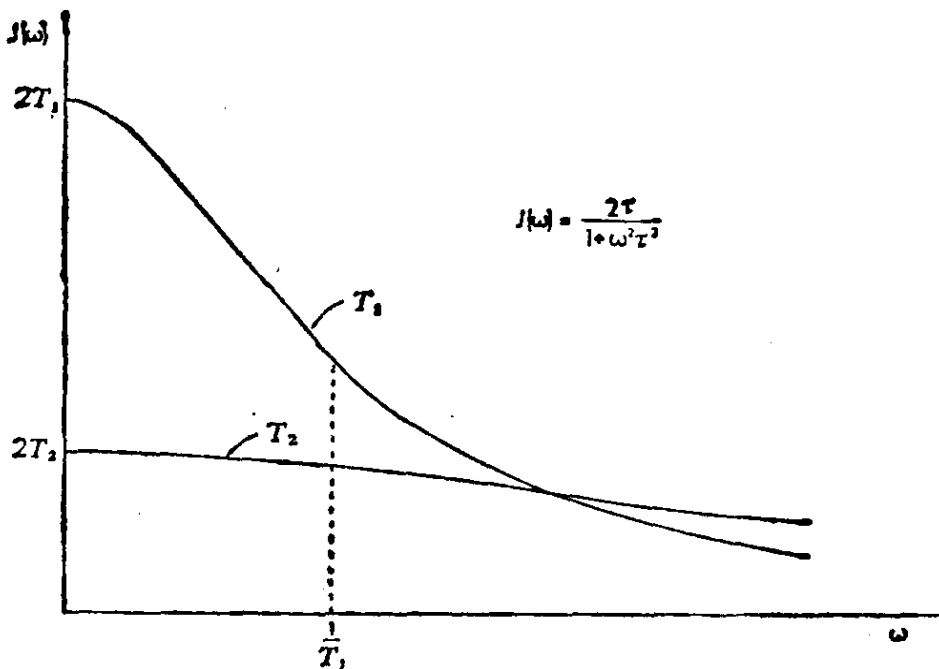


图 6-1 谱密度函数, 公式(6-57)[这里采用两个相关时间 $\tau_1^2 = 10\tau_2^2$]

$$\tau_c^2 \omega^2 = 1 \quad (6-58)$$

在以后的理论中, 我们将遇到下列类型的积分:

$$j(\omega) = \int_0^{\infty} G(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (6-59)$$

$$= \int_0^{\infty} G(\tau) (\cos \omega\tau - i\sin \omega\tau) d\tau$$

$$\equiv \frac{1}{2} J(\omega) - ik(\omega) \quad (6-60)$$

式中

$$J(\omega) \equiv 2 \int_0^{\infty} G(\tau) \cos \omega\tau d\tau \quad (6-61)$$

$$k(\omega) \equiv \int_0^{\infty} G(\tau) \sin \omega\tau d\tau \quad (6-62)$$

这里 $j(\omega)$, $J(\omega)$, $k(\omega)$ 等统称为“谱密度”函数。

6-4 量子力学的含时微扰理论和由无规微扰诱发的跃迁几率

利用量子力学的含时微扰理论可以给 FSR 现象一个量子力学描述, 也可以处理由无规微扰引起的跃迁几率, 这节就介绍这两

个内容。

1. ESR 现象的量子力学描述

设在 z 方向加上恒磁场 H_0 , 在 xy 平面上加一圆偏振磁场, 其中 $H_1 \ll H_0$, 则总磁场为

$$\mathbf{H} = H_1(\mathbf{i} \cos \omega t + \mathbf{j} \sin \omega t) + \mathbf{k} H_0 \quad (6-63)$$

所以体系的哈密顿算符为

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= -(-g\beta\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{H} = g\beta H_0 \hat{S}_z + g\beta H_1 (\hat{S}_x \cos \omega t + \hat{S}_y \sin \omega t) \\ &\equiv \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}'(t) \end{aligned} \quad (6-64)$$

令 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 的本征函数为 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$, 相应的本征值为 $+\frac{1}{2}g\beta H_0$ 和 $-\frac{1}{2}g\beta H_0$ 。

我们的问题是要解下一含时波动方程

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = \hat{\mathcal{H}}\psi \quad (6-65)$$

要解方程(6-65), 必须首先解下一含时波动方程

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = \hat{\mathcal{H}}_0\psi \quad (6-66)$$

假设(6-66)式的解为 ψ_α 和 ψ_β , 其中 $\psi_\alpha = |\alpha\rangle f(t)$, $\psi_\beta = |\beta\rangle \phi(t)$, 则将 ψ_α 和 ψ_β 代入(6-66)式后, 方程应还原成恒等式, 例如将 ψ_α 代入(6-66)式, 得

$$i\hbar |\alpha\rangle \frac{df(t)}{dt} = \hat{\mathcal{H}}_0 |\alpha\rangle f(t) = E_\alpha |\alpha\rangle f(t) \quad (6-67)$$

因此

$$\begin{aligned} \frac{df(t)}{f(t)} &= -\frac{i}{\hbar} E_\alpha dt \\ f(t) &= A \exp\left(\frac{-i}{\hbar} E_\alpha t\right) \end{aligned} \quad (6-68)$$

利用起始条件, $f(0) = 1$, 因此

$$\psi_\alpha = |\alpha\rangle \exp\left(\frac{-i}{\hbar} E_\alpha t\right) \quad (6-69)$$

同理可得

$$\psi_\beta = |\beta\rangle \exp\left(\frac{-i}{\hbar} E_\beta t\right)$$

现在我们来解(6-65)式, 假设(6-65)式的解具有下述形式:

$$\psi = c_\alpha \psi_\alpha + c_\beta \psi_\beta \quad (6-70)$$

由于在微扰哈密顿算符 $\hat{\mathcal{H}}'(t)$ 中包含时间 t , 因此线性组合系数 c_α, c_β 也必然是 t 的函数, 将(6-70)式代入(6-65)式, 即

$$\begin{aligned} i\hbar \left(c_\alpha \frac{d\psi_\alpha}{dt} + c_\beta \frac{d\psi_\beta}{dt} + \psi_\alpha \frac{dc_\alpha}{dt} + \psi_\beta \frac{dc_\beta}{dt} \right) \\ = \hat{\mathcal{H}}_0(c_\alpha \psi_\alpha + c_\beta \psi_\beta) + \hat{\mathcal{H}}'(c_\alpha \psi_\alpha + c_\beta \psi_\beta) \end{aligned}$$

由于

$$i\hbar \frac{d\psi_\alpha}{dt} = \hat{\mathcal{H}}_0 \psi_\alpha \quad i\hbar \frac{d\psi_\beta}{dt} = \hat{\mathcal{H}}_0 \psi_\beta$$

因此

$$i\hbar \left(\psi_\alpha \frac{dc_\alpha}{dt} + \psi_\beta \frac{dc_\beta}{dt} \right) = \hat{\mathcal{H}}'(c_\alpha \psi_\alpha + c_\beta \psi_\beta) \quad (6-71)$$

现在两边左乘 ψ_β^* 并积分. 注意 $\hat{\mathcal{H}}'(t)$ 算符中只有自旋算符 \hat{S}_x 和 \hat{S}_y , 因此在以 $|\psi_\alpha\rangle, |\psi_\beta\rangle$ 为基函数的矩阵表象中没有对角线元素即

$$\langle \psi_\beta | \hat{\mathcal{H}}'(t) | \psi_\beta \rangle = \langle \psi_\alpha | \hat{\mathcal{H}}'(t) | \psi_\alpha \rangle = 0,$$

所以根据 $|\psi_\alpha\rangle$ 和 $|\psi_\beta\rangle$ 的正交归一化性质有

$$i\hbar \frac{dc_\beta}{dt} = \langle \beta | \hat{\mathcal{H}}' | \alpha \rangle c_\alpha \exp \left\{ - \left(\frac{i}{\hbar} \right) (E_\alpha - E_\beta) t \right\} \quad (6-72)$$

同理, 可得 $i\hbar dc_\alpha/dt$ 的方程. 我们令

$$\frac{E_\alpha - E_\beta}{\hbar} \equiv \omega_{\alpha\beta}$$

则可写成更简洁的形式

$$\begin{aligned} \frac{dc_\alpha}{dt} &= \frac{c_\beta}{i\hbar} \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}' | \beta \rangle e^{i\omega_{\alpha\beta}t} \\ \frac{dc_\beta}{dt} &= \frac{c_\alpha}{i\hbar} \langle \beta | \hat{\mathcal{H}}' | \alpha \rangle e^{-i\omega_{\alpha\beta}t} \end{aligned} \quad (6-73)$$

(6-73)式是 c_α, c_β 应满足的联立微分方程组. 原则上即可解出 c_α 和 c_β . 但现在由于 $H_1 \ll H_0$, 我们不必严格求解, 只要用含时微扰理论就行了. 设在 $t=0$ 时, 体系处在 ψ_β 态, 也就是说在 $t=0$ 时, $c_\beta=1$. 经过时间 t 后, 由于一部分电子从 ψ_β 态跃迁到 ψ_α 态, c_β 必然就小于 1. 但只要时间 t 不太长, 积分时可仍然假设 $c_\beta(t) \cong c_\beta(0) = 1$.

这样,解联立微分方程组的问题就还原成解微分方程的问题,这一简化就是含时微扰理论的关键所在,在这近似下

$$\frac{dc_\alpha}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}' | \beta \rangle e^{i\omega_{\alpha\beta}t}$$

由于

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}' | \beta \rangle &= g\beta H_1 \langle \alpha | \hat{S}_x \cos \omega t + \hat{S}_y \sin \omega t | \beta \rangle \\ &= g\beta H_1 \langle \alpha | \frac{\hat{S}_+ e^{-i\omega t} + \hat{S}_- e^{+i\omega t}}{2} | \beta \rangle \\ &= \frac{g\beta H_1}{2} e^{-i\omega t} \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned} \frac{dc_\alpha}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \frac{g\beta H_1}{2} e^{i(\omega_{\alpha\beta}-\omega)t} \\ c_\alpha(t) &= \frac{g\beta H_1}{i2\hbar} \int_0^t e^{i(\omega_{\alpha\beta}-\omega)t} dt = \frac{g\beta H_1}{i2\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{\alpha\beta}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{\alpha\beta}-\omega)} \right\} \quad (6-74) \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} c_\alpha^* c_\alpha &= \left(\frac{g\beta H_1}{2\hbar} \right)^2 \frac{\left\{ \left[\cos(\omega_{\alpha\beta}-\omega)t - 1 \right] + i \sin(\omega_{\alpha\beta}-\omega)t \right\} \left\{ \left[\cos(\omega_{\alpha\beta}-\omega)t - 1 \right] - i \sin(\omega_{\alpha\beta}-\omega)t \right\}}{(\omega_{\alpha\beta}-\omega)^2} \\ &= \left(\frac{g\beta H_1}{2\hbar} \right)^2 \frac{[\cos(\omega_{\alpha\beta}-\omega)t - 1]^2 + \sin^2(\omega_{\alpha\beta}-\omega)t}{(\omega_{\alpha\beta}-\omega)^2} \\ &= 2 \left(\frac{g\beta H_1}{2\hbar} \right)^2 \left\{ \frac{1 - \cos(\omega_{\alpha\beta}-\omega)t}{(\omega_{\alpha\beta}-\omega)^2} \right\} \\ &= 4 \left(\frac{g\beta H_1}{2\hbar} \right)^2 \frac{\sin^2 \frac{(\omega_{\alpha\beta}-\omega)t}{2}}{(\omega_{\alpha\beta}-\omega)^2} \\ &= \left(\frac{g\beta H_1}{\hbar} \right)^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} \left(\frac{g\beta H_0}{\hbar} - \omega \right) t}{\left(\frac{g\beta H_0}{\hbar} - \omega \right)^2} \quad (6-75) \end{aligned}$$

当 $\omega = \frac{g\beta H_0}{\hbar}$ 时,这个跃迁几率最大. 这就是共振条件,这样我们就完成了对 ESR 现象的量子力学描述.

2. 用无规微扰诱发的跃迁几率

现在我们用含时微扰理论推导由无规涨落微扰引起的跃迁几率. 在第一章中已经提到, 对于 $S = \frac{1}{2}$ 体系, 自旋-晶格弛豫时间 T_1 是和由自旋-晶格相互作用引起的单位时间的跃迁几率相联系的. 这一段的任务就是要求得此跃迁几率, 从而得出 T_1 的明显表达式. 设自旋系综处于无规微扰场中, 则对于 $S = \frac{1}{2}$ 的体系哈密顿算符为

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}'(t) \quad (6-76)$$

式中

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = g\beta H_0 \hat{S}_z, \quad \hat{\mathcal{H}}'(t) = g\beta \mathbf{H}(t) \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (6-77)$$

这里, $\mathbf{H}(t)$ 是无规涨落局部磁场, 且 $H(t) \ll H_0$. 在自旋系综中, 对于不同的自旋, 在任一时间一般具有不同的值.

现在, 和(6-64)式不同, $\hat{\mathcal{H}}'(t)$ 中包含有 $g\beta H_z(t) \hat{S}_z$ 的项, 这个项起什么作用呢? 我们可将体系的哈密顿算符改写一下:

$$\hat{\mathcal{H}} = (\hat{\mathcal{H}}_0 + g\beta H_z(t) \hat{S}_z) + g\beta [H_x(t) \hat{S}_x + H_y(t) \hat{S}_y] \quad (6-78)$$

由于 \hat{S}_z 的本征函数是 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$, 因此

$$\left. \begin{aligned} [\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}'_z(t)] |\alpha\rangle &= [E_\alpha + E'_\alpha(t)] |\alpha\rangle \\ [\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}'_z(t)] |\beta\rangle &= [E_\beta + E'_\beta(t)] |\beta\rangle \end{aligned} \right\} \quad (6-79)$$

这就是说, $\hat{\mathcal{H}}'_z(t) = g\beta H_z(t) \hat{S}_z$ 的作用只是给能级 E_α, E_β 增加一个含时的调制. 由于此刻我们只讨论能级间的跃迁问题, 暂不考虑 $\hat{\mathcal{H}}'_z(t)$ 对 E_α, E_β 能级的调制作用, 因此仍然可以用上述的含时微扰理论, 把 $\hat{\mathcal{H}}'(t)$ 看成 $g\beta [H_x(t) \hat{S}_x + H_y(t) \hat{S}_y]$. 这样在 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ 为基时 $\hat{\mathcal{H}}'(t)$ 的矩阵表象仍然不包含对角线元素. (6-73) 式仍然适用. 从(6-73)式出发, 同样设在 $t=0$ 时, 自旋体系处在 $|\beta\rangle$ 态, 即 $c_\beta(0) = 1$. 利用一级含时微扰近似, 只要时间 t 不很长. 我们可假设 $c_\beta(t) \approx c_\beta(0) = 1$, 则(6-73)式代表的联立微分方程组, 就还原成彼此独立的微分方程, 求解很容易.

$$c_{\alpha}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}'(t') | \beta \rangle e^{i\omega_{\alpha\beta}t'} dt' \quad (6-80)$$

这里积分变量 t 上加一撇是为了把它和积分上限的 t 加以区别, 所以自旋从 $|\beta\rangle$ 态跃迁到 $|\alpha\rangle$ 态的几率是

$$P_{\beta\alpha} = c_{\alpha}^*(t) c_{\alpha}(t) \quad (6-81)$$

在时间 t , 单位时间的跃迁几率是

$$W_{\beta\alpha} = \frac{dP_{\beta\alpha}}{dt} = c_{\alpha}(t) \frac{dc_{\alpha}^*(t)}{dt} + c_{\alpha}^*(t) \frac{dc_{\alpha}(t)}{dt} \quad (6-82)$$

将(6-73)式和(6-80)式代入(6-82), 即得

$$\begin{aligned} W_{\beta\alpha} = & \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}'(t') | \beta \rangle \langle \beta | \hat{\mathcal{H}}'(t) | \alpha \rangle \exp(i\omega_{\alpha\beta}[t' - t]) dt' \\ & + \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \langle \beta | \hat{\mathcal{H}}'(t') | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}'(t) | \beta \rangle \exp(-i\omega_{\alpha\beta}[t' - t]) dt' \end{aligned} \quad (6-83)$$

这里要注意, (6-73)和(6-80)式的共轭复数是

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_{\alpha}^*(t)}{dt} &= -\frac{c_{\beta}^*(t)}{i\hbar} \langle \beta | \hat{\mathcal{H}}'(t) | \alpha \rangle e^{-i\omega_{\alpha\beta}t} \\ c_{\alpha}^*(t) &= -\frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle \beta | \hat{\mathcal{H}}'(t') | \alpha \rangle e^{-i\omega_{\alpha\beta}t'} dt' \end{aligned} \right\} \quad (6-84)$$

现在作一个变数变换, 令

$$\tau = t - t'$$

则

$$\begin{aligned} W_{\beta\alpha} = & \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\tau} \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}'(t - \tau) | \beta \rangle \langle \beta | \hat{\mathcal{H}}'(t) | \alpha \rangle e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau} d\tau \\ & + \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\tau} \langle \beta | \hat{\mathcal{H}}'(t - \tau) | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}'(t) | \beta \rangle e^{i\omega_{\alpha\beta}\tau} d\tau \end{aligned} \quad (6-85)$$

迄今为止, 我们讨论的只是单个自旋的情况, 但观察量是自旋系综的平均值, 因此需求积分中矩阵元乘积的系综平均值, 即

$$\begin{aligned} \overline{W_{\beta\alpha}} = & \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\tau} \overline{\langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}'(t - \tau) | \beta \rangle \langle \beta | \hat{\mathcal{H}}'(t) | \alpha \rangle e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau} d\tau} \\ & + \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\tau} \overline{\langle \beta | \hat{\mathcal{H}}'(t - \tau) | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}'(t) | \beta \rangle e^{i\omega_{\alpha\beta}\tau} d\tau} \end{aligned} \quad (6-86)$$

但我们知道, 含时矩阵元的系综平均值就是相关函数, 因此

$$\overline{W}_{\beta\alpha} = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\tau} G_{\alpha\beta\alpha\beta}(\tau) e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau} d\tau + \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\tau} G_{\alpha\beta\alpha\beta}(\tau) e^{+i\omega_{\alpha\beta}\tau} d\tau \quad (6-87)$$

由于 $G(\tau)$ 是实偶函数

$$\begin{aligned} \int_0^{\tau} G_{\alpha\beta\alpha\beta}(\tau) e^{i\omega_{\alpha\beta}\tau} d\tau &= \int_0^{-\tau} G_{\alpha\beta\alpha\beta}(-\tau) e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau} d(-\tau) \\ &= \int_{-\tau}^0 G_{\alpha\beta\alpha\beta}(\tau) e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau} d\tau \end{aligned}$$

因此

$$\overline{W}_{\beta\alpha} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\tau}^{\tau} G_{\alpha\beta\alpha\beta}(\tau) e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau} d\tau \quad (6-88)$$

我们感兴趣的是, τ 比 τ_0 长得多的情况. 由于 $G(\tau)$ 当 $\tau > \tau_0$ 时迅速以指数方式衰减到零, 因此可以把积分上下限扩展到 $\pm\infty$, 即

$$\overline{W}_{\beta\alpha} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} G_{\alpha\beta\alpha\beta}(\tau) e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau} d\tau \quad (6-89)$$

根据谱密度的定义, 即得

$$\overline{W}_{\beta\alpha} = \frac{1}{\hbar^2} J_{\alpha\beta\alpha\beta}(\omega_{\alpha\beta}) \quad (6-90)$$

这里我们再提醒一下,

$$\mathcal{H}'(t) = g\beta[H_x(t)\hat{S}_x + H_y(t)\hat{S}_y + H_z(t)\hat{S}_z]$$

其中 \hat{S}_z 不能在自旋能级间导致跃迁. 因为 $\langle\alpha|\hat{S}_z|\beta\rangle = 0$, 因此在计算 T_1 时可不考虑这项, 但不应忘记它给 E_α, E_β 能级增加一个小的含时调制量 $E_\alpha(t)$ 和 $E_\beta(t)$, 所以它对 T_2 是有贡献的, 这点应清楚.

现在我们分别考虑 $g\beta H_x(t)\hat{S}_x$ 和 $g\beta H_y(t)\hat{S}_y$ 项对 $\overline{W}_{\beta\alpha}$ 的贡献, 这样做意味着有一个前提, 即假设 $H(t)$ 的 x, y, z 分量是彼此独立无关涨落的, 并且具有相等的均方平均值, 由涨落场的 x 分量引起的平均跃迁速率是

$$\begin{aligned} \overline{W}_{\beta\alpha}(H_x) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\langle\alpha|g\beta\hat{S}_x H_x(t-\tau)|\beta\rangle\langle\beta|g\beta\hat{S}_x H_x(t)|\alpha\rangle} e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau} d\tau \\ &= \left(\frac{g\beta}{\hbar}\right)^2 \langle\alpha|\hat{S}_x|\beta\rangle\langle\beta|\hat{S}_x|\alpha\rangle \int_{-\infty}^{\infty} \overline{H_x(t-\tau)H_x(t)} e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau} d\tau \end{aligned} \quad (6-91)$$

假设相关函数以指数方式衰减

$$\overline{H_x(t-\tau)H_x(t)} = \overline{|H_x(t)|^2} \exp(-\tau/\tau_0) \quad (6-92)$$

式中 $\overline{|H_x(t)|^2}$ 是 H_x 的均方值, 则(6-91)式可立即算出

$$\overline{W_{\beta\alpha}}(H_x) = \frac{(g\beta)^2}{2\hbar^2} \overline{|H_x(t)|^2} \frac{\tau_0}{1 + \omega_{\alpha\beta}^2 \tau_0^2} \quad (6-93)$$

同样, 我们可求得由涨落场 y 分量引起的贡献 $\overline{W_{\beta\alpha}}(H_y)$, 只要把(6-93)式中的 $\overline{|H_x(t)|^2}$ 换成 $\overline{|H_y(t)|^2}$. 如果

$$\overline{|H_x(t)|^2} = \overline{|H_y(t)|^2} = \overline{|H(t)|^2} = \overline{|H_z(t)|^2} \quad (6-94)$$

则 $\overline{W_{\beta\alpha}}(H_x) = \overline{W_{\beta\alpha}}(H_y)$. 也许有人会想到在相关函数中会有 $H_x(t-\tau)H_y(t)$ 的交叉项存在. 但由于我们已假定局部涨落场的 x, y, z 分量是彼此独立的涨落着, 这就使得交叉项的贡献为零, 因此

$$\overline{W_{\beta\alpha}} = \overline{W_{\beta\alpha}}(H_x) + \overline{W_{\beta\alpha}}(H_y) = \left(\frac{g\beta}{\hbar}\right)^2 \overline{|H(t)|^2} \frac{\tau_0}{1 + \omega_{\alpha\beta}^2 \tau_0^2} \quad (6-95)$$

在第一章中我们定义过自旋-晶格弛豫时间

$$\frac{1}{T_1} = 2W = \overline{W_{\alpha\beta}} + \overline{W_{\beta\alpha}} \quad (6-96)$$

并且

$$\frac{\overline{W_{\beta\alpha}}}{\overline{W_{\alpha\beta}}} = \frac{n_\alpha^0}{n_\beta^0} = \exp\left(-\frac{\omega_{\alpha\beta}}{kT}\right) \quad (6-97)$$

式中 n_α^0, n_β^0 依次为 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ 态的粒子数当温度足够高时 $\frac{\omega_{\alpha\beta}}{kT} \ll 1$, 因此可假定

$$e^{-\frac{\omega_{\alpha\beta}}{kT}} \approx 1 - \frac{\omega_{\alpha\beta}}{kT} \approx 1 \quad (6-98)$$

这样

$$\frac{1}{T_1} \approx 2\overline{W_{\beta\alpha}} = 2\left(\frac{\beta}{\hbar}\right)^2 \overline{|H(t)|^2} \frac{\tau_0}{1 + \omega_{\alpha\beta}^2 \tau_0^2} \quad (6-99)$$

(6-99)式明显地表示了 T_1 和谱密度函数的关系, 由于

$$\omega_{\alpha\beta} \equiv \frac{g\beta H_0}{\hbar}$$

说明涨落场在 Larmor 频率处具有最大功率, 此时对 $\frac{1}{T_1}$ 的贡献最大, 即 T_1 最短, 自旋晶格弛豫作用最强烈。

讨论至此, 我们还没有说明无规涨落场的来源, 在液体中主要贡献来自顺磁粒子间的某些各向异性相互作用, 例如当分子在液体中作快速滚动时, 它们的偶极超精细相互作用就是产生无规涨落场的来源。我们可估计一下这种机理对 T_1 的贡献。设平均超精细耦合值为 25 兆赫, 并设旋转相关时间 τ_0 可用 Debye 公式表示, 即

$$\left(\frac{g\beta}{\hbar}\right)^2 |H(t)|^2 = 4\pi^2 (25 \times 10^6)^2 \quad (6-100)$$

$$\tau_0 = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} \quad (6-101)$$

(6-101) 式中 η 是粘度, a 是溶质分子的半径, 对于半径为 1.5 埃的球, 设 300K 时液体粘度是 0.01 泊。则从 (6-101) 式可算出 $\tau_0 = 3.4 \times 10^{-12}$ 秒, 对于 X 波段的 ESR 实验, $\omega_0 = (2\pi \times 9.5 \times 10^9)$ 弧度·秒⁻¹。将这些数值代入 (6-99) 式, 即得

$$(1/T_1) = 0.17 \times 10^6 \text{ 秒}^{-1} \text{ 或 } T_1 \simeq 5.9 \times 10^{-6} \text{ 秒} \quad (6-102)$$

实验测定的溶液自由基的 T_1 数据并不多, 但从已有数据看, (6-102) 式是合理的, 例如, 对于苯半醌负离子基的 T_1 约为 10^{-6} 秒^[144], TCNE 负离子基的 T_1 约 $6.5-7.0 \times 10^{-6}$ 秒^[145]。

6-5 密度矩阵

现在, 处理弛豫问题的主要方法就是密度矩阵法^[146-149]。对于要进一步阅读有关弛豫问题的文献, 掌握这方法是十分必要的。这个方法有两类, 第一类是用唯象方法引入弛豫项, 其结果就平行于经典的 Bloch 方程, 另一类是更好的理论, 即 Redfield 理论^[150-151], 它能明显地处理导致弛豫的各种相互作用, 为了介绍这些理论, 我们先在这节谈一下密度矩阵及其性质。

设一微观体系的状态函数是 $\psi(q, t)$, 则观察量 \hat{O} 在该微观体系的期望值是

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi(q, t) | \hat{O} | \psi(q, t) \rangle = \int \psi^*(q, t) \hat{O} \psi(q, t) d\tau \quad (6-103)$$

(6-103)式告诉我们,对处在状态 $\psi(q, t)$ 的微观体系,作观察量 \hat{O} 的测定结果.事实上我们的测定是在微观体系集合即系综上作的,因此观察到的宏观性质相当于 $\langle \hat{O} \rangle$ 的各种可能值对系综的平均.

我们知道, $\psi(q, t)$ 可以对一组完整归一化定态波函数集合 $\{\phi_k(q)\}$ 作展开,其中 $\phi_k(q)$ 不是 t 的函数,因此线性组合系数 $c_k(q, t)$ 必然是 t 的函数,即

$$\psi(q, t) = \sum_k c_k(q, t) \phi_k(q) \quad (6-104)$$

这里,对于不同的 t , $c_k(q, t)$ 有不同的值,因此 $\psi(q, t)$ 也取不同的值.将(6-104)式代入(6-103)式,即得

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \left(\sum_j c_j(q, t) \phi_j(q), \hat{O} \sum_k c_k(q, t) \phi_k(q) \right) \\ &= \sum_j \sum_k c_j^* c_k \langle \phi_j | \hat{O} | \phi_k \rangle \equiv \sum_{jk} c_j^* c_k O_{jk} \end{aligned} \quad (6-105)$$

这里

$$O_{jk} \equiv \langle \phi_j(q) | \hat{O} | \phi_k(q) \rangle \equiv \langle j | \hat{O} | k \rangle$$

只依赖于算子 \hat{O} 的形式,它和状态 $\psi(q, t)$ 无关,因为当 $\{\phi_k(q)\}$ 基函数确定以后, \hat{O} 在此基函数的矩阵表象也就唯一确定了, O_{jk} 就是 \hat{O} 矩阵的第 j 行第 k 列矩阵元素,(6-105)式中 $c_j^*(q, t) c_k(q, t)$ 是 t 的函数,这些线性组合系数确定着函数 $\psi(q, t)$ 在时间 t 时的值.换言之,对系综中所有自旋体系来说, $\langle j | \hat{O} | k \rangle$ 是相同的,它们的不同表现在系数 $c_j(q, t)$ 上,我们可以形式上定义一个算子 \hat{P} 使它的第 k 行第 j 列元素正好等于 $c_k(q, t) c_j^*(q, t)$,即

$$c_k c_j^* \equiv \langle k | \hat{P} | j \rangle \quad (6-106)$$

当然 $\langle k | \hat{P} | j \rangle$ 是时间 t 的函数,这样一来,

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \sum_j \sum_k c_j^* c_k O_{jk} = \sum_j \sum_k \langle k | \hat{P} | j \rangle \langle j | \hat{O} | k \rangle \\ &= \sum_k \langle k | \hat{P} \hat{O} | k \rangle \equiv \text{Tr}(\hat{P} \hat{O}) \end{aligned} \quad (6-107)$$

所以在引入 \hat{P} 算子后,对处在状态为 $\psi(q, t)$ 的微观体系, \hat{O} 的期望值就是矩阵 $\hat{P} \hat{O}$ 的迹.

下面我们看一下, \hat{P} 算子有什么特殊性质? (6-107) 式的写法有什么好处?

我们将 \hat{P} 作用到 $\phi_m(q)$ 后得到函数 $\hat{P}\phi_m$, 然后把函数 $\hat{P}\phi_m$ 对正交归一化完整集合 $\{\phi_n(q)\}$ 作展开, 得

$$\hat{P}\phi_m = \sum_n a_n \phi_n \quad (6-108)$$

两边乘 $\langle \phi_n |$ 求内积, 即得

$$a_n = \langle \phi_n | \hat{P} | \phi_m \rangle \equiv \langle n | \hat{P} | m \rangle \quad (6-109)$$

因此

$$\hat{P}\phi_m = \sum_n \phi_n \langle n | \hat{P} | m \rangle \quad (6-110)$$

这就是说 $\langle n | \hat{P} | m \rangle$ 是 \hat{P} 作用到 ϕ_m 后, 再对 $\{\phi_n(q)\}$ 作展开的展开系数. \hat{P} 矩阵有一特殊性质, 即它的迹等于 1, 因为

$$\text{Tr}(\hat{P}) = \sum_n \langle n | \hat{P} | n \rangle = \sum_n c_n c_n^* = \sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (6-111)$$

(6-107) 式的写法有一个明显的好处, 因矩阵元 $\langle j | \hat{O} | k \rangle$ 只和算子 \hat{O} 有关, 所以和状态 $\psi(q, t)$ 有关的只是矩阵元 $\langle k | \hat{P} | j \rangle$. 因此, 在对时间求平均或对系综求平均时, 我们只要对 $\langle k | \hat{P} | j \rangle$ 求平均就行了.

$$\overline{\langle \hat{O} \rangle} = \sum_j \sum_k \overline{c_j^* c_k} \langle j | \hat{O} | k \rangle = \sum_j \sum_k \overline{\langle k | \hat{P} | j \rangle} \langle j | \hat{O} | k \rangle \quad (6-112)$$

现在, 我们就来定义密度矩阵 ρ , 令它的第 k 行第 j 列元素 ρ_{kj} 为

$$\rho_{kj} \equiv \overline{\langle k | \hat{P} | j \rangle} \equiv \overline{c_j^* c_k} \quad (6-113)$$

这样, $\langle \hat{O} \rangle$ 对系综的平均值 $\overline{\langle \hat{O} \rangle}$, 即为

$$\overline{\langle \hat{O} \rangle} = \sum_j \sum_k \langle k | \rho | j \rangle \langle j | \hat{O} | k \rangle = \text{Tr}(\rho \hat{O}) \quad (6-114)$$

这就是密度矩阵理论的基本方程. 到此为止, 我们所要知道的就是如何计算密度矩阵的矩阵元.

密度矩阵有下列五条重要性质:

(1) 密度矩阵满足下一运动方程

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \hat{H}] \quad (6-115)$$

其中 $[\rho, \hat{\mathcal{H}}] \equiv \rho \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} \rho$, 证明如下:

利用含时波动方程和 $\psi = \sum_n c_n(t) \phi_n$, 得

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} \phi_n = \sum_n c_n(t) \hat{\mathcal{H}} \phi_n \quad (6-116)$$

两边乘 $\langle \phi_m |$ 求内积

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} \langle \phi_m | \phi_n \rangle = \sum_n \langle \phi_m | \hat{\mathcal{H}} | \phi_n \rangle c_n(t) \quad (6-117)$$

由于 $\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{nm}$, 故

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle \phi_m | \hat{\mathcal{H}} | \phi_n \rangle c_n(t) \quad (6-118)$$

从(6-118)式, 立即可写出它的共轭复数

$$\frac{dc_m^*}{dt} = +\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n^* \langle \phi_n | \hat{\mathcal{H}} | \phi_m \rangle \quad (6-119)$$

所以

$$\begin{aligned} \frac{d(c_k c_j^*)}{dt} &= \frac{dc_k}{dt} c_j^* + c_k \frac{dc_j^*}{dt} \\ &= \frac{i}{\hbar} \left\{ \sum_n c_k c_n^* \langle \phi_n | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle - \sum_n \langle \phi_k | \hat{\mathcal{H}} | \phi_n \rangle c_n c_j^* \right\} \end{aligned} \quad (6-120)$$

现在两边对系综求平均, 即得

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{kj}}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \left\{ \sum_n \langle k | \rho | n \rangle \langle n | \hat{\mathcal{H}} | j \rangle - \sum_n \langle k | \hat{\mathcal{H}} | n \rangle \langle n | \rho | j \rangle \right\} \\ &= \frac{i}{\hbar} \left\{ \langle k | \rho \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} \rho | j \rangle \right\} \equiv \left\{ \frac{i}{\hbar} [\rho, \hat{\mathcal{H}}] \right\}_{kj} \end{aligned} \quad (6-121)$$

这就证明了(6-115)式.

(2) ρ 矩阵是厄米矩阵

这很易证明, 因为

$$\langle k | \rho | j \rangle^* = \overline{(c_k c_j^*)}^* = \overline{c_k^* c_j} = \langle j | \rho | k \rangle \quad (6-122)$$

这条性质也很重要, 由于密度矩阵是厄米的, 因此只要选择适当的基函数就可以把 ρ 矩阵写成对角形, 并且由于在么正变换下, 矩阵的迹是不变量, 所以利用(6-114)式可以在任何表象下求得平均值.

(3) 密度矩阵的对角线矩阵元有个简单的物理意义, 即 ρ_{kk} 代

表在系综中无规地选择一个微观体系，这个体系正好是状态 k 的几率，或者说 ρ_{kk} 就是状态 k 的部分状态数。由于部分状态数的总和必定归一化到 1，因此

$$\text{Tr}(\rho) = 1 \quad (6-123)$$

这条性质证明也很简单。根据定义

$$\begin{aligned} \rho_{kk} &= \langle k | \rho | k \rangle = \overline{c_k c_k^*} = \overline{|c_k(t)|^2} \\ \text{Tr}(\rho) &= \sum_k \rho_{kk} = \sum_k \overline{|c_k(t)|^2} = 1 \end{aligned}$$

我们还可以另外给一个更简单的证明，从(6-114)式，即知

$$1 \equiv \overline{\langle 1 \rangle} = \text{Tr}(\rho 1) = \text{Tr}(\rho)$$

(4) 一般说来， $0 < \rho_{kk} < 1$ ，并且 $\text{Tr}(\rho)^2 < 1$ 。只有当体系处于“纯粹态”时，这时密度矩阵中只有一个对角线矩阵元等于 1，其余矩阵元均等于零，因此

$$\rho^2 = \rho \quad (6-124)$$

这是因为，当体系统不在纯粹态时，由于 $\sum_k \rho_{kk} = 1$ ，故 $0 < \rho_{kk} < 1$ 。由于 ρ 是厄米矩阵，因此它总可通过么正变换使 ρ 化成对角形，即

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_{11} & & & 0 \\ & \rho_{22} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \rho_{nn} \end{bmatrix} \quad \rho^2 = \begin{bmatrix} \rho_{11}^2 & & & 0 \\ & \rho_{22}^2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \rho_{nn}^2 \end{bmatrix}$$

所以

$$\text{Tr}(\rho)^2 = \sum_k \rho_{kk}^2$$

根据三角不等式

$$\sum_k \rho_{kk}^2 < \left(\sum_k \rho_{kk} \right)^2$$

故得

$$\text{Tr}(\rho)^2 = \sum_k \rho_{kk}^2 < \left(\sum_k \rho_{kk} \right)^2 = \{\text{Tr}(\rho)\}^2 = 1 \quad (6-125)$$

(6-125)式也可直接从 ρ 矩阵的定义证明之。

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho)^2 &= \sum_k (\rho^2)_{kk} = \sum_k \sum_j \rho_{kj} \rho_{jk} \\ &= \sum_{k,j} \rho_{kj} \rho_{kj}^* = \sum_{k,j} |\rho_{kj}|^2 < 1 \end{aligned}$$

当体系处于纯粹态时

$$\rho_{kk} = \begin{cases} 1 & \text{当 } k=i \\ 0 & \text{当 } k \neq i \end{cases}$$

所以 $\rho^2 = \rho$

(5) 现在我们讨论一下, (6-115) 式的解是什么? 这个问题要看 $\hat{\mathcal{H}}$ 是不是含有时间 t . 以后会谈到, 如果 $\hat{\mathcal{H}}$ 含有时间 t 的情形, 它的解比较复杂, 在这里我们先讨论 $\hat{\mathcal{H}}$ 不明显包含 t 的情形, 这个解很易得到.

如果 $\hat{\mathcal{H}}$ 不明显包含时间 t , 则 (6-115) 式的解是

$$\rho(t) = \exp\left(-i \frac{\hat{\mathcal{H}} t}{\hbar}\right) \rho(0) \exp\left(+i \frac{\hat{\mathcal{H}} t}{\hbar}\right) \quad (6-126)$$

而且, 若 $\{\phi_k(0)\}$ 是 $\hat{\mathcal{H}}$ 的本征函数, 则

$$\rho(t)_{jk} = \exp\{i(E_k - E_j)t/\hbar\} \rho(0)_{jk} \quad (6-127)$$

我们用反证法, 看 (6-126) 式是否满足 (6-115) 式

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= \frac{d}{dt} \left[e^{-i \frac{\hat{\mathcal{H}} t}{\hbar}} \rho(0) e^{+i \frac{\hat{\mathcal{H}} t}{\hbar}} \right] \\ &= e^{-i \frac{\hat{\mathcal{H}} t}{\hbar}} \left(\frac{-i \hat{\mathcal{H}}}{\hbar} \right) \rho(0) e^{+i \frac{\hat{\mathcal{H}} t}{\hbar}} + e^{-i \frac{\hat{\mathcal{H}} t}{\hbar}} \rho(0) e^{+i \frac{\hat{\mathcal{H}} t}{\hbar}} \cdot \left(\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}} \right) \\ &= e^{-i \frac{\hat{\mathcal{H}} t}{\hbar}} \frac{i}{\hbar} [\rho(0) \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} \rho(0)] e^{+i \frac{\hat{\mathcal{H}} t}{\hbar}} \\ &= \frac{i}{\hbar} [\rho(t) \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} \rho(t)] = \frac{i}{\hbar} [\rho(t), \hat{\mathcal{H}}] \end{aligned}$$

这就说明 (6-126) 式确实满足 (6-115) 式, 所以它就是 (6-115) 式的解. 下面我们算一下 $\rho(t)_{jk}$

$$\begin{aligned} \rho(t)_{jk} &= \langle \phi_j | e^{-i \frac{\hat{\mathcal{H}} t}{\hbar}} \rho(0) e^{+i \frac{\hat{\mathcal{H}} t}{\hbar}} | \phi_k \rangle \\ &= \sum_{l,m} \langle \phi_j | e^{-i \frac{\hat{\mathcal{H}} t}{\hbar}} | \phi_l \rangle \langle \phi_l | \rho(0) | \phi_m \rangle \langle \phi_m | e^{+i \frac{\hat{\mathcal{H}} t}{\hbar}} | \phi_k \rangle \\ &= \sum_{l,m} e^{-i \frac{E_l t}{\hbar}} \delta_{jl} \rho(0)_{lm} e^{+i \frac{E_m t}{\hbar}} \delta_{mk} \\ &= \exp\left\{i \left(\frac{E_k - E_j}{\hbar} \right) t\right\} \rho(0)_{jk} \end{aligned}$$

这就是 (6-127) 式.

当 $k=j$ 时, $\rho(t)_{kk} = \rho(0)_{kk}$. 这说明, 若 $\hat{\mathcal{H}}$ 不明显包含 t , 则密度矩阵的对角线矩阵元和时间 t 无关, 这里似乎告诉我们, $\rho(t)$ 的非对角线矩阵元是依赖时间的, 但事实上我们总可令它们为零, 因为总存在 ρ 的对角化表象, 这一点是完全合理的, 因为如果 ρ 有非零的含时矩阵元, 则从

$$\overline{\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle} = \text{Tr}(\rho \hat{\mathcal{H}})$$

就知 $\overline{\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle}$ 应有某些依赖时间的性质, 这不符合我们的前提, 即 $\hat{\mathcal{H}}$ 是不含时间的, 所以我们总可令 ρ 的非对角线矩阵元为零, 这一点实际上是统计力学的基础之一, 即所谓“无规相假设”.

在结束本节之前需再说明一点, 在今后的应用中, 我们总是采用等效的自旋哈密顿算符, 所以我们用的密度矩阵并不是体系(自旋+晶格)的完整密度矩阵, 正如波函数可以写成是空间和自旋部分的乘积一样, 密度矩阵也可以劈因子, 我们采用的只是总密度矩阵的自旋因子部分.

6-6 ESR 实验的唯象密度矩阵描述

为了说明密度矩阵的用途, 并为以后几节提供许多重要公式, 我们在这节用密度矩阵方法再次描述 ESR 实验, 在以前已经用 Bloch 方程和含时微扰理论描述过 ESR 实验, 正象 Bloch 的经典处理, 在描述弛豫时我们仍然采用唯象地加入弛豫项的办法, 所以我们称这节为唯象密度矩阵描述. 显然, 这样的处理方法实质上是完全平行于 Bloch 的经典处理, 因此其结果也必然完全类似 Bloch 的结果.

设有自旋间没有相互作用的自旋系综处在磁场 H_0 中, H_0 方向是 z 方向, 在 xy 平面有角频率为 ω 的旋转磁场 H_1 , 则哈密顿算符为

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H_0 \hat{S}_z + g\beta H_1 (\hat{S}_x \cos \omega t + \hat{S}_y \sin \omega t) \quad (6-128)$$

为了方便我们都采用角频率单位, 令

$$\omega_0 \equiv \frac{g\beta H_0}{\hbar} \quad \omega_1 \equiv \frac{g\beta H_1}{\hbar} \quad (6-129)$$

则

$$\frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar} = \omega_0 \hat{S}_z + \frac{1}{2} \omega_1 \{ \hat{S}_+ e^{-i\omega t} + \hat{S}_- e^{+i\omega t} \} \quad (6-130)$$

这是因为

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ e^{-i\omega t} + \hat{S}_- e^{+i\omega t} &= (\hat{S}_x + i\hat{S}_y) (\cos \omega t - i \sin \omega t) \\ &\quad + (\hat{S}_x - i\hat{S}_y) (\cos \omega t + i \sin \omega t) \\ &= 2(\hat{S}_x \cos \omega t + \hat{S}_y \sin \omega t) \end{aligned}$$

回想一下在解 Bloch 方程时, 为了使问题得到简化, 将坐标系变换到一个绕 z 轴以角频率 ω 作旋转的旋转坐标系中. 在旋转坐标系中, 磁化强度分量 u , v , M_z 都不包含时间 t . 这里也用一类似办法, 由于 (6-130) 式中 $\hat{\mathcal{H}}/\hbar$ 明显的包含时间 t , 要作一变换, 使变换后的哈密顿算符不明显的包含时间 t .

从通常的含时波动方程出发

$$i \frac{d\psi}{dt} = \frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar} \psi \quad (6-131)$$

我们令

$$\psi = \exp(-i\omega \hat{S}_z t) \phi \quad (6-132)$$

则

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{dt} &= e^{-i\omega \hat{S}_z t} (-i\omega \hat{S}_z) \phi + e^{-i\omega \hat{S}_z t} \frac{d\phi}{dt} \\ \frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar} \psi &= \left[\omega_0 \hat{S}_z + \frac{1}{2} \omega_1 (\hat{S}_+ e^{-i\omega t} + \hat{S}_- e^{+i\omega t}) \right] e^{-i\omega \hat{S}_z t} \phi \end{aligned}$$

将上两式代入 (6-131), 即得

$$\begin{aligned} i \frac{d\phi}{dt} &= \left\{ (\omega_0 - \omega) e^{i\omega \hat{S}_z t} \hat{S}_z e^{-i\omega \hat{S}_z t} + \frac{1}{2} \omega_1 e^{-i\omega t} (e^{i\omega \hat{S}_z t} \hat{S}_+ e^{-i\omega \hat{S}_z t}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \omega_1 e^{+i\omega t} (e^{+i\omega \hat{S}_z t} \hat{S}_- e^{-i\omega \hat{S}_z t}) \right\} \phi \end{aligned} \quad (6-133)$$

由于 \hat{S}_z 和 $e^{i\omega \hat{S}_z t}$ 可对易, 因此

$$e^{i\omega \hat{S}_z t} \hat{S}_z e^{-i\omega \hat{S}_z t} = \hat{S}_z e^{i\omega \hat{S}_z t} e^{-i\omega \hat{S}_z t} = \hat{S}_z \quad (6-134)$$

而

$$e^{i\omega \hat{S}_z t} \hat{S}_\pm e^{-i\omega \hat{S}_z t} = \hat{S}_\pm e^{\pm i\omega t} \quad (6-135)$$

(6-135)式的证明如下:

$$\begin{aligned}
 e^{i\omega\hat{S}_z t}\hat{S}_+e^{-i\omega\hat{S}_z t} &= \left[1 + (i\omega\hat{S}_z t) + \frac{(i\omega\hat{S}_z t)^2}{2!} + \dots \right] \hat{S}_+ \\
 &\quad \times \left[1 - (i\omega\hat{S}_z t) + \frac{(-i\omega\hat{S}_z t)^2}{2!} - \dots \right] \\
 &= \hat{S}_+ + i\omega t (\hat{S}_z \hat{S}_+ - \hat{S}_+ \hat{S}_z) \\
 &\quad + \frac{(i\omega t)^2}{2!} (\hat{S}_z^2 \hat{S}_+ - 2\hat{S}_z \hat{S}_+ \hat{S}_z + \hat{S}_+ \hat{S}_z^2) + \dots \\
 &= \hat{S}_+ + i\omega t [\hat{S}_z, \hat{S}_+] + \frac{(i\omega t)^2}{2!} [\hat{S}_z, [\hat{S}_z, \hat{S}_+]] + \dots
 \end{aligned} \tag{6-136}$$

注意上面我们用到

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_+] \equiv \hat{S}_z \hat{S}_+ - \hat{S}_+ \hat{S}_z$$

由于

$$\begin{aligned}
 [\hat{S}_z, \hat{S}_+] &= [\hat{S}_z, \hat{S}_x + i\hat{S}_y] = [\hat{S}_z, \hat{S}_x] + i[\hat{S}_z, \hat{S}_y] \\
 &= i\hat{S}_y + i(-i\hat{S}_x) = \hat{S}_x + i\hat{S}_y = \hat{S}_+
 \end{aligned}$$

所以

$$[\hat{S}_z, [\hat{S}_z, \hat{S}_+]] = [\hat{S}_z, \hat{S}_+] = \hat{S}_+ \tag{6-137a}$$

$$[\hat{S}_z, [\hat{S}_z, [\hat{S}_z, \hat{S}_+]]] = [\hat{S}_z, \hat{S}_+] = \hat{S}_+ \tag{6-137b}$$

将(6-137)式代入(6-136)式, 即得

$$e^{i\omega\hat{S}_z t}\hat{S}_+e^{-i\omega\hat{S}_z t} = \hat{S}_+ + i\omega t \hat{S}_+ + \frac{(i\omega t)^2}{2!} \hat{S}_+ + \dots = \hat{S}_+ e^{i\omega t}$$

同理可证

$$e^{i\omega\hat{S}_z t}\hat{S}_-e^{-i\omega\hat{S}_z t} = \hat{S}_- e^{-i\omega t}$$

我们将这些恒等式(6-135), (6-134)代入(6-133)式, 则得

$$\begin{aligned}
 i \frac{d\phi}{dt} &= \left\{ (\omega_0 - \omega) \hat{S}_z + \frac{1}{2} \omega_1 \hat{S}_+ + \frac{1}{2} \omega_1 \hat{S}_- \right\} \phi \\
 &= \{ (\omega_0 - \omega) \hat{S}_z + \omega_1 \hat{S}_x \} \phi
 \end{aligned} \tag{6-138}$$

这样就得到了坐标变换后的哈密顿算符

$$\hat{\mathcal{H}}/\hbar = (\omega_0 - \omega) \hat{S}_z + \omega_1 \hat{S}_x \tag{6-139}$$

这个哈密顿算符不包含时间 t , 我们就完成了把实验室坐标系变换到旋转坐标系的任务。

下面我们要讨论, 在选择基函数 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ 后, ρ 和 $\hat{\mathcal{H}}$ 的矩阵表象是什么? ρ 的矩阵元应满足什么微分方程?

当基函数选定后, ρ 和(6-139)式的 $\hat{\mathcal{H}}/\hbar$ 有如下的矩阵表象

$$\frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar} = \begin{array}{c} \langle\alpha| \\ \langle\beta| \end{array} \begin{array}{cc} |\alpha\rangle & |\beta\rangle \\ \left[\begin{array}{cc} \frac{1}{2}(\omega_0 - \omega) & \frac{1}{2}\omega_1 \\ \frac{1}{2}\omega_1 & -\frac{1}{2}(\omega_0 - \omega) \end{array} \right] \end{array} \quad (6-140)$$

$$\rho = \begin{array}{c} \langle\alpha| \\ \langle\beta| \end{array} \begin{array}{cc} |\alpha\rangle & |\beta\rangle \\ \left[\begin{array}{cc} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{array} \right] \end{array}$$

因此

$$\left[\rho, \frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar} \right] = \begin{array}{c} \left[\begin{array}{cc} \frac{1}{2}\omega_1(\rho_{12} - \rho_{21}) & \frac{1}{2}\omega_1(\rho_{11} - \rho_{12}) - \rho_{12}(\omega_0 - \omega) \\ \frac{1}{2}\omega_1(\rho_{22} - \rho_{11}) + \rho_{21}(\omega_0 - \omega) & \frac{1}{2}\omega_1(\rho_{21} - \rho_{12}) \end{array} \right] \end{array} \quad (6-141)$$

所以根据运动方程

$$\frac{d\rho}{dt} = i \left[\rho, \frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar} \right]$$

得

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{11}}{dt} &= \frac{1}{2} i\omega_1(\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \frac{d\rho_{22}}{dt} &= \frac{1}{2} i\omega_1(\rho_{21} - \rho_{12}) \\ \frac{d\rho_{12}}{dt} &= \frac{1}{2} i\omega_1(\rho_{11} - \rho_{22}) - i\rho_{12}(\omega_0 - \omega) \\ \frac{d\rho_{21}}{dt} &= \frac{1}{2} i\omega_1(\rho_{22} - \rho_{11}) + i\rho_{21}(\omega_0 - \omega) \end{aligned} \quad (6-142)$$

(6-142)式是一组线性微分方程组, 从此式可知, 它显然满足下列两式:

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = -\frac{d\rho_{22}}{dt} \quad \frac{d\rho_{12}}{dt} = \frac{d\rho_{21}^*}{dt} \quad (6-143)$$

(6-143)式是当然的结果,因为 ρ 是厄米矩阵,且

$$\text{Tr}(\rho) = \rho_{11} + \rho_{22} = 1$$

现在要考虑一下,究竟什么算符是相当于物理观察量的?我们知道,在 ESR 实验中总复数磁化强度的虚数部分相当于观察量,在旋转坐标系中,对于单个自旋,

$$\begin{aligned} u &\propto \hat{S}_x, \quad v \propto \hat{S}_y \\ G &= u + iv \propto \hat{S}_x + i\hat{S}_y = \hat{S}_+ \end{aligned} \quad (6-144)$$

这就说明,吸收线型函数 $f(\omega)$ 应当是

$$f(\omega) = \mathcal{I}_m[\text{Tr}(\rho \hat{S}_+)] \quad (6-145)$$

由于在 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ 为基函数时, \hat{S}_+ 的矩阵表象是

$$\hat{S}_+ = \begin{array}{c} |\alpha\rangle \quad |\beta\rangle \\ \langle\alpha| \quad \langle\beta| \end{array} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (6-146)$$

因此

$$\begin{aligned} \rho \hat{S}_+ &= \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \rho_{11} \\ 0 & \rho_{21} \end{bmatrix} \\ \text{Tr}(\rho \hat{S}_+) &= \rho_{21} \end{aligned} \quad (6-147)$$

这样,我们就得出,线型函数 $f(\omega)$ 应当是密度矩阵元 ρ_{21} 的虚部,即

$$f(\omega) = \mathcal{I}_m(\rho_{21}) \quad (6-148)$$

讨论至此我们还没有考虑弛豫问题,怎样加进弛豫项呢?这节仿照 Bloch 的办法,把弛豫项唯象地加进去.我们假定,在没有含时的相互作用时, ρ_{21} 以指数形式衰减到零,所以我们就在(6-142)式右边加上 $-\gamma_{21}\rho_{21}$ 项,即

$$\frac{d\rho_{21}}{dt} = \frac{1}{2} i\omega_1(\rho_{22} - \rho_{11}) + i\rho_{21}(\omega_0 - \omega) - \gamma_{21}\rho_{21} \quad (6-149)$$

现在只需要求得(6-149)式的稳定解,即把(6-142)式中的

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = \frac{d\rho_{22}}{dt} = \frac{d\rho_{12}}{dt} = \frac{d\rho_{21}}{dt} = 0$$

然后解一组代数方程组,并且由于在微波场足够小时,可以设想

ρ_{11} 和 ρ_{22} 的值一定很接近它们的热平衡值 ρ_{11}^0 和 ρ_{22}^0 , 所以在这种进一步的近似下, 当达到稳定态时

$$\rho_{21} \simeq \frac{-\frac{1}{2} i\omega_1 (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0)}{i(\omega_0 - \omega) - \gamma_{21}} \quad (6-150)$$

因此

$$\begin{aligned} f(\omega) = \mathcal{I}_m(\rho_{21}) &= \frac{\mathcal{I}_m \left\{ \frac{1}{2} i\omega_1 (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) [\gamma_{21} + i(\omega_0 - \omega)] \right\}}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_{21}^2} \\ &= \frac{-\frac{1}{2} \omega_1 (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \gamma_{21}}{\gamma_{21}^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \end{aligned} \quad (6-151)$$

由于 ρ_{kk} 是第 k 能级的部分粒子数, 所以热平衡时的磁化强度 M_0 应正比于热平衡时粒子数差值 $\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0$, 如果令

$$\gamma_{21} \equiv \left(\frac{1}{T_2} \right) \quad (6-152)$$

则(6-151)式就成为

$$f(\omega) = \frac{1}{2} \frac{\omega_1 M_0 \left(\frac{1}{T_2} \right)}{\left(\frac{1}{T_2} \right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad (6-31)$$

这就是(6-31)式, 密度矩阵法得到了和 Bloch 方程同样的结果。

上述是假定 H_1 很小, $\rho_{22} \approx \rho_{22}^0$, $\rho_{11} \approx \rho_{11}^0$ 的情形, 我们也可以作更严密的处理, 即直接解代数方程组。现在也仿照 Bloch 的办法唯象地加入弛豫项, 即

$$\left. \begin{aligned} \frac{d(\rho_{22} - \rho_{11})}{dt} &= i\omega_1 (\rho_{21} - \rho_{12}) - \gamma_{11} \{ (\rho_{22} - \rho_{11}) - (\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0) \} \\ \frac{d\rho_{12}}{dt} &= \frac{1}{2} i\omega_1 (\rho_{11} - \rho_{22}) - i\rho_{12} (\omega_0 - \omega) - \gamma_{21} \rho_{12} \\ \frac{d\rho_{21}}{dt} &= \frac{1}{2} i\omega_1 (\rho_{22} - \rho_{11}) + i\rho_{21} (\omega_0 - \omega) - \gamma_{21} \rho_{21} \end{aligned} \right\} \quad (6-153)$$

从 Bloch 方程启发知道

$$\gamma_{11} = \frac{1}{T_1}, \quad \gamma_{12} = \gamma_{21} = \frac{1}{T_2}$$

所以当到达稳定态时

$$\frac{d(\rho_{22} - \rho_{11})}{dt} = \frac{d\rho_{12}}{dt} = \frac{d\rho_{21}}{dt} = 0 \quad (6-154)$$

将(6-154)代入(6-153), 即得一组线性代数方程, 解出 ρ_{21} , 即得

$$f(\omega) = \mathcal{I}_m(\rho_{21}) = \frac{\frac{1}{2} \omega_1 \gamma_{21} (\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0)}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_{21}^2 + \omega_1^2 \left(\frac{\gamma_{21}}{\gamma_{11}} \right)} \quad (6-155)$$

这就是(8-30)式.

6-7 弛豫矩阵

我们在6-5节中讲过: 如果 $\hat{\mathcal{H}}$ 不包含 t , 则(6-115)式的解为(6-126)式, 但如果 $\hat{\mathcal{H}}$ 包含一个弱的含时微扰项, (6-115)的解应怎样呢? 现在令

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}(t) \quad (6-156)$$

式中 $\hat{\mathcal{H}}(t)$ 是弱的含时微扰项, 它是一种无规微扰, 其时间平均值为零, 密度矩阵的运动方程是

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}(t)] \quad (6-157)$$

要解(6-157)式先进行一次表象变换, 将它变换到一种新的表象, 称为“相互作用表象”. 由(6-126)式的启发, 当 $\hat{\mathcal{H}}(t) = 0$ 时, 解就是(6-126)式. 现在 $\hat{\mathcal{H}}(t)$ 很弱, 可令

$$\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_0 t} \rho^*(t) e^{+\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_0 t} \quad (6-158)$$

所以在新表象中密度矩阵为

$$\rho^*(t) = e^{+\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_0 t} \rho(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_0 t} \quad (6-159)$$

把(6-158)式两边对 t 求微商.

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho}{dt} &= e^{-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \left(-\frac{i\mathcal{H}_0}{\hbar} \right) \rho^*(t) e^{\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} + e^{-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \frac{d\rho^*(t)}{dt} e^{\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \\
&\quad + e^{-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \rho^*(t) e^{\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \left(i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar} \right) \\
&= -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 \rho(t) + e^{-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \frac{d\rho^*(t)}{dt} e^{\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} + \frac{i}{\hbar} \rho(t) \mathcal{H}_0 \\
&= \frac{i}{\hbar} [\rho(t), \mathcal{H}_0] + e^{-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \frac{d\rho^*(t)}{dt} e^{\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \quad (6-160)
\end{aligned}$$

由于

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\rho(t), \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}(t)] \\
&= \frac{i}{\hbar} [\rho(t), \mathcal{H}_0] + \frac{i}{\hbar} [\rho(t), \mathcal{H}(t)]
\end{aligned}$$

因此

$$e^{-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \frac{d\rho^*(t)}{dt} e^{\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} = \frac{i}{\hbar} [\rho(t), \mathcal{H}(t)] \quad (6-161)$$

亦即

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho^*(t)}{dt} &= \frac{i}{\hbar} e^{+\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} [\rho(t), \mathcal{H}(t)] e^{-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \\
&= \frac{i}{\hbar} \left[e^{+\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \rho(t) e^{-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} e^{\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \mathcal{H}(t) e^{-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \right. \\
&\quad \left. - e^{\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \mathcal{H}(t) e^{-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} e^{\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \rho(t) e^{-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \right] \\
&= \frac{i}{\hbar} [\rho^*(t), \mathcal{H}^*(t)] \quad (6-162)
\end{aligned}$$

式中

$$\mathcal{H}^*(t) \equiv e^{+\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \mathcal{H}(t) e^{-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \quad (6-163)$$

(6-162)式看起来要比(6-157)式简单一些。我们从 $t=0$ 积分到 t ，得

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t [\rho^*(t'), \mathcal{H}^*(t')] dt' \quad (6-164)$$

到(6-164)式为止推导完全是严格的，现在开始作近似，先求一级近似解：就是将被积函数中的 $\rho^*(t')$ 代之以 $\rho^*(0)$ ，因此

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t [\rho^*(0), \hat{\mathcal{H}}^*(t')] dt' \quad (6-165)$$

(6-165)式就是 $\rho^*(t)$ 的一级近似解, 如果把(6-165)式的 $\rho^*(t)$ 再代入(6-164)式的被积函数中, 就可以得到 $\rho^*(t)$ 的二级近似解

$$\begin{aligned} \rho^*(t) &= \rho^*(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t \left[\left\{ \rho^*(0) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(\frac{i}{\hbar} \right) \int_0^{t'} [\rho^*(0), \hat{\mathcal{H}}^*(t'')] dt'' \right\}, \hat{\mathcal{H}}^*(t') \right] dt' \\ &= \rho^*(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t [\rho^*(0), \hat{\mathcal{H}}^*(t')] dt' \\ &\quad + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t \int_0^{t'} [[\rho^*(0), \hat{\mathcal{H}}^*(t'')], \hat{\mathcal{H}}^*(t')] dt'' dt' \end{aligned} \quad (6-166)$$

用同样办法, 如果将(6-166)式的 $\rho^*(t)$ 代入(6-164)式, 则可求得三级近似解等等. 但实际上只要二级近似就够了, 它就等价于通常二级含时微扰理论所得到的结果. 由于以后我们常用的是 $d\rho^*(t)/dt$, 即

$$\begin{aligned} \frac{d\rho^*(t)}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\rho^*(0), \hat{\mathcal{H}}^*(t)] \\ &\quad + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t [[\rho^*(0), \hat{\mathcal{H}}^*(t')], \hat{\mathcal{H}}^*(t)] dt' \end{aligned} \quad (6-167)$$

(6-167)式还是很一般的, 它对含时微扰形式还没有任何限制, 这实际上就是 Redfield 理论的出发点. 它表明, 对于磁弛豫中的无规微扰, (6-167)式还原成一组关于密度矩阵元的线性联立微分方程组.

下面要具体计算(6-167)式的矩阵元, 为此先选择基函数 α , α' , β , β' . 它们是 \mathcal{H}_0 的本征函数, (6-167)式右边第一项是

$$\begin{aligned} &\langle \alpha | \frac{i}{\hbar} [\rho^*(0), \hat{\mathcal{H}}^*(t)] | \alpha' \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_{\beta} \{ \langle \alpha | \rho^*(0) | \beta \rangle \langle \beta | \hat{\mathcal{H}}^*(t) | \alpha' \rangle \\ &\quad - \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}^*(t) | \beta \rangle \langle \beta | \rho^*(0) | \alpha' \rangle \} \end{aligned} \quad (6-168)$$

现在假设, 微扰是无规的, 其时间平均值为零. 由于时间平均

值对于自旋集合等价于系综平均值, 因此

$$\overline{\langle \beta | \hat{\mathcal{H}}^*(t) | \alpha' \rangle} = 0 \quad (6-169)$$

这就说明, (6-167)式第一项的系综平均值等于零, 因此只要考虑第二项的贡献, 我们可将(6-167)式写成下一简单形式:

$$\frac{d\rho^*(t)}{dt} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t [[\rho^*(0), \hat{\mathcal{H}}^*(t')], \hat{\mathcal{H}}^*(t)] dt' \quad (6-170)$$

展开“对易子”, 即得

$$\begin{aligned} \frac{d\rho^*(t)}{dt} = & \left(\frac{-1}{\hbar^2}\right) \int_0^t \{ \rho^*(0) \hat{\mathcal{H}}^*(t') \hat{\mathcal{H}}^*(t) - \hat{\mathcal{H}}^*(t') \rho^*(0) \hat{\mathcal{H}}^*(t) \\ & - \hat{\mathcal{H}}^*(t) \rho^*(0) \hat{\mathcal{H}}^*(t') + \hat{\mathcal{H}}^*(t) \hat{\mathcal{H}}^*(t') \rho^*(0) \} dt' \end{aligned} \quad (6-171)$$

现在作变数变换, 令

$$t' \equiv t - \tau \quad (6-172)$$

则

$$\begin{aligned} \frac{d\rho^*(t)}{dt} = & \left(\frac{1}{\hbar}\right)^2 \int_0^t \{ \hat{\mathcal{H}}^*(t-\tau) \rho^*(0) \hat{\mathcal{H}}^*(t) \\ & + \hat{\mathcal{H}}^*(t) \rho^*(0) \hat{\mathcal{H}}^*(t-\tau) - \rho^*(0) \hat{\mathcal{H}}^*(t-\tau) \hat{\mathcal{H}}^*(\tau) \\ & - \hat{\mathcal{H}}^*(t) \hat{\mathcal{H}}^*(t-\tau) \rho^*(0) \} d\tau \end{aligned} \quad (6-173)$$

由于下面的计算比较冗长, 为了把我们要计算的目标看得清楚一些, 这里先把 Redfield 要证明的结果写在下面, 这个结果是, (6-173)式的 $\alpha\alpha'$ 矩阵元的系综平均值为

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)}{dt} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \exp\{i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t\} \rho_{\beta\beta'}^*(t) \quad (6-174)$$

其中

$$\omega_{\alpha\alpha'} = \omega_{\alpha} - \omega_{\alpha'} = \frac{(E_{\alpha} - E_{\alpha'})}{\hbar} \quad (6-175)$$

$$\begin{aligned} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = & \left(\frac{1}{\hbar}\right)^2 \{ j_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\alpha\beta}) + j_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\beta'\alpha'}) \\ & - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} j_{\beta'\gamma\alpha'\gamma}(\omega_{\beta'\gamma}) - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} j_{\alpha\gamma\beta\gamma}(\omega_{\gamma\beta}) \} \end{aligned} \quad (6-176)$$

式中 $j(\omega)$ 是谱密度, 其定义是

$$j(\omega) = \int_0^{\infty} G(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (6-177)$$

(6-174)式右边的项中只有满足

$$\omega_{\alpha\alpha'} = \omega_{\beta\beta'}$$

的项才是重要的项,所以(6-174)式实际是一组联立常系数线性微分方程组。

下文我们就对(6-173)式右边的四项,一项一项地进行具体计算,先看第一项

$$\begin{aligned} & \frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)}{dt} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^t \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}^*(t-\tau) | \beta \rangle \langle \beta | \rho^*(0) | \beta' \rangle \langle \beta' | \hat{\mathcal{H}}^*(t) | \alpha' \rangle d\tau \end{aligned} \quad (6-178)$$

$$\begin{aligned} \text{由于 } \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}^*(t-\tau) | \beta \rangle &= \langle \alpha | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-\tau)} \hat{\mathcal{H}}(t-\tau) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-\tau)} | \beta \rangle \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} E_\alpha(t-\tau)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_\beta(t-\tau)} \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}(t-\tau) | \beta \rangle \\ &= e^{i\omega_{\alpha\beta}(t-\tau)} \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}(t-\tau) | \beta \rangle \end{aligned}$$

同理

$$\begin{aligned} \langle \beta' | \hat{\mathcal{H}}^*(t) | \alpha' \rangle &= \langle \beta' | e^{+\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{\mathcal{H}}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} | \alpha' \rangle \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} (E_{\beta'} - E_{\alpha'}) t} \langle \beta' | \hat{\mathcal{H}}(t) | \alpha' \rangle \\ &= e^{i\omega_{\beta'\alpha'} t} \langle \beta' | \hat{\mathcal{H}}(t) | \alpha' \rangle \end{aligned}$$

再由于

$$\begin{aligned} \omega_{\alpha\beta} + \omega_{\beta'\alpha'} &\equiv \frac{1}{\hbar} (E_\alpha - E_\beta + E_{\beta'} - E_{\alpha'}) \\ &\equiv \frac{1}{\hbar} \{ (E_\alpha - E_{\alpha'}) - (E_\beta - E_{\beta'}) \} = \omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'} \end{aligned}$$

所以

$$e^{i\omega_{\alpha\beta}(t-\tau)} e^{i\omega_{\beta'\alpha'} t} = e^{i(\omega_{\alpha\beta} + \omega_{\beta'\alpha'}) t} e^{-i\omega_{\alpha\beta} \tau} = e^{i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'}) t} e^{-i\omega_{\alpha\beta} \tau}$$

这样(6-178)式就变成

$$\begin{aligned} & \frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)}{dt} \\ &= \left(\frac{1}{\hbar^2} \right) \sum_{\beta\beta'} \int_0^t \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}(t-\tau) | \beta \rangle \langle \beta' | \hat{\mathcal{H}}(t) | \alpha' \rangle \\ & \quad \times e^{-i\omega_{\alpha\beta} \tau} e^{i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'}) t} \rho_{\beta\beta'}^*(0) d\tau \end{aligned} \quad (6-179)$$

现在我们求系综平均, 为了书写方便, 不再在密度矩阵元上加一横号, 但应记得它已是系综平均值, 故

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)^{(1)}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^t \overline{\langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}(t-\tau) | \beta \rangle \langle \beta' | \hat{\mathcal{H}}(t) | \alpha' \rangle} \times e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau} e^{i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t} \rho_{\beta\beta'}^*(0) d\tau \quad (6-180)$$

这里, 无规哈密顿算符的矩阵元乘积的系综平均值正好是相关函数, 即

$$G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) = \overline{\langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}(t-\tau) | \beta \rangle \langle \beta' | \hat{\mathcal{H}}(t) | \alpha' \rangle} \quad (6-181)$$

我们假定, 相关函数在比 t 短得多的时间内就迅速衰减到零, 因此可将积分上限扩展到 $+\infty$, 这样一来它对 τ 的积分就是“谱密度”函数, 即

$$\int_0^\infty G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) \exp(-i\omega_{\alpha\beta}\tau) d\tau = j_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\alpha\beta}) \quad (6-182)$$

将(6-182)式代入(6-180)式, 即得

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)^{(1)}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} j_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\alpha\beta}) \exp\{i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t\} \rho_{\beta\beta'}^*(0) \quad (6-183)$$

第二项的做法完全类似, 得

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)^{(2)}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} j_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\beta'\alpha'}) \exp\{i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t\} \rho_{\beta\beta'}^*(0) \quad (6-184)$$

第三、四项的做法有些不同

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)^3}{dt} &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^t \langle \alpha | \rho^*(0) | \beta \rangle \langle \beta | \hat{\mathcal{H}}^*(t-\tau) | \beta' \rangle \langle \beta' | \hat{\mathcal{H}}^*(t) | \alpha' \rangle d\tau \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^t \rho^*(0)_{\alpha\beta} \langle \beta | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-\tau)} \hat{\mathcal{H}}(t-\tau) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-\tau)} | \beta' \rangle \\ &\quad \times \langle \beta' | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{\mathcal{H}}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} | \alpha' \rangle d\tau \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^t \rho_{\alpha\beta}^*(0) \langle \beta | \hat{\mathcal{H}}(t-\tau) | \beta' \rangle \langle \beta' | \hat{\mathcal{H}}(t) | \alpha' \rangle \\ &\quad \times e^{i\omega_{\beta\beta'}(t-\tau)} e^{i\omega_{\beta'\alpha'}t} d\tau \end{aligned} \quad (6-185)$$

(6-185)式的两个指数乘积也可写成

$$\exp[i\omega_{\beta\beta'}(t-\tau)] \exp(i\omega_{\beta'\alpha'}t) = \exp(i\omega_{\beta\alpha'}t) \exp(-i\omega_{\beta\beta'}\tau)$$

由于求和指标是哑指标, 所以可以把指标重新改写一下, 将(6-185)式中的 β 换成 β' , 把 β' 换成 γ . 把 $\rho_{\alpha\beta}^*(0)$ 换成 $\sum_{\beta} \rho_{\beta\beta'}^*(0) \delta_{\alpha\beta}$,

其中 $\delta_{\alpha\beta}$ 是Kronecker δ 符号. 这样一来, (6-185)式就变成

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)^{(3)}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \sum_{\gamma} \delta_{\alpha\beta} \int_0^t \langle \beta' | \hat{\mathcal{H}}(t-\tau) | \gamma \rangle \langle \gamma | \hat{\mathcal{H}}(t) | \alpha' \rangle \times e^{-i\omega_{\beta'\gamma}\tau} e^{i\omega_{\beta\alpha'}t} \rho_{\beta\beta'}^*(0) d\tau \quad (6-186)$$

再由于

$$e^{i\omega_{\beta\alpha'}t} = e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\beta'} - E_{\alpha'})t} = \sum_{\beta} \delta_{\alpha\beta} e^{i(\omega_{\alpha\beta} + \omega_{\beta\alpha'})t} = \sum_{\beta} \delta_{\alpha\beta} e^{i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t}$$

这是因为

$$\sum_{\beta} \delta_{\alpha\beta} e^{i\omega_{\alpha\beta}t} = e^{i\omega_{\alpha\alpha}t} \equiv e^0 = 1$$

所以就得到

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)^{(3)}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \sum_{\gamma} \delta_{\alpha\beta} \int_0^t \langle \beta' | \hat{\mathcal{H}}(t-\tau) | \gamma \rangle \langle \gamma | \hat{\mathcal{H}}(t) | \alpha' \rangle \times e^{-i\omega_{\beta'\gamma}\tau} e^{i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t} \rho_{\beta\beta'}^*(0) d\tau \quad (6-187)$$

现求系综平均, 由于

$$\int_0^t \overline{\langle \beta' | \hat{\mathcal{H}}(t-\tau) | \gamma \rangle \langle \gamma | \hat{\mathcal{H}}(t) | \alpha' \rangle} e^{-i\omega_{\beta'\gamma}\tau} d\tau = \int_0^t G_{\beta'\gamma\alpha'\gamma}(\tau) e^{-i\omega_{\beta'\gamma}\tau} d\tau = j_{\beta'\gamma\alpha'\gamma}(\omega_{\beta'\gamma}) \quad (6-188)$$

故得

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)^{(3)}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \sum_{\gamma} \delta_{\alpha\beta} j_{\beta'\gamma\alpha'\gamma}(\omega_{\beta'\gamma}) e^{i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t} \rho_{\beta\beta'}^*(0) \quad (6-189)$$

同理可得第四项为

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)^{(4)}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \sum_{\gamma} \delta_{\alpha'\beta'} j_{\alpha\gamma\beta\gamma}(\omega_{\gamma\beta}) e^{i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t} \rho_{\beta\beta'}^*(0) \quad (6-190)$$

合并这四项, 即得

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \{ j_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\alpha\beta}) + j_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\beta'\alpha'}) - \sum_{\gamma} \delta_{\alpha\beta} j_{\beta'\gamma\alpha'\gamma}(\omega_{\beta'\gamma}) - \sum_{\gamma} \delta_{\alpha'\beta'} j_{\alpha\gamma\beta\gamma}(\omega_{\gamma\beta}) \} \times \exp[i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t] \rho_{\beta\beta'}^*(0) \quad (6-191)$$

这还不是我们最终需要的结果，下面不准备作进一步的详细推导和说明，只简单指出四点：

(1) (6-191)式的右边 $\rho_{BB'}^*(0)$ 应换成 $\rho_{BB'}^*(t)$ 。

(2) (6-191)式中只有 $\omega_{\alpha\alpha'} = \omega_{BB'}$ 的项才是重要的，所以今后只取这样的项，为了表明这一点，我们在求和号上加上一撇，即

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)}{dt} = \sum'_{BB'} R_{\alpha\alpha'BB'} \rho_{BB'}^*(t) \quad (6-192)$$

(3) 根据(6-159)式，我们可去掉“*”号，经过运算，得

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho(t), \hat{\mathcal{H}}_0]_{\alpha\alpha'} + \sum'_{BB'} R_{\alpha\alpha'BB'} \rho_{BB'}(t) \quad (6-193)$$

(4) (6-193)式右边应当要再加一项“晶格哈密顿项”

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho(t), \hat{\mathcal{H}}_0]_{\alpha\alpha'} + \sum'_{BB'} R_{\alpha\alpha'BB'} \{ \rho_{BB'}(t) - \rho_{BB'}^0 \} \quad (6-194)$$

(6-194)式就是我们需要的最终结果，其中 $\rho_{BB'}^0$ 代表在晶格温度时的密度矩阵元，亦即是热平衡值。值得注意，(6-194)式和(6-16)，(6-149)，(6-153)式都很相似。

还应注意：在推导(6-194)式时，我们的哈密顿算符中还没有包括微波辐射场的作用，所以在计算线型时应包括进去，另一点是弛豫矩阵是复函数，因为谱密度函数 $j(\omega)$ 是复函数。

6-8 弛豫矩阵和 ESR 谱

现在我们要用上节的结果计算 ESR 线型，先要在哈密顿算符上加上一项 $\varepsilon(t)$

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\varepsilon}(t) + \hat{\mathcal{H}}'(t) \quad (6-195)$$

其中 $\hat{\varepsilon}(t)$ 是微波场引起的哈密顿算符。类似(6-166)和(6-167)式，我们有

$$\begin{aligned} \frac{d\rho^*(t)}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\rho^*(0), \hat{\varepsilon}^*(t)] + \frac{i}{\hbar} [\rho^*(0), \hat{\mathcal{H}}'^*(t)] \\ &+ \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t [[\rho^*(0), \hat{\varepsilon}^*(t')] \\ &+ \hat{\mathcal{H}}'^*(t')] , \hat{\varepsilon}^*(t) + \hat{\mathcal{H}}'^*(t)] dt' \end{aligned} \quad (6-196)$$

下一步我们要对方程(6-196)作系综平均,但这很不简单,因为有两类不同的含时项,由于微波场很弱,可忽略积分中 $\hat{\varepsilon}(t)$ 项的贡献,因为它是二级微小项,这一近似就相当于用一级微扰理论处理辐射场影响,此外上节已讲过在求系综平均时(6-196)式第二项为零,因此

$$\frac{d\rho^*(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho^*(0), \hat{\varepsilon}^*(t)] + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t [[\rho^*(0), \hat{\mathcal{H}}^*(t')], \hat{\mathcal{H}}^*(t)] dt' \quad (6-197)$$

和上节办法一样,即得到密度矩阵元系综平均值的运动方程

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho(t), \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\varepsilon}(t)]_{\alpha\alpha'} + \sum_{\beta\beta'}' R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \{\rho_{\beta\beta'}(t) - \rho_{\beta\beta'}^0\} \quad (6-198)$$

为了说明怎样用(6-198)式计算线型,举二能级体系作为例子说明之,

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = g\beta H_s \hat{S}_z, \quad S = \frac{1}{2} \quad (6-199a)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) &= g\beta H_1 (\hat{S}_x \cos \omega t + \hat{S}_y \sin \omega t) \\ &= \frac{1}{2} g\beta H_1 (\hat{S}_+ e^{-i\omega t} + \hat{S}_- e^{+i\omega t}) \end{aligned} \quad (6-199b)$$

其中 $H_1 \ll H_s$.

此刻我们还不明显地把 $\hat{\mathcal{H}}(t)$ 表达出来,并且也不把哈密顿算符变换到旋转坐标系,而是就在实验坐标系中进行计算,对于单个自旋,我们要计算的物理量是

$$M = g\beta \{\hat{S}_x \sin \omega t - \hat{S}_y \cos \omega t\} \quad (6-200)$$

对于单位体积中含有 N 个自旋的体系,即得线型函数

$$f(\omega) = Ng\beta \{\langle \hat{S}_x \rangle \sin \omega t - \langle \hat{S}_y \rangle \cos \omega t\} \quad (6-201)$$

亦即

$$f(\omega) = -\frac{iNg\beta}{2} \{\langle \hat{S}_+ \rangle \exp(-i\omega t) - \langle \hat{S}_- \rangle \exp(+i\omega t)\} \quad (6-202)$$

把相应于 $M_S = \pm \frac{1}{2}$ 的本征函数 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ 记作 $|1\rangle, |2\rangle$, 即 $|\alpha\rangle \equiv |1\rangle, |\beta\rangle \equiv |2\rangle$, 则

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_+ \rangle &= \text{Tr}(\rho \hat{S}_+) = \text{Tr} \left\{ \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \right\} = \rho_{21} \\ \langle \hat{S}_- \rangle &= \text{Tr}(\rho \hat{S}_-) = \rho_{12} \end{aligned} \quad (6-203)$$

将(6-199a), (6-199b)式代入(6-198), 即得

$$\frac{d\rho_{21}}{dt} = \frac{i}{2} \omega_1 e^{+i\omega t} (\rho_{22} - \rho_{11}) + i\omega_0 \rho_{21} + R_{2121} \rho_{21} \quad (6-204)$$

在推导时, 求和号中只取 $\omega_{\alpha\alpha'} = \omega_{\beta\beta'}$ 项, 因此 $R_{21\beta\beta'}$ 中只有 R_{2121} 项, 并且令 $\rho_{21}^0 = 0$, 这是因为密度矩阵的非对角线元素的热平衡值应当是零.

现在我们不能用求稳定解办法, 因为(6-204)式右边明显的包含时间 t . 但容易看出, 非对角线元素应随频率 ω 涨落的, 而且(6-204)解的形式应是

$$\rho_{21} = \sigma_{21} \exp(+i\omega t) \quad (6-205)$$

因为将(6-205)式代入(6-204)式后, 可以得到

$$\frac{d\sigma_{21}}{dt} = \frac{i}{2} \omega_1 (\rho_{22} - \rho_{11}) + i(\omega_0 - \omega) \sigma_{21} + R_{2121} \sigma_{21} \quad (6-206)$$

这个式子右边不明显地包含 t . 因此对于 σ_{21} 可求稳定解, 再代入(6-205)式, 即得 ρ_{21} . 这个求解办法是 Abragam 提出的.

对于弱的微波场和慢通过实验, 我们可以求(6-206)式的稳定解. 但在求稳定解时用近似 $\rho_{22} - \rho_{11} \approx \rho_{22}^0 - \rho_{11}^0$, 即用热平衡时差值代替真正的差值. 此外, 由于 R_{2121} 是复数, 可写成

$$R_{2121} = R_{2121}^{(r)} + iR_{2121}^{(i)} \quad (6-207)$$

这样, 稳定解即为

$$\rho_{21} = \frac{-\frac{i}{2} \omega_1 (\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0)}{R_{2121}^{(r)} + i(\omega_0 - \omega + R_{2121}^{(i)})} \exp(+i\omega t) \quad (6-208)$$

类此可得

$$\rho_{12} = \frac{\frac{i}{2} \omega_1 (\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0)}{R_{2121}^{(r)} - i(\omega_0 - \omega + R_{2121}^{(i)})} \exp(-i\omega t) \quad (6-209)$$

因此将(6-208), (6-209)代入(6-202)式, 即得

$$f(\omega) = \left(\frac{-Ng\beta\omega_1}{2} \right) (\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0) \frac{R_{2121}^{(i)}}{(R_{2121}^{(r)})^2 + (\omega_0 - \omega + R_{2121}^{(i)})^2} \quad (6-210)$$

这个结果十分清楚地表明了弛豫矩阵和未饱和线型的关系, 它是 Lorentz 线型, 其线宽正好是弛豫矩阵元 R_{2121} 的实数部分. 谱线的中心处并不在 Larmor 频率 ω_0 处而是稍稍位移了一些, 位移的量相当于 R_{2121} 的虚数部分, 但这个位移是非常小的, 最坏的情况也不过是和线宽同一数量级, 因此这个位移实际上是很难测得的.

下面我们写出弛豫矩阵 $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ 实数部分和虚数部分的明显表达式, 从(6-176)式可知

$$\begin{aligned} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{(r)} = & \frac{1}{2\hbar^2} \{ J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\alpha\beta}) + J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\beta'\alpha'}) \\ & - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} J_{\beta'\gamma\alpha'\gamma}(\omega_{\beta'\gamma}) - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} J_{\alpha\gamma\beta\gamma}(\omega_{\gamma\beta}) \} \end{aligned} \quad (6-211)$$

由于

$$J(\omega) = 2 \int_0^{\infty} G(\tau) \cos \omega\tau \, d\tau$$

它是 τ 的偶函数, 即 $J(\omega) = J(-\omega)$, 并且(6-174)式告诉我们, 只需要满足 $\omega_{\alpha\alpha'} = \omega_{\beta\beta'}$ 条件的那些项. 当此条件满足时, 有

$$\omega_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha'\beta'} = -\omega_{\beta'\alpha'}$$

故

$$\begin{aligned} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{(r)} = & \frac{1}{2\hbar^2} \{ 2J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\alpha\beta}) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} J_{\beta'\gamma\alpha'\gamma}(\omega_{\beta'\gamma}) \\ & - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} J_{\alpha\gamma\beta\gamma}(\omega_{\gamma\beta}) \} \end{aligned} \quad (6-212)$$

由于线宽只和实数部分有关, 所以这就是文献中常引用的关于线宽的结果. 关于弛豫矩阵元虚数部分

$$R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{(i)} = \frac{-1}{\hbar^2} \{k_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\alpha\beta}) + k_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\beta'\alpha}) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} k_{\beta'\gamma\alpha'\gamma}(\omega_{\beta'\alpha}) - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} k_{\alpha\gamma\beta\gamma}(\omega_{\gamma\beta})\}$$

因为

$$k(\omega) = \int_0^{\infty} G(\tau) \sin \omega\tau d\tau$$

它是 ω 的奇函数, 因此上式中前二项彼此抵消, 得

$$R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{(i)} = \frac{1}{\hbar^2} \{ \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} k_{\beta'\gamma\alpha'\gamma}(\omega_{\beta'\gamma}) + \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} k_{\alpha\gamma\beta\gamma}(\omega_{\gamma\beta}) \} \quad (6-213)$$

我们应比较一下(6-206)式和(6-149)式。(6-149)式是用唯象办法引入弛豫项的, 并且是从旋转坐标系中得来的。从(6-149)式的稳定解得到 Lorentz 线型的线型函数。同样在弛豫矩阵法中, 如果忽略弛豫矩阵的虚数部分也可得到 Lorentz 线型函数, 说明两者基本上是平行的。在许多应用中, 我们只要计算线宽。比较一下即知

$$R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}^{(r)} \equiv -\left(\frac{1}{T_2}\right)_{\alpha\alpha'} \quad (6-214)$$

讨论至此, 我们就知道, 求线宽的问题归根到底是求弛豫矩阵(6-212)式的问题。

上面所有结论是在二能级体系中得出的。我们自然会问, 如果存在许多能级, 会发生什么情况? 例如, 当有超精细分裂时就有许多能级。关于这个问题应分两种情况。

(1) 如果所有跃迁都是彼此分开的, 即没有“简并跃迁”, 那么情况和二能级体系没有什么差别, 每个跃迁相当于单个密度矩阵元 $\rho_{\alpha\alpha'}$, 由于没有简并的能级差, 所以在弛豫项中也只有 $\rho_{\alpha\alpha'}$, 波谱由一系列 Lorentz 线所组成, 线宽为 $R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}$, 频率为

$$(\omega_0)_{\alpha\alpha'} = \left(\frac{g\beta}{\hbar}\right) H_z + \sum_{I, I'} a_I (M_{II})_{\alpha\alpha'} \quad (6-215)$$

(2) 第二种情况就是有简并跃迁, 这就很复杂, 理论表明, 观察到的线是许多 Lorentz 线的叠加

$$f(\omega) = \omega_1 \Delta^0 \sum_{j=1}^n \frac{\lambda_j}{\lambda_j^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad (6-216)$$

这里线宽 λ_j 是弛豫矩阵的本征值, 一般说来, 对于不同的 j , λ_j 是不同的, 因此总的包络线型就不再是 Lorentz 线了. 可以证明, 对于 D 重简并跃迁, 它是 D^2 条 Lorentz 线的重叠, 这一结论是很重要的, 因为用唯象方法的简单理论是得不出这一结果的, 所以弛豫

矩阵法是目前处理弛豫问题的主要方法.

我们考虑有两个等性质子的自由基体系, 其超精细偶合作用可以用一级近似处理, 则没有弛豫项的哈密顿算符为

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & g\beta H_z \hat{S}_z + a \hat{S}_z \hat{I}_{z1} + c \hat{S}_z \hat{I}_{z2} \\ & + g\beta H_1 (\hat{S}_x \cos \omega t + \hat{S}_y \sin \omega t) \end{aligned} \quad (6-217)$$

在频率为 ω 的旋转坐标系中, 它变为

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}/\hbar = & (\omega_0 - \omega) \hat{S}_z + a \hat{S}_z \hat{I}_{z1} \\ & + a \hat{S}_z \hat{I}_{z2} + \omega_1 \hat{S}_x \end{aligned} \quad (6-218)$$

静态哈密顿算符的本征函数是简单乘积函数 $|M_S, M_{I1}, M_{I2}\rangle$, 其本征值为

$$\begin{aligned} E(M_S, M_{I1}, M_{I2}) \\ = g\beta H M_S + a M_S (M_{I1} + M_{I2}) \end{aligned} \quad (6-219)$$

图 6-2 对于具有两个等性质子自由基的能级和 ESR 跃迁的标号

其能级图示于图 6-2. 它为强度是 1:2:1 三线, 线的间隔为 a . 现在讨论二重简并跃迁 $2 \leftrightarrow 6$ 和 $3 \leftrightarrow 7$. 按照上面的讨论, 我们要计算 ρ_{26} 和 ρ_{37} . 由于线型是

$$f(\omega) = \mathcal{I}_m \{ \text{Tr}(\hat{S}_+ \rho) \} \quad (6-220)$$

对于 ρ_{26} , 微分方程是

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{26}}{dt} = & \frac{i}{2} \omega_1 (\rho_{22} - \rho_{66}) - i(\omega_0 - \omega) \rho_{26} + R_{2626} \rho_{26} \\ & + R_{2627} \rho_{27} + R_{2636} \rho_{36} + R_{2637} \rho_{37} \end{aligned} \quad (6-221)$$

同理，还有 ρ_{27} , ρ_{36} , ρ_{37} 的微分方程。由于它们是简并能级间跃迁，能级差都相同，所以它们是一组联立微分方程组。在非饱和时，它们的稳定态解是解下列线性联立代数方程组：

$$\begin{aligned} \left(\frac{i}{2}\right)\omega_1(\rho_{66}^0 - \rho_{22}^0) &= -i(\omega_0 - \omega)\rho_{26} + R_{2626}\rho_{26} \\ &\quad + R_{2627}\rho_{27} + R_{2636}\rho_{36} + R_{2637}\rho_{37} \\ \left(\frac{i}{2}\right)\omega_1(\rho_{77}^0 - \rho_{22}^0) &= -i(\omega_0 - \omega)\rho_{27} + R_{2726}\rho_{26} \\ &\quad + R_{2727}\rho_{27} + R_{2736}\rho_{36} + R_{2737}\rho_{37} \\ \left(\frac{i}{2}\right)\omega_1(\rho_{66}^0 - \rho_{33}^0) &= -i(\omega_0 - \omega)\rho_{36} + R_{3626}\rho_{26} \\ &\quad + R_{3627}\rho_{27} + R_{3636}\rho_{36} + R_{3637}\rho_{37} \\ \left(\frac{i}{2}\right)\omega_1(\rho_{77}^0 - \rho_{33}^0) &= -i(\omega_0 - \omega)\rho_{37} + R_{3726}\rho_{26} \\ &\quad + R_{3727}\rho_{27} + R_{3736}\rho_{36} + R_{3737}\rho_{37} \end{aligned} \quad (6-222)$$

所以，如果弛豫矩阵不是对角形矩阵，对每一个 $\Delta M_S = 1$, $\Delta M_I = 0$ 跃迁并不是简单的 Lorentz 函数。弛豫矩阵是否是对角形矩阵依赖于弛豫哈密顿算符的详细情况，在许多情况中，它是对角形的，但一般说来，它并非是对角形矩阵。

(6-222)式可以写成矩阵形式

$$\mathbf{R}\mathbf{r} - i(\omega_0 - \omega)\mathbf{r} = \frac{i}{2}\omega_1\Delta^0\mathbf{e} \quad (6-223)$$

式中 \mathbf{R} 是弛豫矩阵， \mathbf{r} 是列向量，在这个特殊情形中为 $(\rho_{26}, \rho_{27}, \rho_{36}, \rho_{37})$ ， Δ^0 是热平衡时粒子数差值， \mathbf{e} 是单位列向量，(6-223)式的解为

$$\mathbf{r} = \frac{i}{2}\omega_1\Delta^0 \sum_{j=1}^n \left(\frac{\tilde{\mathbf{x}}_j \mathbf{e}}{\lambda_j - i(\omega_0 - \omega)} \right) \mathbf{x}_j \quad (6-224)$$

式中 λ_j 是 \mathbf{R} 的第 j 个本征值，相应的本征函数为 \mathbf{x}_j ， $\tilde{\mathbf{x}}_j$ 是 \mathbf{x}_j 的转置向量，它是个行向量。在我们的特例中，求和是对四项求和，因为弛豫矩阵是四维的， \mathbf{r} 的每一组分是一些项的和

$$\rho_\nu = \left(\frac{i}{2}\right)\omega_1\Delta^0 \sum_{j=1}^n \left(\frac{\sum_\nu (\tilde{\mathbf{x}}_{j\nu} \mathbf{e}_\nu)}{\lambda_j - i(\omega_0 - \omega)} \right) \mathbf{x}_{j\nu} \quad (6-225)$$

要得到线型，我们需要某些 ρ_{ν} 的虚数部分，如我们的特例中需要 ρ_{26} 和 ρ_{37} 的虚数部分，这很容易，只要把求和中每一项的虚数部分加起来就是了。故线型函数为

$$f(\omega) \sim \omega_1 \Delta^0 \sum_{j=1}^n \frac{\lambda_j}{\lambda_j^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad (6-216)$$

这就说明了观察到的线型是一些 Lorentz 线的叠加。

6-9 线型函数的一般表达式

上面我们介绍了密度矩阵和弛豫矩阵方法。这些方法在讨论自由基的化学交换或其它动态过程时都是很有用的，但是我们还忽略了某些更基本的工作，这就是说还可以从理论上给与线型函数一个更普遍更一般的公式，这是 Kubo, Tomita^[152] 和 Abragam^[153] 分别得出的。懂得这个理论可以对上述方法的本质理解得更深刻一些，而且这个方法也已有广泛的应用。所以有必要说明此方法的主要原理。

首先和其它方法不同，我们不处理单个自旋体系，而是直接处理整个自旋系综，设法计算复数磁化率的虚数部分 χ'' 。因为 χ'' 直接联系到样品从辐射场吸收的微波功率。

设体系(即整个自旋系综)在无辐射场时的哈密顿算符为 \mathcal{H} ，在 x 方向有线偏振微波场，样品体积为 V ，磁化强度的 x 分量为 M_x 。现在磁化强度就是单位体积中的磁矩，则总的哈密顿算符为

$$\mathcal{H}_H = \mathcal{H} + 2H_1 V M_x \cos \omega t \quad (6-226)$$

密度矩阵的运动方程是

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}] + \frac{i}{\hbar} [\rho, 2H_1 V M_x \cos \omega t] \quad (6-227)$$

我们作表象变换，把它变换到“相互作用表象”后再进行积分，令

$$\rho^* = \exp\left(i \frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \rho \exp\left(-i \frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \quad (6-228)$$

将(6-228)式两边左乘 $\exp\left(-i \frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right)$ ，右乘 $\exp\left(+i \frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right)$ ，得

$$\rho = \exp\left(-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right)\rho^* \exp\left(+i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \quad (6-229)$$

两边对 t 微商, 即得

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\rho, \mathcal{H}] + e^{-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}} \frac{d\rho^*}{dt} e^{i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}} \quad (6-230)$$

比较(6-230)和(6-227)式, 即知

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)2H_1V \{e^{i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}}[\rho, M_x]e^{-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}}\} \cos \omega t \quad (6-231)$$

注意到

$$\begin{aligned} e^{i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}}[\rho, M_x]e^{-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}} &\equiv (e^{i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}}\rho e^{-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}})(e^{i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}}M_x e^{-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}}) \\ &\quad - (e^{i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}}M_x e^{-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}})(e^{i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}}\rho e^{-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}}) \\ &\equiv [\rho^*, e^{i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}}M_x e^{-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}}] \end{aligned} \quad (6-232)$$

因此

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \frac{i}{\hbar}2H_1V[\rho^*, e^{i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}}M_x e^{-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}}] \cos \omega t \quad (6-233)$$

设 $t = -\infty$ 时加入辐射场, 而 $t = -\infty$ 时样品处在热平衡状态, 因此

$$\rho^*(-\infty) = \rho(-\infty) = \rho_0 \quad (6-234)$$

则积分后得

$$\rho^*(t) = \rho^*(-\infty) + \frac{2iH_1V}{\hbar} \int_{-\infty}^t [\rho^*(t'), e^{i\frac{\mathcal{H}t'}{\hbar}}M_x e^{-i\frac{\mathcal{H}t'}{\hbar}}] \cos \omega t' dt' \quad (6-235)$$

这里积分号中的 t 上加一撇是为了把它和积分上限的 t 区别开. 到此为止我们还没有用到近似, 下面作一级近似, 即把(6-235)式中被积函数中的 $\rho^*(t')$ 换成 $\rho^*(-\infty) = \rho_0$, 因此(6-235)式变成

$$\rho^*(t) = \rho_0 + \frac{2iH_1V}{\hbar} \int_0^\infty [\rho_0, e^{i\frac{\mathcal{H}t'}{\hbar}}M_x e^{-i\frac{\mathcal{H}t'}{\hbar}}] \cos \omega t' dt' \quad (6-236)$$

现在我们把表象变回到原来的表象, 即

$$\begin{aligned}\rho(t) &= e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} \rho^*(t) e^{+i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} \\ &= \rho_0 + \frac{2iH_1V}{\hbar} \int_{-\infty}^t [\rho_0, e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}(t-t')} M_x e^{+i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}(t-t')}] \cos \omega t' dt' \end{aligned} \quad (6-237)$$

作变数变换, 令

$$\tau \equiv t - t' \quad (6-238)$$

这就得到 $\rho(t)$ 的一级近似解

$$\rho(t) = \rho_0 + \frac{2iH_1V}{\hbar} \int_0^\infty [\rho_0, e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}\tau} M_x e^{+i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}\tau}] \cos \omega(t-\tau) d\tau \quad (6-239)$$

根据密度矩阵性质, 我们知道, 在 t 时的磁化强度 x 分量应是

$$\langle M_x \rangle = \text{Tr} \{ \rho(t) M_x \} \quad (6-240)$$

所以

$$\langle M_x \rangle = \frac{2iH_1V}{\hbar} \text{Tr} \left\{ \int_0^\infty [\rho_0, e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}\tau} M_x e^{+i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}\tau}] M_x \cos \omega(t-\tau) d\tau \right\} \quad (6-241)$$

注意: 我们假定样品在热平衡时没有磁化强度的 x 分量。

由于

$$\left. \begin{aligned} \langle M_x \rangle &= 2H_1\chi' \cos \omega t + 2H_1\chi'' \sin \omega t \\ \cos \omega(t-\tau) &= \cos \omega t \cos \omega\tau + \sin \omega t \sin \omega\tau \end{aligned} \right\} \quad (6-242)$$

因此, 比较(6-241)和(6-242)式, 即得

$$\chi''(\omega) = \frac{iV}{\hbar} \int_0^\infty \text{Tr} \{ [\rho_0, e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}\tau} M_x e^{+i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}\tau}] M_x \} \sin \omega\tau d\tau \quad (6-243)$$

(6-243)式就是线型函数的一级近似表达式。

假定温度足够高, 可以把热平衡时的密度矩阵算符进行展开, 热平衡时密度矩阵算符一般公式为

$$\rho_0 = \frac{\exp(-\hat{\mathcal{H}}/kT)}{\text{Tr} \{ \exp(-\hat{\mathcal{H}}/kT) \}} \quad (6-244)$$

当温度足够高时

$$\rho_0 \simeq \frac{\hat{\epsilon} - \hat{\mathcal{H}}/kT}{\text{Tr}(\hat{\epsilon})} \quad (6-245)$$

这里 $\hat{\varepsilon}$ 是个单位算符, 由于 $\hat{\varepsilon}$ 和任何算符都是可对易的, 因此

$$\chi''(\omega) = \frac{iV}{\hbar kT} \frac{(-1)}{\text{Tr}(\varepsilon)} \int_0^\infty \text{Tr}\{[\hat{\mathcal{H}}, e^{-i\frac{\hat{\mathcal{H}}\tau}{\hbar}} M_x e^{i\frac{\hat{\mathcal{H}}\tau}{\hbar}}] M_x\} \sin \omega\tau d\tau \quad (6-246)$$

我们可计算

$$\text{Tr}\left\{\left[\hat{\mathcal{H}}, \exp\left(-i\frac{\hat{\mathcal{H}}\tau}{\hbar}\right) M_x \exp\left(+i\frac{\hat{\mathcal{H}}\tau}{\hbar}\right)\right] M_x\right\}$$

如下:

$$\begin{aligned} & \text{Tr}\{\hat{\mathcal{H}} e^{-i\frac{\hat{\mathcal{H}}\tau}{\hbar}} M_x e^{+i\frac{\hat{\mathcal{H}}\tau}{\hbar}} M_x - e^{-i\frac{\hat{\mathcal{H}}\tau}{\hbar}} M_x e^{+i\frac{\hat{\mathcal{H}}\tau}{\hbar}} \hat{\mathcal{H}} M_x\} \\ &= \sum_{klmnp} \dots \sum \{\hat{\mathcal{H}}_{kl} e^{-iE_l\tau/\hbar} \delta_{lm}(M_x)_{mn} e^{iE_n\tau/\hbar} \delta_{np}(M_x)_{pk} \\ & \quad - e^{-iE_k\tau/\hbar} \delta_{kl}(M_x)_{lm} e^{iE_m\tau/\hbar} \delta_{mn} \hat{\mathcal{H}}_{np}(M_x)_{pk}\} \end{aligned}$$

我们采用一个特殊表象, 使 $\hat{\mathcal{H}}$ 成为对角化的表象, 即

$$\hat{\mathcal{H}}_{kl} = \hat{\mathcal{H}}_{kk} \delta_{kl}, \quad \hat{\mathcal{H}}_{np} = \hat{\mathcal{H}}_{nn} \delta_{np},$$

于是

$$\begin{aligned} \text{Tr}\{[\hat{\mathcal{H}}, e^{-i\frac{\hat{\mathcal{H}}\tau}{\hbar}} M_x e^{+i\frac{\hat{\mathcal{H}}\tau}{\hbar}}] M_x\} &= \sum_{k,n} E_k e^{-i(E_k - E_n)\tau/\hbar} (M_x)_{kn} (M_x)_{nk} \\ & - \sum_{k,m} E_m e^{-i(E_k - E_m)\tau/\hbar} (M_x)_{km} (M_x)_{mk} \end{aligned}$$

由于求和指标是哑指标, 可以换符号. 所以最后得

$$\begin{aligned} \chi''(\omega) &= \frac{iV}{\hbar kT} \frac{(-1)}{\text{Tr}(\varepsilon)} \int_0^\infty \sum_{n,n'} \exp\left\{-i(E_n - E_{n'}) \frac{\tau}{\hbar}\right\} (E_n - E_{n'}) \\ & \quad \times \langle n | M_x | n' \rangle \langle n' | M_x | n \rangle \sin \omega\tau d\tau \end{aligned} \quad (6-247)$$

现在可以进行分部积分, 得

$$\begin{aligned} \chi''(\omega) &= \frac{V\omega}{kT} \frac{1}{\text{Tr}(\varepsilon)} \int_0^\infty \sum_{n,n'} \exp\left\{-i(E_n - E_{n'}) \frac{\tau}{\hbar}\right\} \\ & \quad \times \langle n | M_x | n' \rangle \langle n' | M_x | n \rangle \cos \omega\tau d\tau \end{aligned} \quad (6-248)$$

我们定义

$$M_x(\tau) \equiv \exp\left(i\frac{\hat{\mathcal{H}}\tau}{\hbar}\right) M_x \exp\left(i\frac{\hat{\mathcal{H}}\tau}{\hbar}\right) \quad (6-249)$$

则

$$\chi''(\omega) = \frac{V\omega}{kT} \frac{1}{\text{Tr}(\varepsilon)} \int_0^\infty \text{Tr}\{M_x(\tau) M_x\} \cos \omega\tau d\tau \quad (6-250)$$

(6-250)式就是线型的一般表达式, 令

$$\text{Tr}\{M_x(\tau) M_x\} = G(\tau) \quad (6-251)$$

$G(\tau)$ 称为弛豫函数, 或自相关函数, 因此, (6-250)式变成

$$\chi''(\omega) = \frac{V\omega}{kT} \frac{1}{\text{Tr}(\varepsilon)} \int_0^\infty G(\tau) \cos \omega\tau d\tau \quad (6-252)$$

(6-252)式明显地告诉我们, 线型函数实际上是弛豫函数的 Fourier 变换. 应当注意: (6-252)式是很一般的公式, 因为这里并未牵涉到 $\hat{\mathcal{H}}$ 的具体形式, 因此无论是那种线型理论都可以 (6-252)式作为出发点. 问题归结到计算弛豫函数 $G(\tau)$. 当相关时间短时, 可以用 Redfield 理论计算它, 我们现在就说明一下它的使用法.

首先应注意, 磁化强度算符 $M_x(t)$ 应服从 Heisenberg 运动方程

$$\frac{d\{M_x(t)\}_{\alpha\alpha'}}{dt} = \left(\frac{i}{\hbar}\right) [\hat{\mathcal{H}}, M_x(t)]_{\alpha\alpha'} \quad (6-253)$$

这里 $\hat{\mathcal{H}}$ 是总的哈密顿算符, 令

$$M_x(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_0 t\right) M_x^*(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_0 t\right) \quad (6-254)$$

故

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}_0, M_x] + e^{\frac{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}{\hbar}} \frac{dM_x^*(t)}{dt} e^{-\frac{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}{\hbar}} \quad (6-255)$$

另一方面

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}(t), M_x(t)] \quad (6-256)$$

因此

$$\begin{aligned} \frac{dM_x^*(t)}{dt} &= e^{-\frac{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}{\hbar}} \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}(t), M_x(t)] e^{\frac{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}{\hbar}} \\ &= \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}^*(t), M_x^*(t)] \end{aligned} \quad (6-257)$$

此式和我们讲弛豫矩阵时的 (6-162) 式是完全相同的, 两者只差一个负号, 因为

$$\frac{d\rho^*(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho^*(t), \hat{\mathcal{H}}^*(t)] = -\frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}^*(t), \rho^*(t)]$$

因此若弛豫矩阵的讨论成立时, $M_x^*(t)$ 也应满足下式:

$$\frac{d\{M_x^*(t)\}_{\alpha\alpha'}}{dt} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \{M_x^*(t)\}_{\beta\beta'} \quad (6-258)$$

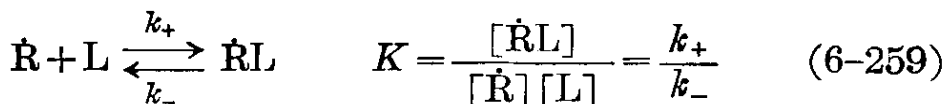
因此, 计算线型函数首先牵涉到的是计算弛豫矩阵, 然后解方程(6-258), 解出 $M_x(t)$ 后就可从 $\text{Tr}\{M_x(\tau)M_x\} = G(\tau)$ 得到弛豫函数 $G(\tau)$. 最后从它的 Fourier 变换得到线型函数.

6-10 化学交换现象

在前九节, 概要的介绍了处理弛豫和线型的几种理论方法, 下面几节将讨论它的一些重要应用. 对于化学工作者来说最感兴趣的是化学交换现象, 这节将介绍各种化学交换现象及其定性解释, 目的是让读者对化学交换有些感性的认识, 从而能更好理解以下各节的内容, 我们分几个小标题讨论之.

1. 什么是化学交换?

先说明一下, 什么是化学交换, 以及为什么化学交换现象会引起线宽的变化? 设有一个自由基 \dot{R} 和一逆磁物质 L 发生下列缔合反应



这里 k_+ , k_- 是反应速率常数, K 是平衡常数, $[\dot{R}]$, $[L]$, $[\dot{R}L]$ 是 \dot{R} , L 和 $\dot{R}L$ 的浓度. 我们知道, 由于有向前反应, \dot{R} 有一个平均寿命 τ_R , 同样由于有向后反应, $\dot{R}L$ 也有平均寿命 τ_{RL} , 假设交换是在一瞬间内完成的, 那么

$$\tau_R = \frac{1}{k_+[L]} \quad \tau_{RL} = \frac{1}{k_-} \quad (6-260)$$

现在假设顺磁物 \dot{R} 和 $\dot{R}L$ 具有两个不同的 g 值, g_R 和 g_{RL} , 并且为简单起见先设它们都没有超精细结构. 那么, 当交换很慢时, ESR 应是两条谱线, 它们的位置在 g_R 和 g_{RL} , 线宽是各自的自然线宽 $(T_2^0)_R^{-1}$ 和 $(T_2^0)_{RL}^{-1}$, 并且谱线的积分强度正比于 $[\dot{R}]$ 和 $[\dot{R}L]$. 但当交换速率增加后, \dot{R} 和 $\dot{R}L$ 的平均寿命变短, 按照测不准关系

式, 谱线就应变宽, 测不准关系式告诉我们

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar, \quad \text{故} \quad \Delta \omega \cdot \Delta t \sim 1 \quad (5-261)$$

所以, 谱线 \dot{R} 和 \dot{RL} 的增宽部分应为

$$(\Delta \omega_R) = \tau_R^{-1} \quad (\Delta \omega_{RL}) = \tau_{RL}^{-1} \quad (6-262)$$

加上自然宽度后, 即得交换变宽后的 Lorentz 线宽为

$$(1/T_2)_\alpha = (1/T_2^0)_\alpha + (1/\tau_\alpha) \quad \alpha = \dot{R}, \dot{RL} \quad (6-263)$$

上面讨论的是很慢的情况, 现在走向另一极端, 即交换是非常快速的情况, 我们看到的是一条尖锐的平均谱, 其 g 值为 g_R 和 g_{RL} 的权平均值, 即

$$\langle g \rangle = x_R g_R + x_{RL} g_{RL} \quad (6-264)$$

其中

$$x_R = \frac{[\dot{R}]}{[\dot{R}] + [\dot{RL}]} \quad x_{RL} = \frac{[\dot{RL}]}{[\dot{R}] + [\dot{RL}]} \quad (6-265)$$

其线宽为

$$\langle (1/T_2^0) \rangle = x_R (1/T_2^0)_R + x_{RL} (1/T_2^0)_{RL} \quad (6-266)$$

(6-264), (6-266) 是交换非常快速的极端情况, 如果交换稍慢一些, 但仍是快速交换范畴, 得到的是一条较宽的线, g 值仍为 $\langle g \rangle$, 线宽为

$$(1/T_2) = \langle (1/T_2^0) \rangle + (1/T_2)_{\text{交换}} \quad (6-267)$$

$(1/T_2)_{\text{交换}}$ 代表由于交换变慢引起的额外增宽, 以后将证明

$$(1/T_2)_{\text{交换}} \sim (\Delta \omega)^2 \tau \quad (6-268)$$

式中

$$\Delta \omega \equiv \omega_R - \omega_{RL} = \frac{\beta H}{\hbar} (g_R - g_{RL}) \quad (6-269)$$

τ 称为“还原寿命”, 其定义为

$$\tau = \frac{\tau_R \tau_{RL}}{\tau_R + \tau_{RL}} \quad (6-270)$$

显然, 只有当交换非常快速时 ($\tau \approx 0$), $(1/T_2)_{\text{交换}}$ 才能等于零, 上述是两种极端情况, 对于中介过程如图 6-3 所示, 图中 (a), (b) 是慢交换情形, (c) 为中介情形, (d), (e) 为快交换情形, Γ 代表半高半宽, τ 的单位是高斯. 所以, 从下式出发

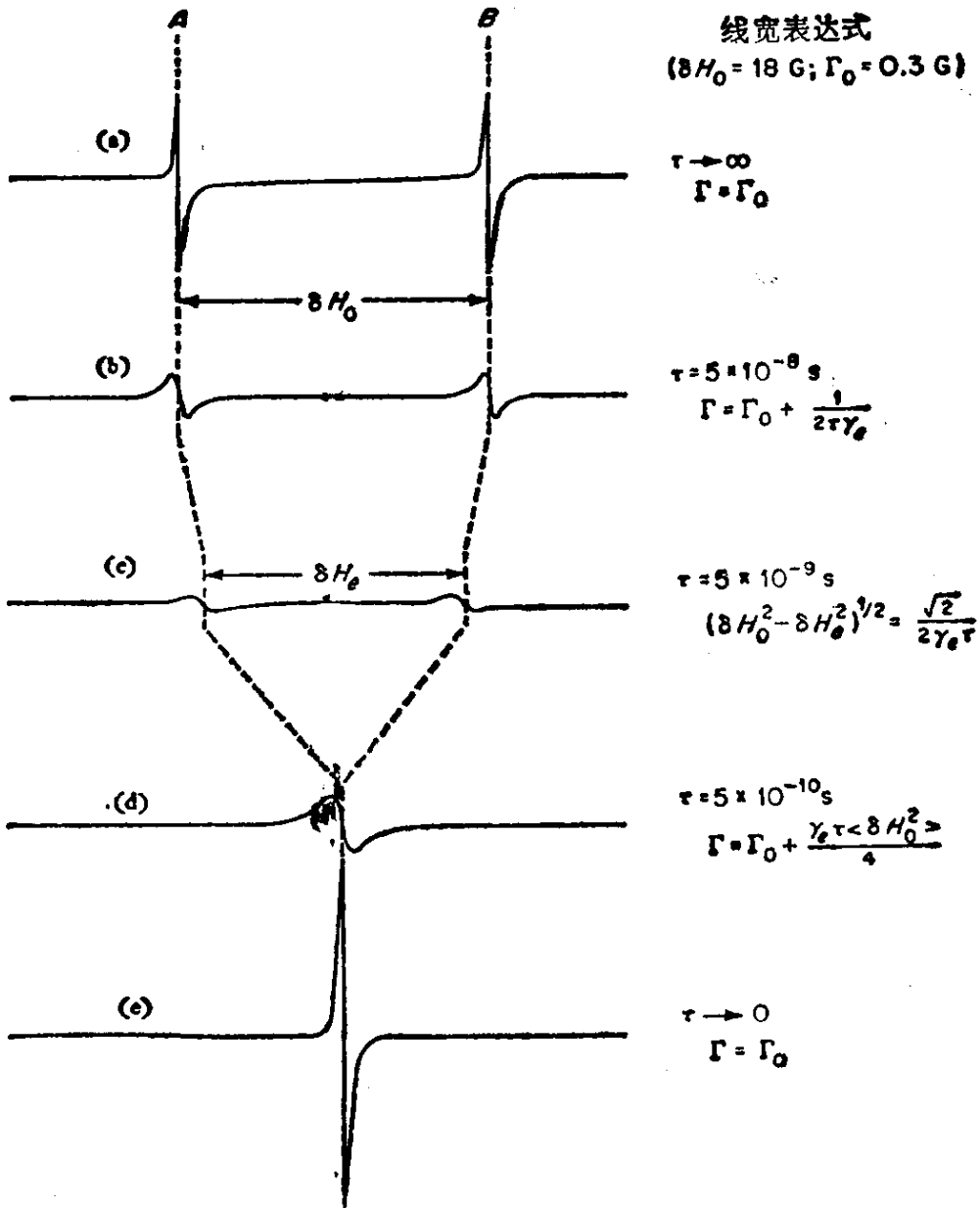


图 6-3 $A \rightleftharpoons B$ 交换时交换速率对一次微分谱的影响(这是理论计算谱)

$$(T_2)^{-1} = (T_2^0)^{-1} + \tau^{-1}$$

两边乘 $\frac{1}{2}$, 即得

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{1}{2\tau}$$

现在 τ 是角频率单位, 为了换成高斯单位, 根据 $\omega = \gamma_e H$, 即得

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{1}{2\gamma_e\tau}$$

所以, 从图 6-3 可知, 交换会导致谱线的增宽。由于线型通常是

Lorentz 线型, 它的强度为 $\mathcal{I} \propto Y'_{\text{最大}} (\Delta H_{pp})^2$, 所以 ΔH_{pp} 的微小改变就会导致微分线线幅 $Y'_{\text{最大}}$ 的明显改变, 反过来从线幅的变化就能灵敏的得到谱线增宽程度, 从而得到 τ_R , τ_{RL} . 这样可以用 ESR 研究反应动力学.

不过, 我们应估计一下 ESR 所能研究的反应, τ 值应在什么范围? 我们知道, 溶液自由基的标准基本线宽约为 10^6 秒^{-1} , 因此它应小于 10^{-5} 秒, 另一方面 τ 总要比一个 Larmor 进动周期长一些, 所以 τ 的范围在 10^{-5} — 10^{-9} 秒之间, 这是属于快速化学反应的范畴. 所以 ESR 是快速化学反应研究的有力工具之一.

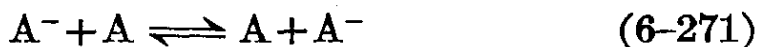
2. 电子转移

从上节的内容看, 也许有人会想: 既然 \dot{R} 和 \dot{RL} 是化学上不同的, 那么我们是否也可用其它方法如光谱来研究它的反应速率和平衡常数呢? 我们说事情并非如此, 因为的确有一类反应, 除 ESR 外其它方法是很难研究的, 电子转移就是一例.

用碱金属还原萘后可得萘负离子基. 如果溶液中还有未被还原的过量的萘分子, 则萘分子和萘负离子基之间就会发生电子转移.



这类反应很多, 我们可概括成下式:



电子转移的结果就会引起谱线的增宽. 而且如果 A 有超精细结构, 则对于不同的超精细线来说, 它们的增宽程度是不同的. 外侧线增宽多一些, 中央线增宽少一些. 例如对苯半醌有 4 个质子, 它的 ESR 谱是强度为 1:4:6:4:1 的五线, 相当于 $\sum_i M_{iH} = 2, 1, 0, -1, -2$. 它们的增宽是

$$\frac{15}{16} \tau, \frac{12}{16} \tau, \frac{10}{16} \tau, \frac{12}{16} \tau, \frac{15}{16} \tau \quad (6-272)$$

其中

$$\tau = \{k_e [A]\}^{-1}$$

现在我们对(6-272)式作定性的解释。

先作一假定,当交换发生时,电子自旋状态没有改变,即若交换前它是 α_e 态,交换后仍是 α_e 态. 交换前是 β_e 态,交换后也仍是 β_e 态. 在有磁性核时,还假设,在交换发生时,核自旋状态也不发生变化. 亦即交换前后核自旋状态也不变,这一假定用一句术语表述叫做:“谱线增宽是久期增宽过程”. 显然“久期增宽”假设是否正确只能用实践来检验,实践是检验真理的唯一标准。

在这假设前提下,对于交换前

$$\omega_\alpha = \frac{\beta H}{\hbar} g_\alpha + \frac{1}{2\hbar} \sum_{\text{核}i} a_{i\alpha} M_{i\alpha}$$

对于对苯半醌

$$\omega = \omega_0 + Ma$$

式中 M 为 2, 1, 0, -1, -2. 相应的本征函数见下表.

$M=2$ $\alpha\alpha\alpha\alpha$	$M=0$ $\alpha\alpha\beta\beta$ $\alpha\beta\alpha\beta$	$M=-1$ $\beta\beta\beta\alpha$ $\beta\beta\alpha\beta$
$M=1$ $\alpha\alpha\alpha\beta$ $\alpha\alpha\beta\alpha$ $\alpha\beta\alpha\alpha$ $\beta\alpha\alpha\alpha$	$\beta\alpha\alpha\beta$ $\alpha\beta\beta\alpha$ $\beta\alpha\beta\alpha$ $\beta\beta\alpha\alpha$	$\beta\alpha\beta\beta$ $\alpha\beta\beta\beta$
		$M=-2$ $\beta\beta\beta\beta$

当交换发生时,如果原来交换前电子是和 $\alpha\alpha\alpha\alpha$ 核状态相联系的,交换后电子就可和上述16种核状态的任一种相联系,其中只有和 $\alpha\alpha\alpha\alpha$ 相联系的不改变共振线位置 $\omega = \omega_0 + 2a$, 因此不导致谱线增宽,其它15种情况都要引起增宽,相对增宽应为 $\frac{15}{16} \tau$. 同理,对于 $M=1$, 交换后它有 12 种跳法使它不再联系到 $M=1$ 状态而导出谱线增宽,相对增宽应为 $\frac{12}{16} \tau$. 对于 $M=0$, 它有 10 种跳法使交换后不再联系到 $M=0$ 状态,相对增宽应为 $\frac{10}{16} \tau$. 这里由于反应是二级的 (A^- 和 A 的反应), 故 $\tau = \{k_e[A]\}^{-1}$.

(6-272)式可写成下一简洁式子:

$$g_i = \left(\frac{\sum \mathcal{J} - \mathcal{J}_i}{\sum \mathcal{J}} \right) \tau \quad (6-273)$$

式中 $\sum \mathcal{J}_i$ 是所有超精细线的总强度. \mathcal{J}_i 是第 i 条 ($M = M_i$) 超精细线的强度.

利用(6-273)式我们可得羰负离子基的 25 条超精细线的相对增宽. Zandstra 和 Weissman 实验证明^[154]: 理论和实验是很符合的(表 6-1).

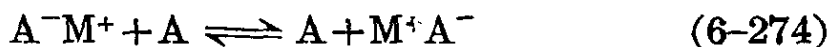
表 6-1 羰负离子基超精细线的相对增宽

\mathcal{J}_i	$g_i = \left(\frac{256 - \mathcal{J}_i}{256} \right) \tau$	$\frac{g_{36}}{g_i}$ 计算值	Zandstra 和 Weissman 实验值
36	$\frac{220}{256} \tau$	1	1.000
24	$\frac{232}{256} \tau$	$\frac{220}{232} = 0.948$	0.947 ± 0.016
16	$\frac{240}{256} \tau$	$\frac{220}{240} = 0.917$	0.905 ± 0.026
6	$\frac{250}{256} \tau$	$\frac{220}{250} = 0.880$	0.883 ± 0.045

这一事实表明上述的“久期假定”是合理的. 这一点很重要, 因为它可使理论大为简化.

在快速交换时, 由于电子可以在很短时间内“拜访”所有可能的核自旋状态. 因此超精细分裂就完全被平均掉变成一条谱线. 但即使这样, 我们仍能从它的线宽决定反应速度. 值得一提的是, 电子转移有两个有趣的现象.

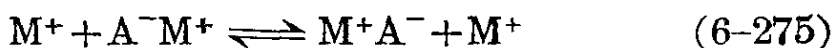
第一种称为“原子转移”. 例如用碱金属还原芳烃得到的芳烃负离子基, 碱金属阳离子 M^+ 和芳烃负离子基 A^- 形成离子对 M^+A^- . 若 M 是磁性核, 它往往还出现 M 的超精细线, 当在 M^+A^- 溶液中加入高浓度的中性 A 分子后, M^+A^- 和 A 之间就发生交换现象



实验证明: 快速交换的结果并不导致一条单线, 而是 M^+ 的四重线 (M 为 ^{23}Na). 产生这现象的原因是, 电子和 M 在一起的平均寿命较长. 而电子在每一 A^- 的平均寿命很短, 似乎阳离子 M^+ 是和电子一起转移的, 所以我们形象化地称这过程为“原子转移”. 一个

明显例子是，二苯酮⁻钠⁺离子对在 1, 2-二甲氧基乙烷溶剂中，它在 28 高斯范围内有 80 多条超精细线，其中 ²³Na 的超精细偶合常数 a 为 1 高斯。当加入过量的二苯酮后，它变成四条线而不是单线^[155]。研究表明，电子和钠在一起的平均寿命大于 3×10^{-7} 秒，而电子和每一酮基分子的平均寿命小于 10^{-8} 秒。

第二类我们称为阳离子交换，即若离子对溶液中增加阳离子浓度，则产生阳离子交换现象。



在快速交换时， M^+ 的超精细结构被平均掉，而 A^- 的超精细线仍能被保存下来^[156]。

3. 由含时超精细分裂常数引起的线宽变化

这是一大类十分重要的化学交换现象。下面各节所讲的交换现象都属这类。例如顺-反异构化变换、阻碍旋转、环倒转运动、质子交换，等等。

先看一个磁性核的情况，设自由基可存在两种形式 A 和 B。且



当为形式 A 时，电子和核的超精细相互作用常数是 a_1 ，当是形式 B 时为 a_2 图 6-4 就表示超精细分裂和交换速率的关系，这是个假设的图，阐明它的原理，图中设 $a_1 = 10$ 高斯， $a_2 = 1$ 高斯， $p_A = 0.75$ ， $p_B = 0.25$ ， $I = \frac{3}{2}$ 。图 6-4(a) 是交换非常慢的情况出现八条线，

$\mathcal{I}_A = 3\mathcal{I}_B$ 。图 6-4(b) 是交换非常快的情况，它变成四条等强度线

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= p_A a_1 + p_B a_2 = 0.75 \times 10 + 0.25 \times 1 \\ &= 7.75 \text{ 高斯} \end{aligned}$$

由图可知，由于 $M_I = \pm \frac{1}{2}$ 线的位移较小，所以快速交换后仍能保持较尖锐的谱线，而 $M_I = \pm \frac{3}{2}$ 线的位移较大，所以快速交换后，线宽较宽。下节将证明，由交换引起的谱线增宽应为

$$(1/T_2)_{\text{交换}} = p_A p_B (\omega_A - \omega_B)^2 \tau \quad (6-276)$$

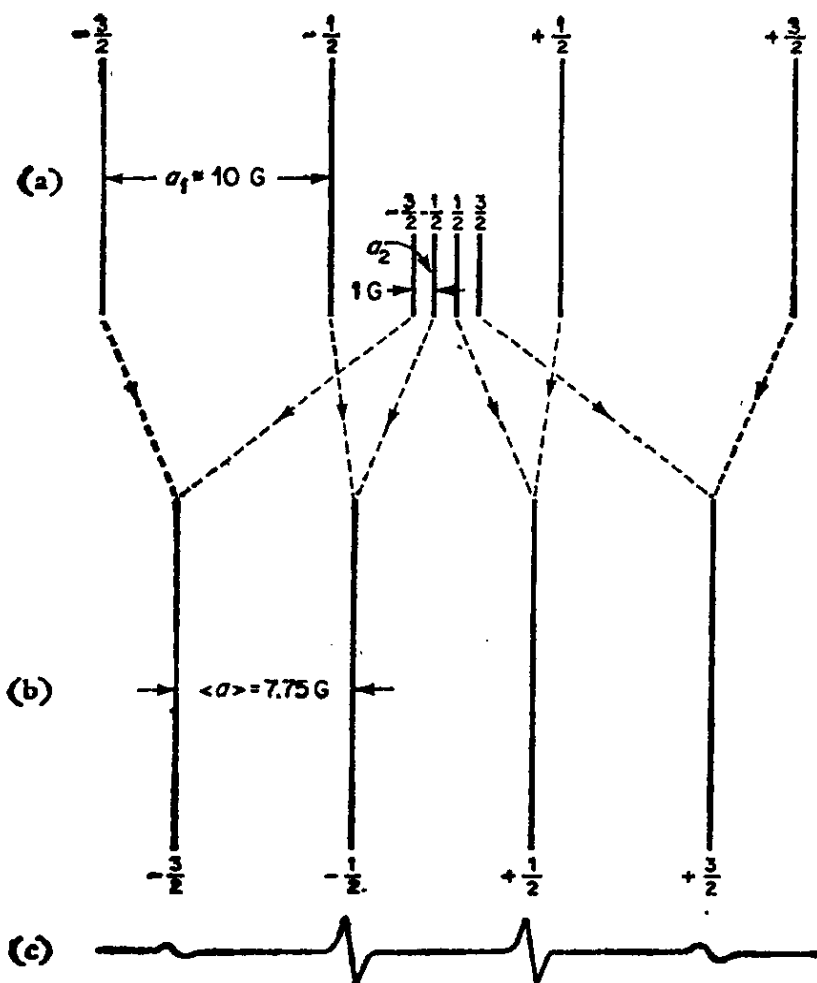


图 6-4 超精细分裂和交换速率的关系

(a) 非常慢时 (b) 非常快时 (c) 非常快交换时的一次微分线
(应当注意: 线宽和 M^2 有关, $|M|$ 愈大线宽愈宽)

其中

$$\tau = \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B}$$

由于

$$\omega_A = \omega_0 + M a_1 \quad \omega_B = \omega_0 + M a_2$$

所以

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{交换}} = p_A p_B (a_1 - a_2)^2 M^2 \tau \quad (6-277)$$

这就表明: 由交换引起的增宽并不是相等的, 它与 M^2 成正比, M 愈大增宽愈厉害, 所以外侧两线较宽, 图 6-5 是个实例^[157]。

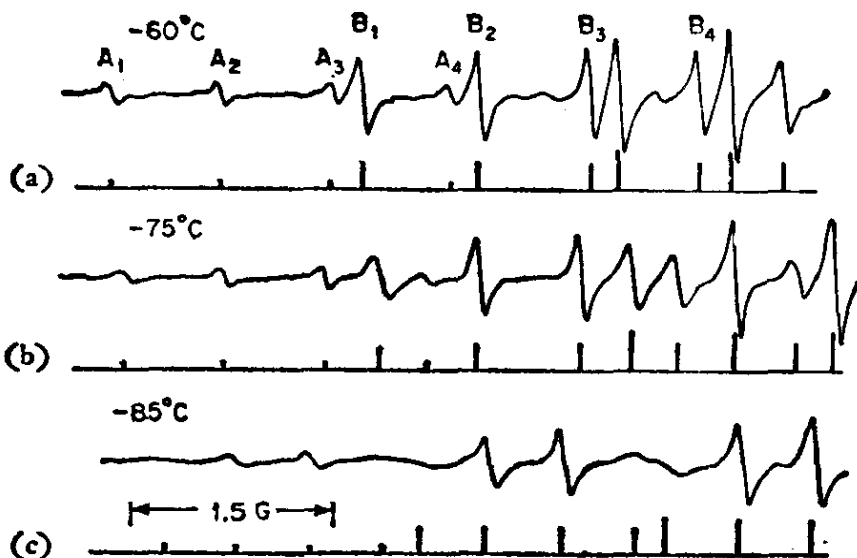


图 6-5 $\text{Na}^+(\text{萘})^-$ 低场部分的一次微分谱

这是萘⁻钠⁺离子对的 ESR. 溶剂是 25%、四氢呋喃和 75% 二乙基乙醚, 这里 ^{23}Na ($I = \frac{3}{2}$) 的四条超精细线很明显. 在 -60°C 时, 四线是等强度的, 但当温度降低后, 由于交换变慢. 可以看出: $M_I = 3/2$ 线明显地比 $M_I = \frac{1}{2}$ 线宽得多.

下面介绍多个核的情况, 这又要分成两种情况. 为此先引进一个名词叫“完全等性核”. 假设有顺式-1, 2-二氯代乙烯负离子基和 Na^+ 阳离子形成“离子对”. 那它就有两种可能出现的情况. 一种如图 6-6(a). 另一种如图 6-6(b). 在图 6-6(a) 中由于 Na^+ 离子处在二氯代乙烯分子的对称轴位置上. 因此这两个质子在任何时候都保持等性偶合. 我们称它为“完全等性核”. 而在图 6-6(b) 中当 Na^+ 从一侧接近时, 这两个质子的偶合常数就不相同, 所以虽则时间平均效果是等性的, 但瞬态情况并不等性. 我们就称这两个质子是等性的但不是“完全等性”的.

对于一组完全等性核. 由于它在任何时候都保持等性, 即 $a_i(t) = a$. 因此

$$\omega_A = \omega_0 + \sum_i a_i(t) M_i = \omega_0 + a \sum_i M_i = \omega_0 + aM$$

$$\omega_B = \omega_0 + \sum_i a'_i(t) M_i = \omega_0 + a'M$$

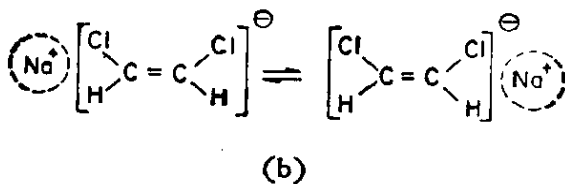
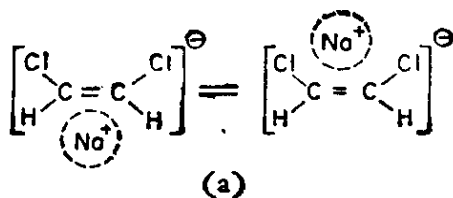


图 6-6

(a) 完全等性 (b) 等性

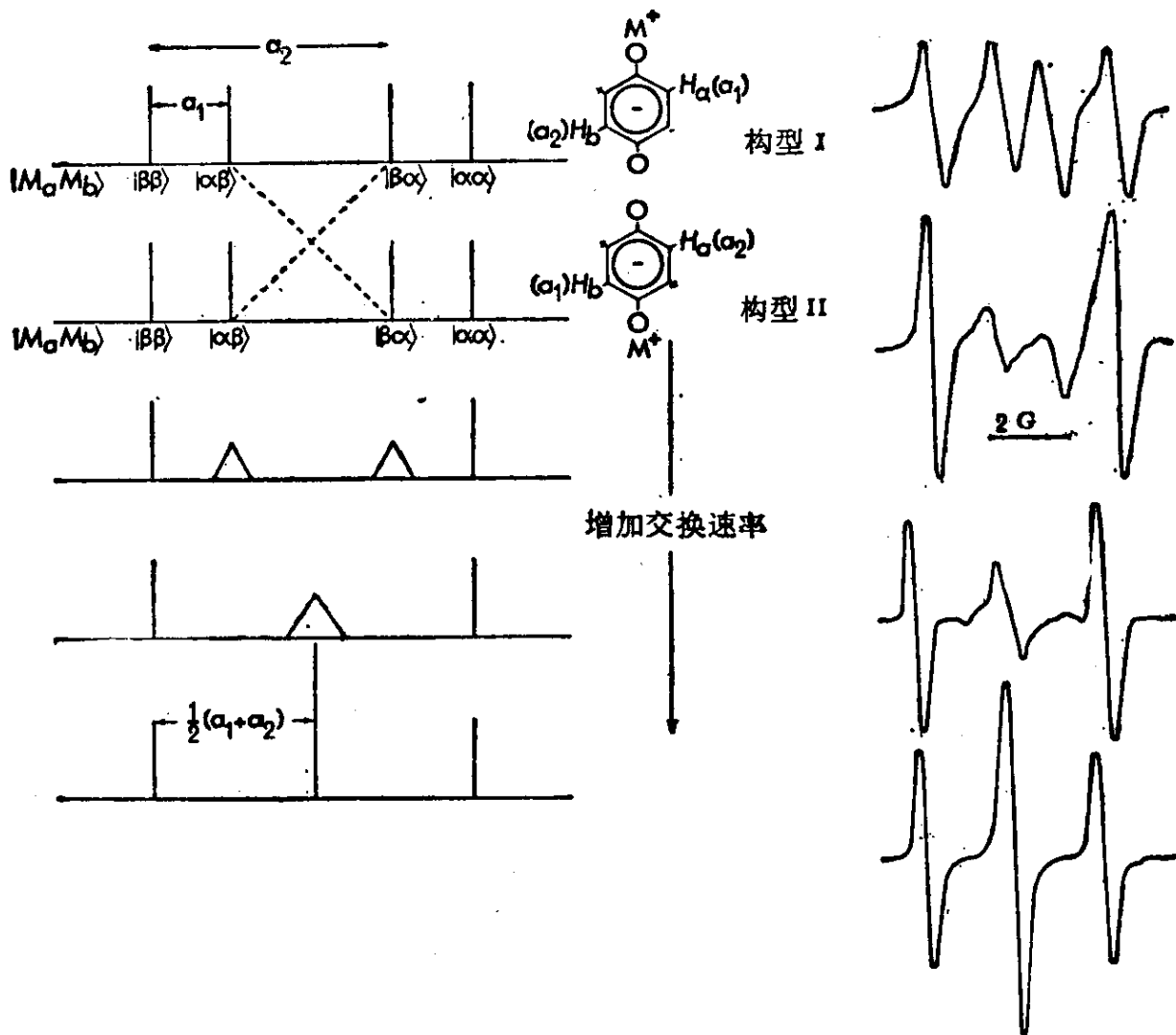


图 6-7 交替线宽现象

2, 5-二特丁基-1, 4-苯半醌和阳离子 M^+ 形成离子对后, H_a 和 H_b 就不再是完全等性。左图是理论示意图, 说明内侧两线增宽最后混成一线, 右图是实际 ESR 谱和理论一致。

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{交换}} = p_A p_B (a - a')^2 M^2 \tau \quad (6-278)$$

这就是说,其情形和一个磁性核的情况相同,谱线增宽程度依赖于 M 值.

有趣的是,当 a_i 并不是完全等性的情形,它就会产生一种“交替线宽”现象.以 2, -5 = 特丁基-1, 4-苯半醌和阳离子 M^+ 形成的离子对为例,设在构型 I 中, Ha 的偶合常数为 a_1 , Hb 的偶合常数为 a_2 . 而在构型 II 中,两者正好相反. Ha, Hb 的偶合常数依次为 a_2, a_1 , 那么

$$\left. \begin{aligned} \omega_I(M_a, M_b) &= \omega_0 + a_1 M_a + a_2 M_b \\ \omega_{II}(M_a, M_b) &= \omega_0 + a_2 M_a + a_1 M_b \end{aligned} \right\} \quad (6-279)$$

$$\omega_I - \omega_{II} = (a_1 - a_2)(M_a - M_b) \quad (6-280)$$

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{交换}} = p_A p_B (a_1 - a_2)^2 (M_a - M_b)^2 \tau \quad (6-281)$$

从(6-281)式可知,当 $M_a = M_b$ 时,谱线不会变宽,所以 $|\alpha\alpha\rangle$ 和 $|\beta\beta\rangle$ 线始终保持尖锐状态,而 $|\alpha\beta\rangle$ 和 $|\beta\alpha\rangle$ 线变宽,这里 a_1, a_2 的相对符号就很有关系,因为如果 a_1, a_2 均为正(或均为负),则

$$\omega_I\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \omega_{II}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \omega_0 + \frac{1}{2}(a_1 + a_2)$$

它是外侧线,这时外侧线不增宽,图 6-7 中所示就是如此.但如果 a_1, a_2 符号相反,则它为内侧两线.所以从外侧或内侧线的变宽情况就可定出 a_1, a_2 的相对符号.

上例是两个质子的情况,如果是两个氮核,那就有表 6-2 中两个氮核的情况,原来的 1:2:3:2:1 五线,变成 1:0:1:0:1 的三线.同理,设有四个质子体系 Ha, Hb, Hc, Hd, 其中 Ha 和 Hb 是完全等性的, Hc 和 Hd 是完全等性的,则如表 6-2 中两对完全等性氢核的情况所示,原来是 1:4:6:4:1 五线,此时变成 1:0:4:0:1 三线

交替线宽现象是很有趣的,文献中有许多实际例子,下面几段就是几例.

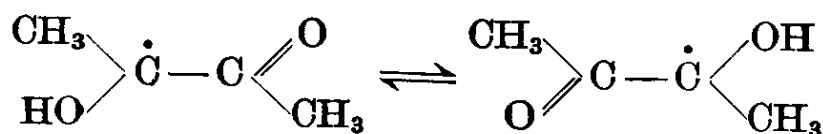
表 6-2

两个氮核的情况			两对完全等性氢核的情况				
M	M_a	M_b	$ \Delta\omega $	M	ab	cd	$ \Delta\omega ^{(1)}$
2	1	1	0	2	$\alpha\alpha$	$\alpha\alpha$	0
1	1	0	Δa	1	$\alpha\alpha$	$\alpha\beta$	Δa
	0	1	Δa		$\alpha\alpha$	$\beta\alpha$	Δa
0	1	-1	$2\Delta a$	0	$\alpha\beta$	$\alpha\alpha$	Δa
					$\beta\alpha$	$\alpha\alpha$	Δa
	$\alpha\beta$	$\beta\beta$	$2\Delta a$				
	$\beta\alpha$	$\alpha\alpha$			$2\Delta a$		
-1	1	$2\Delta a$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta$	0		
			$\beta\alpha$	$\beta\alpha$			
0	0	0	$\alpha\beta$	$\beta\alpha$			
			$\beta\alpha$	$\alpha\beta$			

1) 此表中 $|\Delta\omega|=0$ 的情形, 谱线不增宽保持尖锐状态。

4. 质子交换

顾名思义, 质子交换就是质子可以在不同位置中变换, 例如二乙酰基半双酮阳离子基具有下列变换^[158]



这个离子基的 ESR 依赖于 pH 值, 当在强碱介质中, 它有七条线。它们是两个甲基中的等性质子贡献的。但当 pH 1—2 时, 就出现交替线宽现象, 出现 1:9:9:1 四线。原因就是上式的质子交换。当 pH=3 时可以看到两个甲基具有不同的偶合常数, 而且 OH 基中质子也有小的分裂。这个例子中质子是在两个位置间变换, 理论上可用“二跳模型”来处理, 下节将谈到它。

对苯半醌自由基的 ESR 也依赖于 pH^[159], 在 pH=8.3 时自由基主要是负离子基 A, 这时四个质子是完全等性的, 因此是尖锐的 1:4:6:4:1 五线。当 pH 减少后变成中性的质子化自由基 B 和 C, 这时四个质子就不是完全等性, 而且 B 和 C 可通过 A 和 D (图 6-9) 作快速质子交换, pH=2.2 的图明显地出现线宽交替现象。

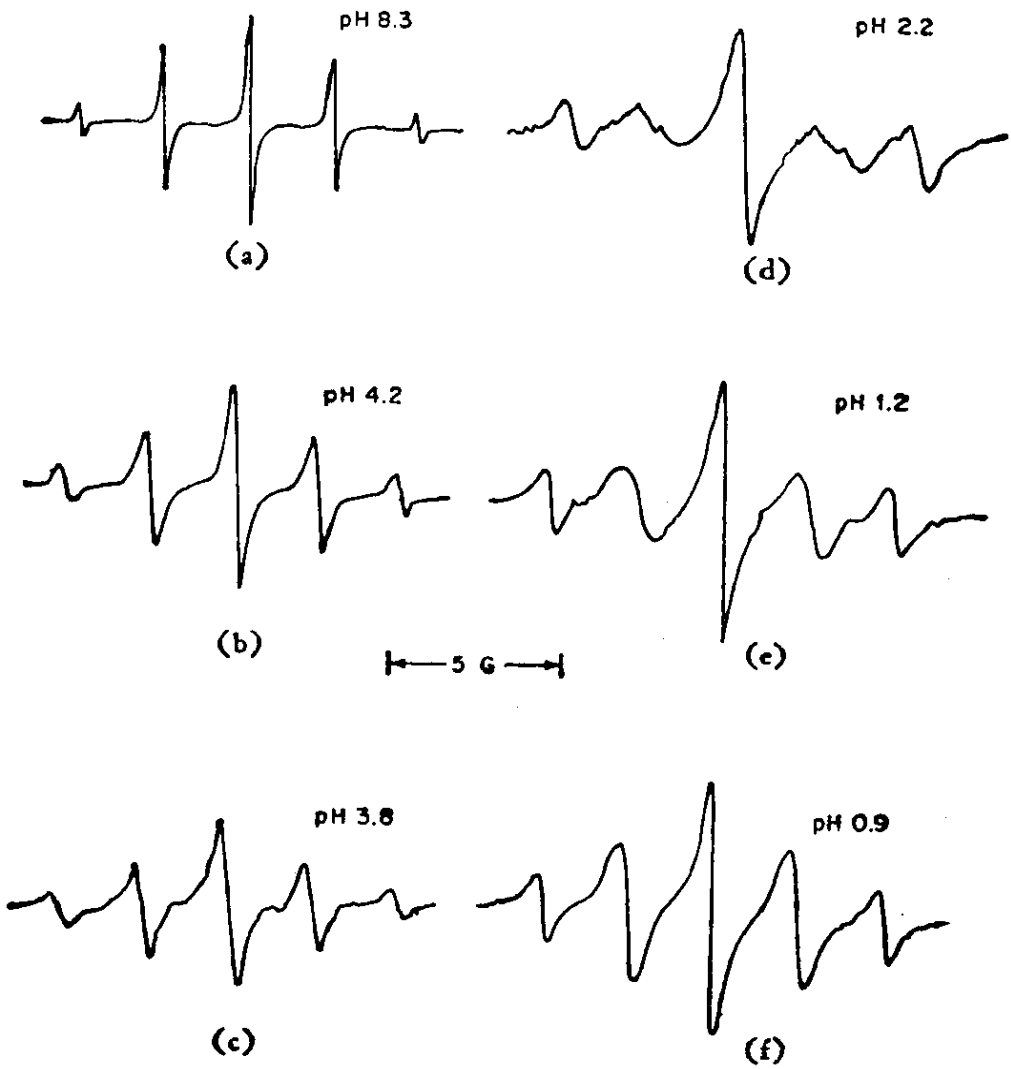


图 6-8 对苯半醌自由基的 ESR 谱和 pH 的关系^[159](pH=2.2)

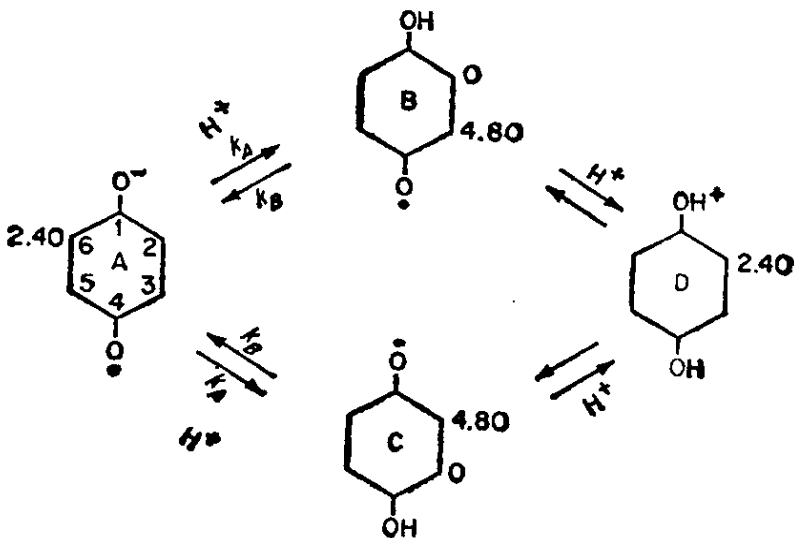


图 6-9 对苯半醌自由基的质子交换现象

在 pH 8.3 时主要是 A, pH 减少后先变成中性质子化自由基 B 和 C, 当 pH 很小时变成 D, 这个变换我们称为“四跳模型”。

继续减少 pH 就出现双质子化的正离子基, 这时又是 1:4:6:4:1 四线但线宽较宽些, 理论上可用“四跳模型”处理它(图 6-8).

5. 阻碍旋转

2, 3, 5, 6-四甲基-1, 4-二硝基苯负离子基也具有“交替线宽”现象^[160]. 原因是 NO_2 基在绕单键旋转时, 如果和苯环同平面, 则 a^N 很大(~ 14 高斯), 而 NO_2 和苯环垂直时, a^N 较小(~ 0.5 高斯), 这里 14 和 0.5 高斯是假设值, 但估计和真实情况不会差得太远. 值得注意, 根据表 6-2 两个氮核情况, 只有 (M_a, M_b) 为 (1, 1), (0, 0), (-1, -1) 三线谱线不增宽, 所以图中仍能看到

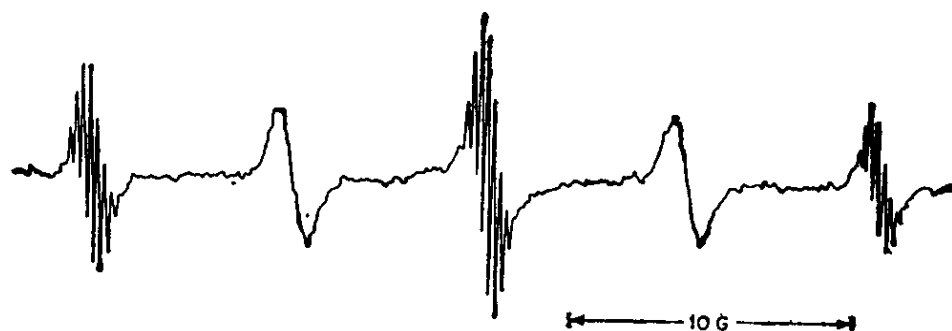


图 6-10 2, 3, 5, 6-四甲基-1, 4-二硝基苯负离子基在 DMF 溶剂中的室温 ESR 谱^[160]

$$a^N = 6.99 \text{ 高斯} \quad a_{\text{CH}_3}^H = 0.25 \text{ 高斯}$$

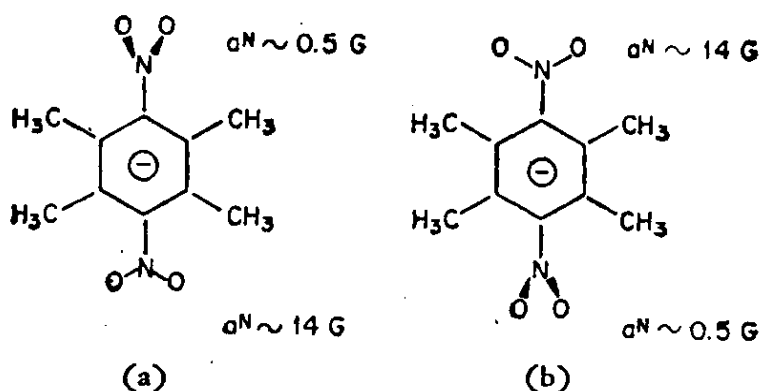
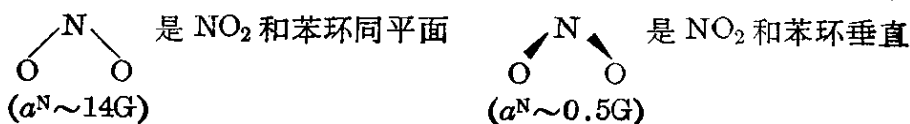


图 6-11 2, 3, 5, 6-四甲基-1, 4-二硝基苯负离子基的两种结构



由于 12 个质子引起的进一步分裂。而 $M = M_0 + M_1$ 为 1 及 -1 的线，谱线增宽，质子的超精细分裂完全被模糊掉，充分证明了理论的正确。

6. 顺-反异构化

图 6-12 是 1, 4-二氘代羟基-2, 3, 5, 6-四甲基苯在 $D_2SO_4-CH_3NO_2$ 混合溶剂中的 ESR 谱^[161]。主要超精细结构是由 12 个甲基上的质子引起的，两个 OD 基上的氘核 ($I=1$) 也引起小的分

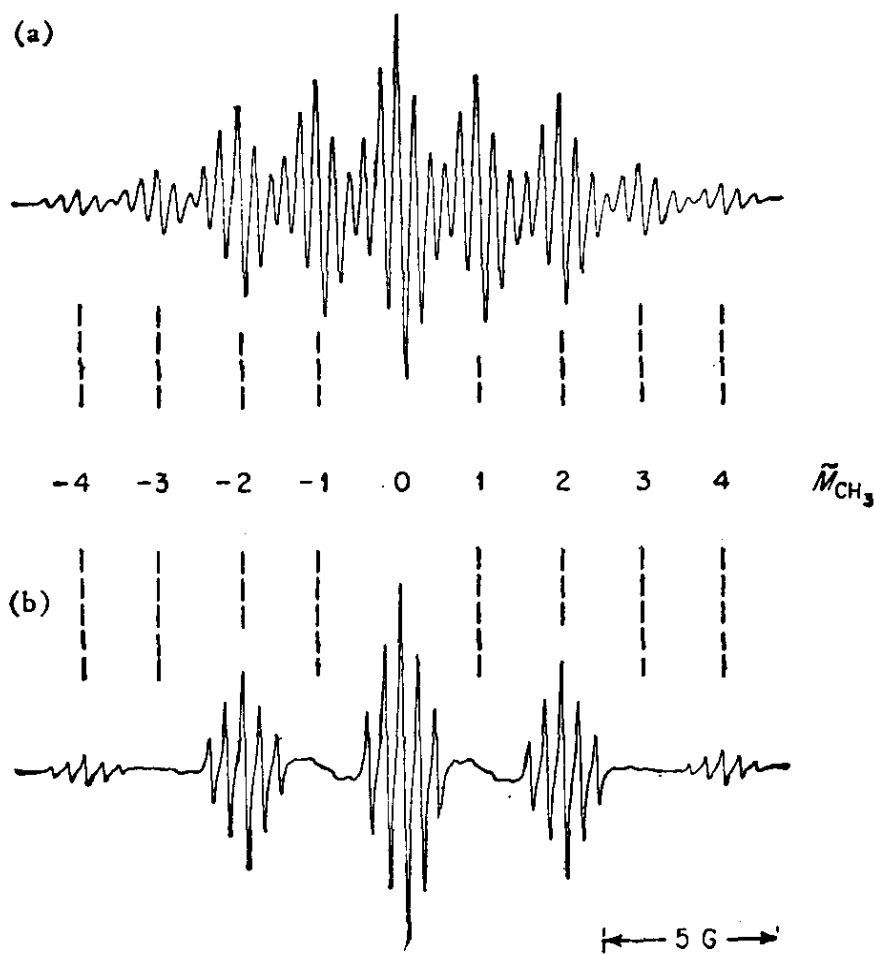
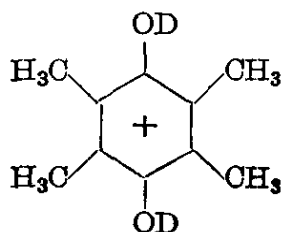


图 6-12



阳离子在 $D_2SO_4-CH_3NO_2$ 混合溶剂中的 ESR^[161]

(a) $+60^\circ C$

(b) $-10^\circ C$

$a_{OH}^H = 2.05$ 高斯

$a_{OD}^D = 0.42$ 高斯

裂, 60°C 时的 ESR 如图 6-12(a). 但当温度降低到 -10°C 交换变慢, 出现交替线宽现象, D 核的超精细结构全被模糊掉, 出现如图 6-12(b) 的 ESR. 原因是两个 OD 基的位置可以有 A, B, C, D 四种顺-反异构互相变换(图 6-12). 这里假定 B 直接变成 D 的几率很小, 因为它需要两根键同时改变取向. 这一模型称为“四跳模型”.

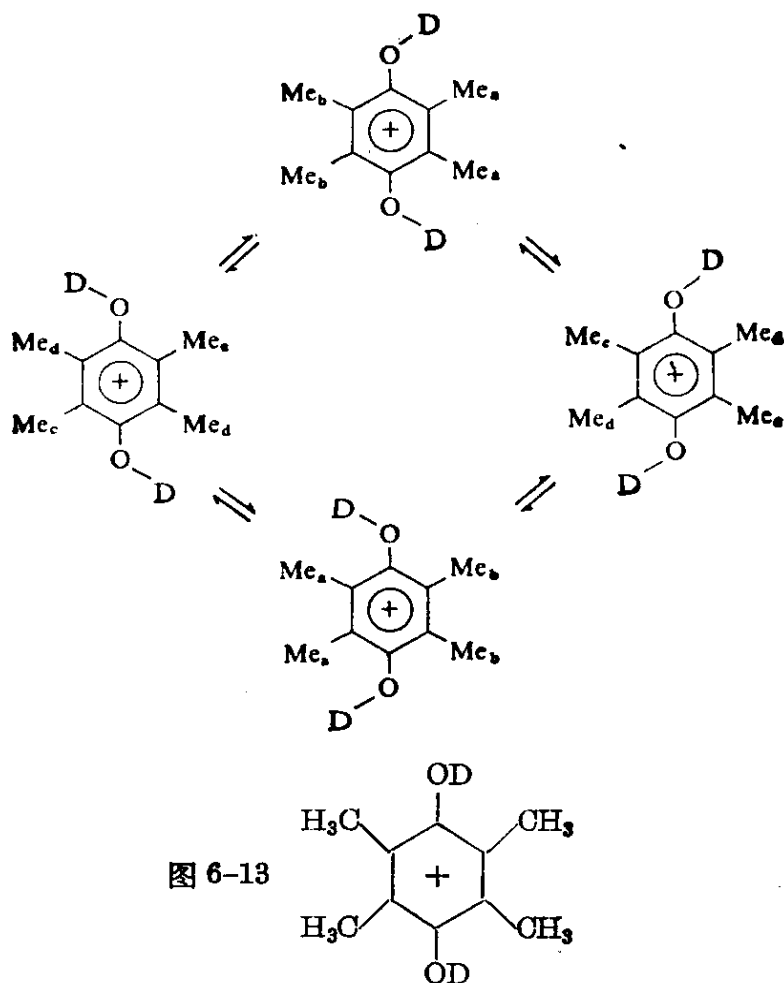


图 6-13

在 $D_2SO_4-CH_3NO_2$ 混合溶剂中的 ESR 的“四跳模型”

顺-反异构的实例是很多的. 1, 4-对苯半醌也具有交替线宽现象, 它也应用四跳模型, 理论假定, 它满足 $a_2 + a_6 = a_3 + a_5$ 的关系式, 并且指出正是这个关系式才能导致交替线宽现象.

顺-反异构还有一个有趣例子, 这就是乙烯自由基. 当乙炔和 HI 在氩基块中光解 (4K), 得到八条超精细线^[162], a 为 68.5, 34.3, 15.7 高斯. 而用电子轰击液体乙烷和乙烯的混合物只得到

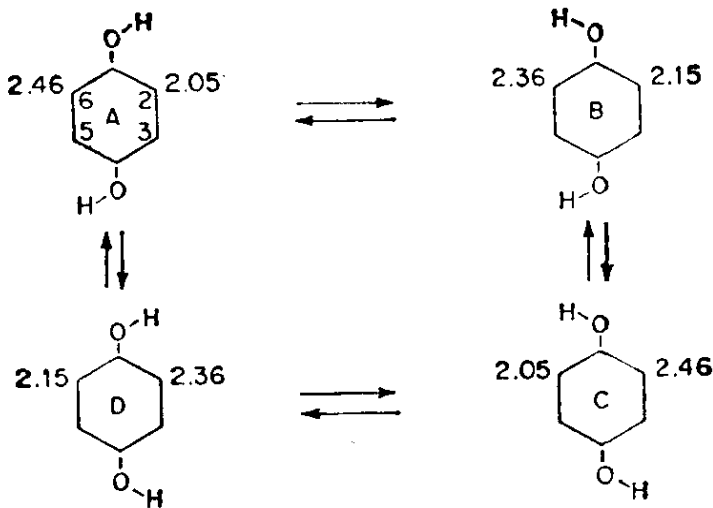


图 6-14 1,4-对苯半醌的“四跳模型”
 在 A, B, C, D 四种构型中总假定 $a_2 + a_6 = a_3 + a_5$
 正是这个关系导致交替线宽现象

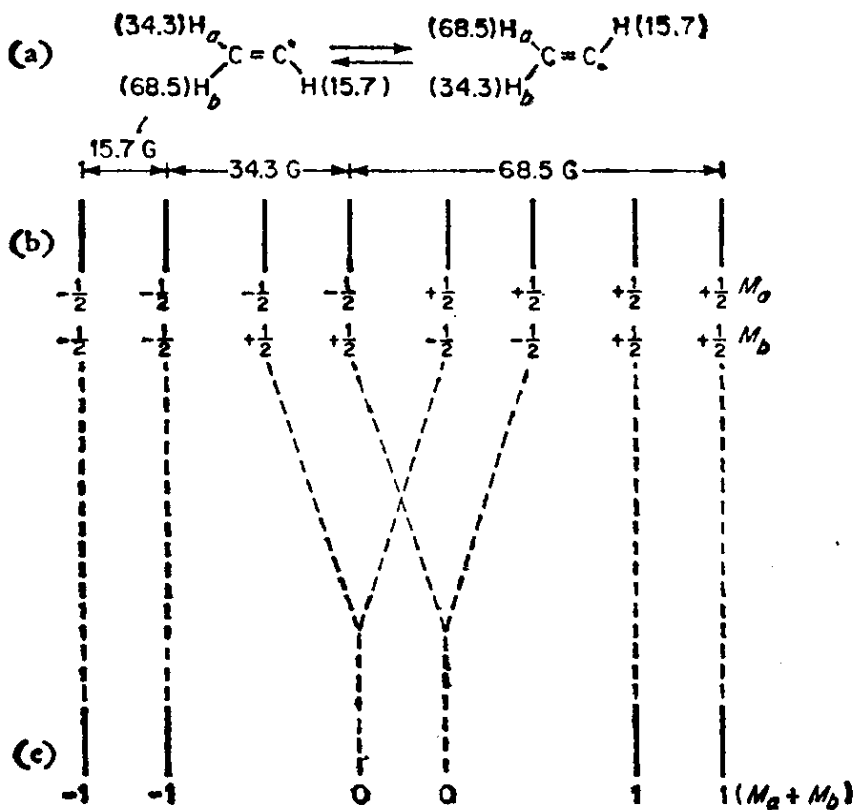


图 6-15 乙烯自由基的 ESR
 (a) 八线是乙炔和 HI 在氩基块 4K 时光解的结果
 (b) 四线是电子轰击液体乙烷和乙烯混合物的结果
 中间四线变宽消失, 值得注意
 $68.5 + 34.3 = 102.8$

四条线^[163], a 为 102.8, 15.7 高斯. 开始人们很不理解, 后来弄清楚了, 原因是在溶液中发生顺-反异构的快速变换, 中间四线增宽而消失, 只保留 $M_a + M_b = \pm 1$ 的四条线, 值得注意: $68.5 + 34.3 \equiv 102.8$ 高斯, 正好是液体乙烷-乙烯混合物的结果(图 6-15).

7. 离子对

离子对往往会发生阳离子交换, 上文已讲过了, 这类例子很多, 再举几例, 如匹拉省, 当用二甲氧基乙烷(DME)作溶剂, 它不产生离子缔合, 八个 α 质子是等性偶合的, 四个苯环上质子(β)也是等性偶合的. 但在 2-甲基四氢呋喃中则发生离子缔合, 此时不但出现 ^{23}Na 的超精细线, 而且在 -80°C 有两种 a_α 为 19.4 和 17.8 兆赫. 在 DME 中 $a_\alpha = 18.4$ 兆赫, 正好是它们的平均值, 在 -30°C 四氢呋喃溶剂中, α 质子引起的九线产生交替线宽现象, 原因就是阳离子 M^+ 在图 6-16 中位置间变换引起的结果.

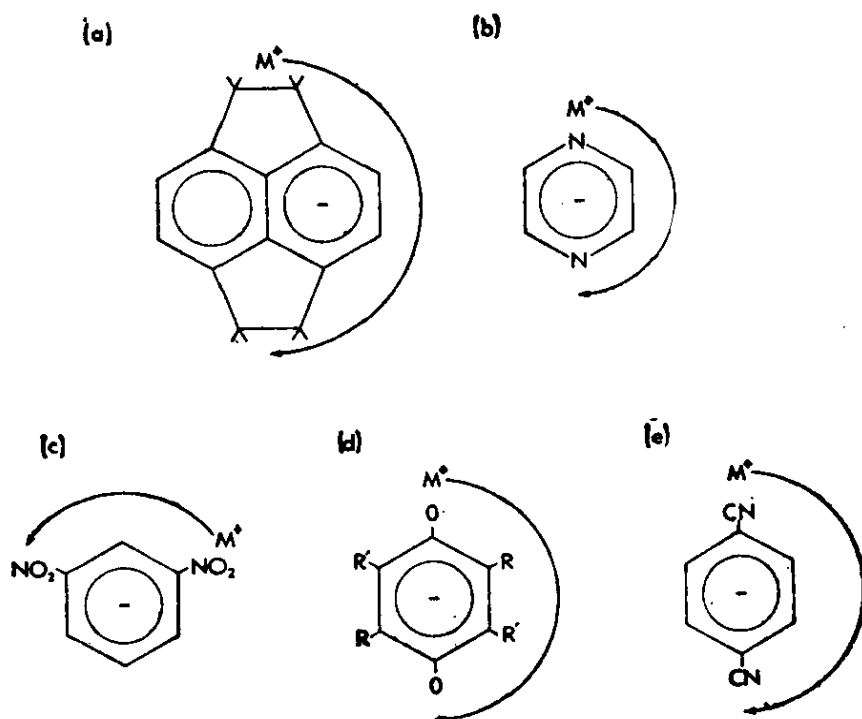
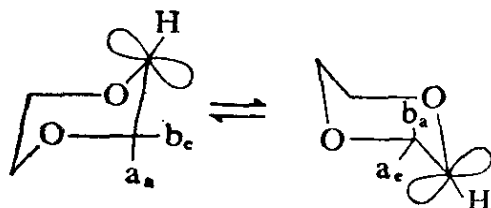


图 6-16 这些离子对由于存在分子内阳离子交换它的 ESR 谱会显示出线宽交替现象

(a) 匹拉省^[164, 165] (b) 吡嗪^[166] (c) 间二硝基苯^[167]
 (d) 对苯半醌^[168] (e) 对苯二腈^[169]

8. 环反转变换

我们知道，环烷烃的结构并不是平面的，因此具有环反转运动，如二氧六环在抽掉一个氢原子后形成的 π 自由基就是如此^[170]。这里轴向(a)和赤道方向(e)的 β 质子具有不同的超精细偶合常数，因为它们和未成对电子所占据的 $2p$ 轨道对称轴之间有不同的取向。反转运动改变偶合常数，因此也产生交替线宽现象。



具有交替线宽现象的例子是很多的，上述例子只是一部分，目的是让读者对它有感性的认识。下面我们将介绍讨论化学交换的理论方法，重点介绍 Bloch 的经典方法，因为它比较简单，有许多情况用它也已足够解决问题了。

6-11 修正 Bloch 方程组

处理化学交换的理论方法很多，最简单的是用修正 Bloch 方程组^[171]。在 6-2 节(6-18)式中，我们列出了磁化强度在旋转坐标系中分量 u , v , M_z 所应满足的微分方程组。在这微分方程组中 u , v , M_z 都是互相联系着的，现在如果作一近似，即把 M_z 代成 M_0 ，这里 M_0 是 M_z 的热平衡值，那么它就只有两个微分方程

$$\frac{du}{dt} + \frac{u}{T_2} - v(\omega_0 - \omega) = 0 \quad (6-282a)$$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{T_2} + u(\omega_0 - \omega) = \gamma H_1 M_0 \quad (6-282b)$$

式中 $\omega_0 \equiv \gamma H_0$ 。注意(6-282b)式就是把(6-18b)式中 M_z 换成 M_0 的结果。我们引入一个总复数磁化强度 G ，其定义是

$$G = u + iv \quad (6-283)$$

这样(6-282a)和(6-282b)式就可合并成一个式子

$$\frac{dG}{dt} + G \left\{ \left(\frac{1}{T_2} \right) - i(\omega_0 - \omega) \right\} = i\gamma M_0 H_1 \quad (6-284)$$

现在假定, 未成对电子可以处在两个不同的环境 A 和 B 中, 当它处在 A 的环境中, 其共振频率为 $\omega_0 + \omega_A$. 当它处在 B 的环境中, 其共振频率为 $\omega_0 + \omega_B$. 那么在 A, B 环境中的总复数磁化强度贡献为 G_A 和 G_B . 它们应满足下列微分方程:

$$\frac{dG_A}{dt} + G_A \left\{ \left(\frac{1}{T_{2A}} \right) - i(\omega_0 + \omega_A - \omega) \right\} = i\gamma M_{0A} H_1 \quad (6-285a)$$

$$\frac{dG_B}{dt} + G_B \left\{ \left(\frac{1}{T_{2B}} \right) - i(\omega_0 + \omega_B - \omega) \right\} = i\gamma M_{0B} H_1 \quad (6-285b)$$

(6-285) 式是只有两种环境的情形, 对于有 n 种环境, 它就有 n 个微分方程.

现在我们考虑化学交换, 形式上可以把交换平衡表示成



这里并不意味着向前反应和向后反应一定都是一级反应, 当到达平衡时, 向前反应和向后反应的速率必须相等, 设 A, B 的寿命为 τ_A, τ_B , 则平衡条件是

$$\tau_A^{-1} p_A N = \tau_B^{-1} p_B N \quad (6-286)$$

(6-286) 式中 N 是总自旋数. p_A, p_B 是 A, B 的部分分数, 即

$$p_A + p_B \equiv 1 \quad (6-287)$$

p_A, p_B 和 τ_A, τ_B 的关系是

$$p_A = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B} \quad p_B = \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B} \quad (6-288)$$

如果把热平衡时, z 方向上总的磁化强度记作 M_0 , 显然,

$$M_{0A} = p_A M_0 \quad M_{0B} = p_B M_0 \quad (6-289)$$

为书写简便起见, 令

$$\eta_i \equiv \frac{1}{T_{2i}} - i(\omega_0 + \omega_i - \omega) \equiv T_i^{-1} - iW_i \quad (6-290)$$

则(6-285)式可改写成

$$dG_A/dt + G_A\eta_A = i\gamma H_1 M_0 p_A \quad (6-291)$$

$$dG_B/dt + G_B\eta_B = i\gamma H_1 M_0 p_B$$

(6-285)式和(6-291)式完全是等价的,只是写得好一些而已。

到此为止,我们还没有考虑化学交换,如果A, B间发生化学交换,则A变成B, G_A 减少, G_B 增加,反之,由B变成A时, G_B 减少, G_A 增加。因此

$$\frac{dG_A}{dt} = -G_A\eta_A + i\gamma H_1 M_0 p_A + \frac{G_B}{\tau_B} - \frac{G_A}{\tau_A} \quad (6-292a)$$

$$\frac{dG_B}{dt} = -G_B\eta_B + i\gamma H_1 M_0 p_B + \frac{G_A}{\tau_A} - \frac{G_B}{\tau_B} \quad (6-292b)$$

和以前的讨论一样,我们需要的只是它的稳定解,即令 $dG_i/dt=0$ ($i=A, B$)。这样,(6-292)式所表示的微分方程组就还原成代数方程组,利用(6-290)式所用的符号,即得

$$G = G_A + G_B = i\gamma H_1 M_0 \frac{\{(\tau_A + \tau_B) + \tau_A\tau_B(p_A\eta_B + p_B\eta_A)\}}{\{(\eta_A\tau_A + 1)(\eta_B\tau_B + 1) - 1\}} \quad (6-293)$$

(6-293)式中 G 是总的复数磁化强度 ($u + iv$)。我们知道,与 ESR 有关的只是它的虚数部分 v 。根据简单的代数运算,即得

$$v = \frac{\left\{ \begin{aligned} &\{(\tau_A + \tau_B) + \tau_A\tau_B(p_A T_B^{-1} + p_B T_A^{-1})\} \{ \tau_A\tau_B(T_A^{-1}T_B^{-1} - W_A W_B) \\ &+ \tau_A T_A^{-1} + \tau_B T_B^{-1} \} + \tau_A\tau_B(p_A w_B + p_B w_A) \{ \tau_A w_A(1 + \tau_B T_B^{-1}) \\ &+ \tau_B w_B(1 + \tau_A T_A^{-1}) \} \end{aligned} \right\}}{\left\{ \begin{aligned} &\{ \tau_A\tau_B(T_A^{-1}T_B^{-1} - w_A w_B) + \tau_A T_A^{-1} + \tau_B T_B^{-1} \}^2 \\ &+ \{ \tau_A w_A(1 + \tau_B T_B^{-1}) + \tau_B w_B(1 + \tau_A T_A^{-1}) \}^2 \end{aligned} \right\}} \quad (6-294)$$

这个式子是很复杂的,但用电子计算机求(6-294)式的值也不是困难的。(6-294)式就是“二跳模型”的一般结果。

作为定性讨论,(6-294)式是太复杂了。为此考虑一些特殊情况。

(1) 当交换很慢时, τ_A, τ_B 很大。若 $\tau_A^{-1}, \tau_B^{-1} \ll (\omega_A - \omega_B)$ 时,则当 $\omega = \omega_A$ 及 $\omega = \omega_B$ 时出现两条 ESR 信号。设 ω 接近 ω_A 时,则它必远离 ω_B , G_B 的贡献可以忽略, $G \approx G_A$ 。同理,当 ω 接近 ω_B 时, G_A 的贡献可忽略 $G \approx G_B$, 亦即(6-292)式近似地变成

$$\frac{dG_A}{dt} = -G_A\eta_A + i\gamma H_1 M_0 p_A - \frac{G_A}{\tau_A} \quad (6-295a)$$

$$\frac{dG_B}{dt} = -G_B\eta_B + i\gamma H_1 M_0 p_B - \frac{G_B}{\tau_B} \quad (6-295b)$$

解它的稳定解, 并求其虚数部分, 即得

$$v = \mathcal{I}_m(G_A + G_B) = \gamma H_1 M_0 \left\{ \frac{p_A(T_A^{-1} + \tau_A^{-1})}{(T_A^{-1} + \tau_A^{-1})^2 + (\omega_0 + \omega_A - \omega)^2} + \frac{p_B(T_B^{-1} + \tau_B^{-1})}{(T_B^{-1} + \tau_B^{-1})^2 + (\omega_0 + \omega_B - \omega)^2} \right\} \quad (6-296)$$

显然, 它在 $\omega = \omega_0 + \omega_A$ 及 $\omega = \omega_0 + \omega_B$ 处有两条谱线, 其线宽分别为 $T_A^{-1} + \tau_A^{-1}$ 及 $T_B^{-1} + \tau_B^{-1}$, 其中 T_A^{-1} , T_B^{-1} 不存在化学交换时, ω_A , ω_B 处信号的自然宽度, 这就是(6-263)式。

(2) 当交换很快时, τ_A , τ_B 很小, 我们可对(6-293)式作近似, 在(6-293)式的分子中我们忽略 $\tau_A\tau_B(p_A\eta_B + p_B\eta_A)$ 这一项, 因它是二级微小项, 但对于它的分母中的 $\eta_A\eta_B\tau_A\tau_B$ 项, 应近似如下:

$$\begin{aligned} \eta_A\eta_B\tau_A\tau_B &= [T_A^{-1} - i(\omega_0 + \omega_A - \omega)] [T_B^{-1} - i(\omega_0 + \omega_B - \omega)] \tau_A\tau_B \\ &= T_A^{-1}T_B^{-1}\tau_A\tau_B - iT_A^{-1}(\omega_0 + \omega_B - \omega)\tau_A\tau_B \\ &\quad - iT_B^{-1}(\omega_0 + \omega_A - \omega)\tau_A\tau_B \\ &\quad - (\omega_0 + \omega_A - \omega)(\omega_0 + \omega_B - \omega)\tau_A\tau_B \\ &\approx -(\omega_0 + \omega_A - \omega)(\omega_0 + \omega_B - \omega)\tau_A\tau_B \end{aligned} \quad (6-297)$$

这是因为, 虽则 $\tau_A\tau_B$ 是二级微小项, 但 $(\omega_0 + \omega_A - \omega)$ 和 $(\omega_0 + \omega_B - \omega)$ 均较大, 所以这项仍应保留, 而且再把(6-297)式中的 ω 代成 $\bar{\omega}$, 其中

$$\bar{\omega} \equiv p_A(\omega_0 + \omega_A) + p_B(\omega_0 + \omega_B) = \omega_0 + p_A\omega_A + p_B\omega_B \quad (6-298)$$

则(6-293)式就变成

$$G \cong G_A + G_B \approx i\gamma H_1 M_0 \frac{\{\tau_A + \tau_B\}}{\eta_A\tau_A + \eta_B\tau_B + p_A p_B (\omega_A - \omega_B)^2 \tau_A\tau_B} \quad (6-299)$$

它的虚数部分即为

$$v = \mathcal{I}_m(G) = \left\{ \frac{p_A T_A^{-1} + p_B T_B^{-1} + p_A^2 p_B^2 (\omega_A - \omega_B)^2 (\tau_A + \tau_B)}{[(p_A T_A^{-1} + p_B T_B^{-1}) + p_A^2 p_B^2 (\omega_A - \omega_B)^2 (\tau_A + \tau_B)]^2 + (\omega_0 + p_A \omega_A + p_B \omega_B - \omega)^2} \right\} \quad (6-300)$$

这就是说, 在快速交换时, 它只有一条谱线, 谱线中心位置和线宽分别为

$$\omega = \bar{\omega} = \omega_0 + p_A \omega_A + p_B \omega_B \quad (6-298)$$

$$T_2^{-1} = p_A T_A^{-1} + p_B T_B^{-1} + p_A^2 p_B^2 (\omega_A - \omega_B)^2 (\tau_A + \tau_B) \quad (6-301)$$

这后一项就是由交换引起的增宽项, 根据“还原寿命”的定义, 知道

$$\begin{aligned} p_A p_B (\tau_A + \tau_B) &= \left(\frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B} \right) \left(\frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B} \right) (\tau_A + \tau_B) \\ &= \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B} \equiv \tau \end{aligned}$$

故得

$$\left(\frac{1}{T_2} \right)_{\text{交换}} = p_A p_B (\omega_A - \omega_B)^2 \tau \quad (6-302)$$

这就是 6-10 节中的 (6-276), (6-277) 式, 一般说来, 自然宽度 T_A^{-1} , T_B^{-1} 是比较小的, 线宽主要由 $(T_2^{-1})_{\text{交换}}$ 所贡献。

当 $\tau_A = \tau_B = \tau'$ 时, $p_A = p_B = \frac{1}{2}$, $\tau = \frac{\tau'}{2}$, 则 (6-302) 式还原成

$$(T_2^{-1})_{\text{交换}} = \frac{1}{8} (\omega_A - \omega_B)^2 \tau' \quad (6-303)$$

(6-302) 和 (6-303) 式是讨论“二跳模型”时常用的结果

现在我们讨论“多跳模型”。为清楚起见, 讨论应用较广的“四跳模型”(图 6-17)。先假设 C 和 D 的直接交换是不允许的, A 只能从 C 和 D 变换得来。再假设 C 变成 A 的几率等于 C 变成 B 的几率, 这样, 修正 Bloch 方程组应为

$$\frac{dG_A}{dt} + \eta_A G_A = i\gamma H_1 M_0 p_A + \frac{G_C}{2\tau_C} + \frac{G_D}{2\tau_D} - \frac{G_A}{\tau_A} \quad (6-304a)$$

$$\frac{dG_B}{dt} + \eta_B G_B = i\gamma H_1 M_0 p_B + \frac{G_C}{2\tau_C} + \frac{G_D}{2\tau_D} - \frac{G_B}{\tau_B} \quad (6-304b)$$

$$\frac{dG_C}{dt} + \eta_C G_C = i\gamma H_1 M_0 p_C + \frac{G_A}{2\tau_A} + \frac{G_B}{2\tau_B} - \frac{G_C}{\tau_C} \quad (6-304c)$$

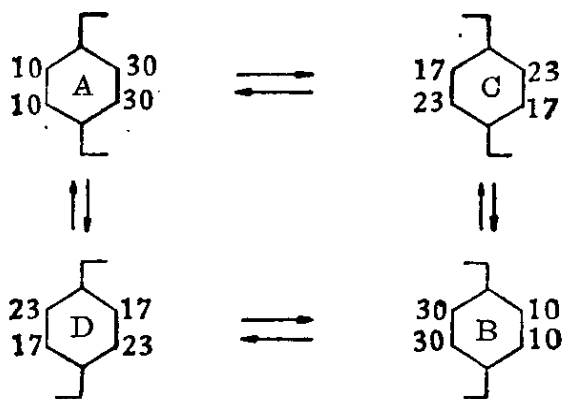


图 6-17 四跳模型^[172]

$$\frac{dG_D}{dt} + \eta_D G_D = i\gamma H_1 M_0 p_D + \frac{G_A}{2\tau_A} + \frac{G_B}{2\tau_B} - \frac{G_D}{\tau_D} \quad (6-304d)$$

设

$$\tau_A = \tau_B = \tau_C = \tau_D \equiv \tau \quad (6-305)$$

则

$$p_i = \tau_i / \sum_i \tau_i = \frac{1}{4} \quad (i = A, B, C, D) \quad (6-306)$$

再令

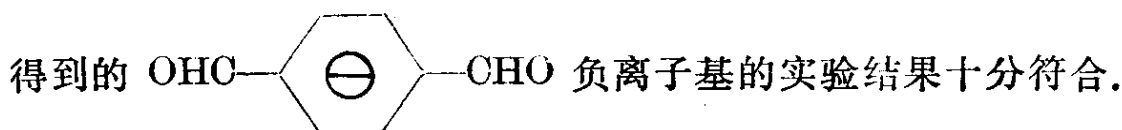
$$\gamma_i \equiv 1 + \eta_i \tau_i \quad (i = A, B, C, D) \quad (6-307)$$

则(6-304)式的稳定解即为

$$G = \sum_i G_i = \frac{i\gamma H_1 M_0 \tau}{4} \times \left\{ \frac{(\gamma_A + \gamma_B)(\gamma_C + \gamma_D + 2\gamma_C \gamma_D) + (\gamma_C + \gamma_D)(\gamma_A + \gamma_B + 2\gamma_A \gamma_B)}{4\gamma_A \gamma_B \gamma_C \gamma_D - (\gamma_A + \gamma_B)(\gamma_C + \gamma_D)} \right\} \quad (6-308)$$

(6-308)式就是“四跳模型”的一般结果,最初是 Carrington 得到的,但证明较复杂,这里给它一个简单的证明。

和(6-293)式一样,我们需要的是它的虚数部分. $v = \mathcal{I}_m(G)$. 这就相当于(6-294)式,并且比(6-294)式更要复杂得多,不打算作繁杂的讨论.只指出一点,即只要满足 $a_2 + a_6 = a_3 + a_5$,就会产生交替线宽现象,图 6-18 就是图 6-17 理论模型的计算结果,这和 Maki



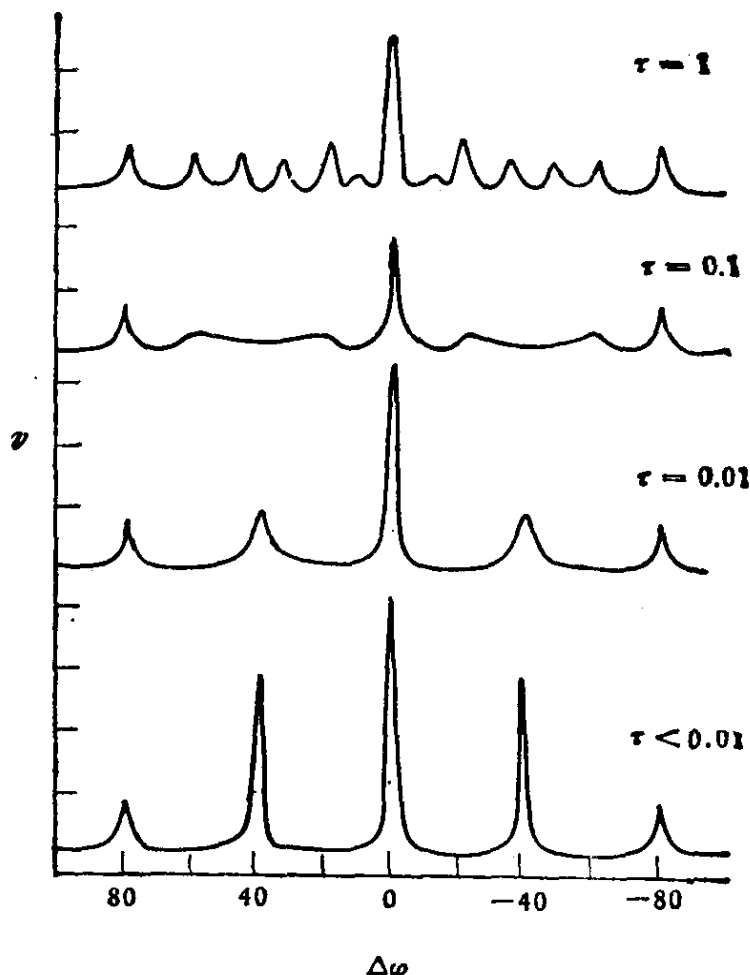


图 6-18 四跳模型电子计算机模拟结果

所用参数见图 6-16 这些参数事实上正比于 Maki 在双
醛负离子实验中测得的值^[172]

(6-304)式代表的“四跳模型”可推广到任何一种“多跳模型”

6-12 用唯象密度矩阵法处理化学交换问题

这节我们用唯象密度矩阵法处理化学交换问题，通常称为 Kaplan-Alexander 理论^[173-175]，它的基本思想也很简单，即在密度矩阵的运动方程上加上一个代表化学交换的项。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}] + \left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{弛豫}} + \left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{交换}} \quad (6-309)$$

式中 \mathcal{H} 包括微波场项， $(d\rho/dt)_{\text{弛豫}}$ 是唯象地引入的弛豫项，它给出没有交换时的正确线宽， $(d\rho/dt)_{\text{交换}}$ 就是由于化学交换引起的贡献。

现在我们需要区分两种情况：第一种是“分子内交换”，第二种是“分子间交换”。分子内交换的情形比较简单，因此首先讨论这种情形。

1. 分子内交换的情形

分子内交换有一个特点，即交换后体系的自旋哈密顿算符在形式上完全和交换前相同，因此可以保持 $\hat{\mathcal{H}}$ 的原来形式，化学交换过程只是把自旋波函数中的自旋坐标的指标交换了一下，为了易于理解，我们仍举 2, 5-二特丁基-1, 4-苯半醌阴离子基为例。

这里 $S = \frac{1}{2}$ ，它有两个不完全等性的质子，在通常的旋转坐标系中

$$\hat{\mathcal{H}}/\hbar = (\omega_0 - \omega)\hat{S}_z + a_1\hat{S}_z\hat{I}_{1z} + a_2\hat{S}_z\hat{I}_{2z} + \omega_1\hat{S}_z \quad (6-310)$$

在(6-310)式中我们作了近似，因为完整的超精细相互作用项应是 $a_1\hat{S}\cdot\hat{I}_1 + a_2\hat{S}\cdot\hat{I}_2$ ，现在忽略了有关 $\hat{S}_x\hat{I}_x$ ， $\hat{S}_y\hat{I}_y$ 的项，在这近似下，静态哈密顿的本征函数为 $|M_s, M_1, M_2\rangle$ 。用这些本征函数作为基函数，其次序为

$$\left. \begin{array}{cccc} |+\frac{1}{2}, \alpha\alpha\rangle, & |+\frac{1}{2}, \alpha\beta\rangle, & |+\frac{1}{2}, \beta\alpha\rangle, & |+\frac{1}{2}, \beta\beta\rangle \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ |-\frac{1}{2}, \alpha\alpha\rangle, & |-\frac{1}{2}, \alpha\beta\rangle, & |-\frac{1}{2}, \beta\alpha\rangle, & |-\frac{1}{2}, \beta\beta\rangle \\ 5 & 6 & 7 & 8 \end{array} \right\} (6-311)$$

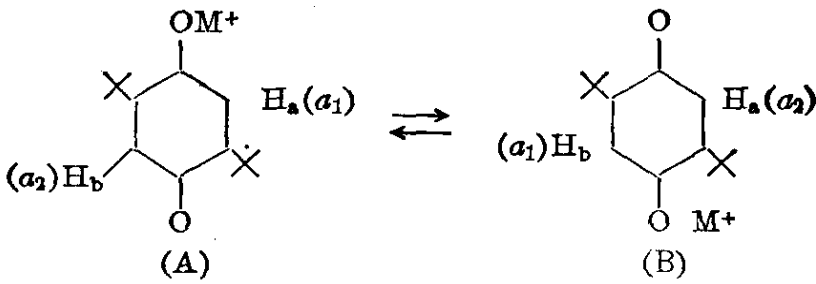
在(6-311)所表示的这组基函数中， \hat{S}_+ 的矩阵表象只有四个矩阵元是 1，其余都是零。

$$\begin{array}{l} (\hat{S}_+)_{15} = (\hat{S}_+)_{26} = (\hat{S}_+)_{37} = (\hat{S}_+)_{48} = 1 \\ \text{其它} \quad (\hat{S}_+)_{ij} = 0 \end{array} \quad (6-312)$$

因此

$$\begin{aligned} f(\omega) &= \mathcal{I}_m\{\text{Tr}(S_+\rho)\} \\ &= \mathcal{I}_m(\rho_{51} + \rho_{62} + \rho_{73} + \rho_{84}) \end{aligned} \quad (6-313)$$

对于



可以看出，电子自旋是不受交换影响的。假定在交换过程中没有核自旋弛豫，所以交换过程只是把核自旋函数的次序改变一下，即

$$\begin{bmatrix} \alpha & \alpha \\ \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \\ \beta & \beta \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \alpha & \alpha \\ \beta & \alpha \\ \alpha & \beta \\ \beta & \beta \end{bmatrix} \quad (6-314)$$

显然，这一变换可以通过下一交换矩阵 P 完成

$$P = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6-315)$$

这样(6-314)式就可写成

$$P\psi = \psi'$$

P 是个实么正矩阵，并且

$$P^2 = 1$$

我们知道了交换前后基函数的关系，就可知道交换前后密度矩阵的关系。

$$\rho_{\text{后}} = P\rho_{\text{前}}P \quad (6-316)$$

如果交换过程是无规进行的，相关时间为 τ ，Alexander 唯象地引进的 $(d\rho/dt)_{\text{交换}}$ 写成

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{交换}} = \frac{\rho_{\text{后}} - \rho_{\text{前}}}{\tau} = \frac{P\rho P - \rho}{\tau} \quad (6-317)$$

(6-317)式中的 ρ 即为 $\rho_{\text{前}}$ ，为书写方便省略了“前”字。

再看(6-309)式中的 $(d\rho/dt)_{\text{弛豫}}$ 项，它也是唯象地引入的，设它具有下一形式：

$$(d\rho_{ij}/dt)_{\text{弛豫}} = \gamma_{ij}(\rho_{ij}^0 - \rho_{ij}) \quad (6-318)$$

(6-318)式中 ρ_{ij}^0 是 ρ_{ij} 的热平衡时数值。对于 $i \neq j$ 的非对角线矩阵元, $\rho_{ij}^0 = 0$ 。再设 $\gamma_{ij} = (T_2)^{-1}$, 则当 $i \neq j$ 时,

$$(d\rho_{ij}/dt)_{\text{弛豫}} = -\frac{1}{T_2} \rho_{ij}.$$

利用上述关系式, 我们可得下列四个微分方程:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{51}}{dt} = & \frac{i\omega_1}{2} (\rho_{55} - \rho_{11}) \\ & + \rho_{51} \left\{ i \left[(\omega_0 - \omega) + \left(\frac{a_1 + a_2}{2} \right) \right] - \left(\frac{1}{T_2} \right) \right\} \end{aligned} \quad (6-319a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{62}}{dt} = & \frac{i\omega_1}{2} (\rho_{66} - \rho_{22}) \\ & + \rho_{62} \left\{ i \left[(\omega_0 - \omega) + \left(\frac{a_1 - a_2}{2} \right) \right] - \left(\frac{1}{T_2} \right) \right\} + \frac{\rho_{73} - \rho_{62}}{\tau} \end{aligned} \quad (6-319b)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{73}}{dt} = & \frac{i\omega_1}{2} (\rho_{77} - \rho_{33}) \\ & + \rho_{73} \left\{ i \left[(\omega_0 - \omega) - \left(\frac{a_1 - a_2}{2} \right) \right] - \frac{1}{T_2} \right\} + \frac{\rho_{62} - \rho_{73}}{\tau} \end{aligned} \quad (6-319c)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{84}}{dt} = & \frac{i\omega_1}{2} (\rho_{88} - \rho_{44}) \\ & + \rho_{84} \left\{ i \left[(\omega_0 - \omega) - \left(\frac{a_1 + a_2}{2} \right) \right] - \frac{1}{T_2} \right\} \end{aligned} \quad (6-319d)$$

例如

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{62}}{dt} = & i[\rho, \hat{\mathcal{H}}/\hbar]_{62} - \frac{1}{T_2} \rho_{62} + \left(\frac{P\rho P - \rho}{\tau} \right)_{62} \\ i \left[\rho, \frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar} \right]_{62} = & \frac{i}{\hbar} [\rho_{62} (\mathcal{H}_{22} - \mathcal{H}_{66}) + (\rho_{66} - \rho_{22}) \mathcal{H}_{62}] \\ = & i \frac{\omega_1}{2} (\rho_{66} - \rho_{22}) + i \rho_{62} \left[(\omega_0 - \omega) + \left(\frac{a_1 - a_2}{2} \right) \right] \\ \left(\frac{P\rho P - \rho}{\tau} \right)_{6,2} = & \left(\sum_{k,l} P_{6k} \rho_{kl} P_{l2} - \rho_{62} \right) / \tau = (\rho_{73} - \rho_{62}) / \tau \end{aligned}$$

因为 P_{6k} 只有 $P_{67} = 1$ 其它均为零, 同理 P_{l2} 只有 $P_{32} = 1$ 其它均

为零,这就证明了(6-319b)式.

值得注意,微分方程组(6-319)完全类似修正 Bloch 方程组(6-292). 如果 $\tau \rightarrow \infty$, 它就是四条 Lorentz 线, 如果 τ 是有限值, 那就只有两条线(51 和 84)仍保持尖锐的线, 而另两条谱线的线宽就和交换速率有关, 在慢交换时, 当 $\omega \sim \omega_0 + \left(\frac{a_1 - a_2}{2}\right)$, ρ_{62} 贡献很大, ρ_{73} 很小, 因此在交换项中可忽略 ρ_{73} 的影响, (6-319b)即近似地变成

$$\frac{d\rho_{62}}{dt} \approx \frac{i\omega_1}{2}(\rho_{66} - \rho_{22}) + \rho_{62} \left\{ i \left[(\omega_0 - \omega) + \left(\frac{a_1 - a_2}{2}\right) \right] - \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau} \right) \right\} \quad (6-320)$$

这说明,由于交换作用,线宽增加了 τ^{-1} . 同理,当 $\omega \sim \omega_0 - \left(\frac{a_1 - a_2}{2}\right)$ 时, ρ_{73} 很大, ρ_{62} 可忽略.

对于快交换过程,可以解(6-319b), (6-319c)的联立代数方程,因求的是稳定解 $d\rho_{62}/dt = d\rho_{73}/dt = 0$. 得到 ρ_{62} 和 ρ_{73} , 然后求

$$f(\omega) = \mathcal{J}_m(\rho_{62} + \rho_{73}) \quad (6-321)$$

在这过程中,我们忽略 τ 的高次项,即为快速交换结果,对于中介交换速率,可把(6-319)的稳定态方程组所列出的矩阵对角化,当然这比较繁复.

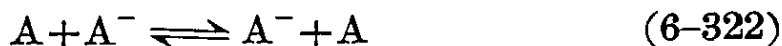
在许多 ESR 问题中,我们可以用修正 Bloch 方程或 Alexander 方程去计算交换体系的线型,随使用哪一种都可以,因为两者是等价的,但 Alexander 方法有下列更多的优点: (1) 它可以自动地计算整个的 ESR 谱,特别当超精细线很多的情况,此法更方便有效. (2) 我们在(6-310)式忽略了 $S_x I_x$, $S_y I_y$ 的贡献,这只是在 a_1 , a_2 较小的情况下才是正确的. 当它们不是很小时,这种一级近似处理就不正确,需要考虑 $S_x I_x$, $S_y I_y$ 项的贡献,但这也并不困难, Alexander 法完全可以讨论这种情况,而 Bloch 方程就难应用.

(3) 它可用到 $S > \frac{1}{2}$ 的体系,如双基等.

目前, Alexander 法在 ESR 中应用还不广, 但此法是很有用的, 可以预期此法在将来一定会找到更多的应用。

2. 分子间交换的情况

分子间交换的情况要比分子内交换的情况复杂, 上面已讲过, 对于分子内交换, 交换后的自旋体系状态完全由交换前的状态确定, 对于分子间交换, 情况就不是这样, 以电子转移过程为例



电子可以转移到任一核自旋状态. 交换后自旋体系的状态既取决于交换前 A 的状态也取决于 A^- 的状态, 它和这两个互相碰撞的东西的自旋状态都有关, 因此要描述这种交换过程, 必须扩大自旋空间, 把这两种东西的自旋状态都包括进去, 我们把基函数写成 $|M_s M_r : M_m\rangle$. 这里 $|M_s M_r\rangle$ 是自由基 A^- 的基函数, M_s 代表未成对电子的自旋状态, M_r 代表自由基 r 的核自旋状态, M_m 是分子 A 的核自旋状态. 由于它没有未成对电子, 所以没有相应的电子自旋量子数.

当(6-322)式所代表的交换过程发生时, 自由基和分子的核自旋状态就整个交换了一下, 即

$$|M_s M_r : M_m\rangle \longrightarrow |M_s M_m : M_r\rangle \quad (6-323)$$

我们看一下基函数 $|M_s M_r : M_m\rangle$ 的个数, 设 $|M_s M_r\rangle$ 的基函数共有 n 个, $|M_m\rangle$ 的基函数共有 m 个, 则 $|M_s M_r : M_m\rangle$ 有 $n \times m$ 个.

基函数确定后, 再看描述互相碰撞东西的大密度矩阵 $\rho^r \cdot \rho^m$. 这里 $\rho^r \cdot \rho^m$ 是自由基密度矩阵 ρ^r 和中性分子密度矩阵 ρ^m 的直接乘积(或外积). 类似(6-316)式, 则有

$$(\rho^r \cdot \rho^m)_{\bar{E}} = P(\rho^r \cdot \rho^m)_{\bar{m}} P \quad (6-324)$$

利用(6-324)式, 我们还不能直接列出象(6-317)式那样的式子, 因为 $P(\rho^r \cdot \rho^m)_{\bar{m}} P$ 并不是交换后自由基的密度矩阵, 而是交换后整个“碰撞对”的大密度矩阵, 我们需要的只是交换后自由基的密度矩阵, 为此引入一类“收缩算符” Ω^m 和 Ω^r , 使得

$$(\rho^r)_{\bar{E}} = \Omega^m \{P(\rho^r \cdot \rho^m)P\} \quad (6-325a)$$

$$(\rho^m)_{\text{后}} = \Omega^r \{P(\rho^r \cdot \rho^m)P\} \quad (6-325b)$$

对于 ESR, 只需要(6-325a)式不需要(6-325b)式. Ω^m 的作用是把 $(\rho^r \cdot \rho^m)_{\text{后}}$ 对所有在分子 m 的自旋函数是对角化的矩阵元求平均, 即

$$\begin{aligned} (\rho_{ij}^r)_{\text{后}} &= \langle i | \Omega^m (P \rho^r \cdot \rho^m P) | j \rangle \\ &= \sum_{\alpha} \frac{\langle i\alpha | P \rho^r \cdot \rho^m P | j\alpha \rangle}{\text{Tr} \rho^m} \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{k, \beta} \sum_{k', \beta'} \frac{\langle i\alpha | P | k\beta \rangle (\rho^r)_{kk'} (\rho^m)_{\beta\beta'} \langle k'\beta' | P | j\alpha \rangle}{\text{Tr} \rho^m} \end{aligned} \quad (6-326)$$

(6-326) 式中拉丁字母 i, j, k 表示自由基 r 的自旋状态, 希腊字母 α, β 表示分子 m 的自旋状态. 这样, 化学交换对自由基密度矩阵的贡献是

$$\left(\frac{d\rho^r}{dt} \right)_{\text{交换}} = \frac{\Omega^m \{P(\rho^r \cdot \rho^m)P\} - \rho^r}{\tau_r} \quad (6-327)$$

式中 τ_r 是交换过程中自由基的平均寿命. 类此, 也可得到

$$\left(\frac{d\rho^m}{dt} \right)_{\text{交换}} = \frac{\Omega^r \{P(\rho^r \cdot \rho^m)P\} - \rho^m}{\tau_m} \quad (6-328)$$

但对于 ESR, (6-328)式没有用处.

到此为止, 可以说计算 ESR 线型的问题已经在原则上解决了. 但事实上, 解(6-327)式变得很困难, 因为(6-325a)式使(6-327)式变成非线性方程, 幸而, 对 ESR 来说, 我们往往可以采用它的“高温近似解”, 即

$$\rho_0 = \frac{\exp(-\hat{\mathcal{H}}/kT)}{\text{Tr}\{\exp(-\hat{\mathcal{H}}/kT)\}} \approx \frac{\hat{\epsilon} - \hat{\mathcal{H}}/kT}{\text{Tr}(\hat{\epsilon})} \equiv \frac{\hat{\epsilon}}{N} + \frac{\hat{\sigma}^0}{N} \quad (6-329)$$

而且, 即使体系并不是处在热平衡状态, 只要温度足够高且体系处在离热平衡状态不太远的状态中, 仍可把密度矩阵写成

$$\rho = \frac{\hat{\epsilon}}{N} + \frac{\hat{\sigma}}{N} \quad (6-330)$$

这里, $\hat{\sigma}$ 是一个小的量, 所有从 ESR 得到的信息都包含在 $\hat{\sigma}$ 中, 我们可用它来计算 ESR 谱, 从(6-330)式有

$$\begin{aligned}
 & \left| \frac{1}{2} \alpha \right\rangle \quad \left| \frac{1}{2} \beta \right\rangle \quad \left| -\frac{1}{2} \alpha \right\rangle \quad \left| -\frac{1}{2} \beta \right\rangle \quad |\alpha\rangle \quad |\beta\rangle \\
 \sigma^r \cdot \varepsilon^m = & \begin{bmatrix} \sigma_{11}^r & \sigma_{12}^r & \sigma_{13}^r & \sigma_{14}^r \\ \sigma_{21}^r & \sigma_{22}^r & \sigma_{23}^r & \sigma_{24}^r \\ \sigma_{31}^r & \sigma_{32}^r & \sigma_{33}^r & \sigma_{34}^r \\ \sigma_{41}^r & \sigma_{42}^r & \sigma_{43}^r & \sigma_{44}^r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\
 & |1, 1\rangle \quad |1, 2\rangle \quad |2, 1\rangle \quad |2, 2\rangle \quad |3, 1\rangle \quad |3, 2\rangle \quad |4, 1\rangle \quad |4, 2\rangle \\
 = & \begin{bmatrix} \sigma_{11}^r & 0 & \sigma_{12}^r & 0 & \sigma_{13}^r & 0 & \sigma_{14}^r & 0 \\ 0 & \sigma_{11}^r & 0 & \sigma_{12}^r & 0 & \sigma_{13}^r & 0 & \sigma_{14}^r \\ \sigma_{21}^r & 0 & \sigma_{22}^r & 0 & \sigma_{23}^r & 0 & \sigma_{24}^r & 0 \\ 0 & \sigma_{21}^r & 0 & \sigma_{22}^r & 0 & \sigma_{23}^r & 0 & \sigma_{24}^r \\ \sigma_{31}^r & 0 & \sigma_{32}^r & 0 & \sigma_{33}^r & 0 & \sigma_{34}^r & 0 \\ 0 & \sigma_{31}^r & 0 & \sigma_{32}^r & 0 & \sigma_{33}^r & 0 & \sigma_{34}^r \\ \sigma_{41}^r & 0 & \sigma_{42}^r & 0 & \sigma_{43}^r & 0 & \sigma_{44}^r & 0 \\ 0 & \sigma_{41}^r & 0 & \sigma_{42}^r & 0 & \sigma_{43}^r & 0 & \sigma_{44}^r \end{bmatrix} \\
 & \hspace{20em} (6-336)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \varepsilon^r \cdot \sigma^m = & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11}^m & \sigma_{12}^m \\ \sigma_{21}^m & \sigma_{22}^m \end{bmatrix} \\
 = & \begin{bmatrix} \sigma_{11}^m & \sigma_{12}^m & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sigma_{21}^m & \sigma_{22}^m & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{11}^m & \sigma_{12}^m & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{21}^m & \sigma_{22}^m & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_{11}^m & \sigma_{12}^m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_{21}^m & \sigma_{22}^m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_{11}^m & \sigma_{12}^m \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_{21}^m & \sigma_{22}^m \end{bmatrix} \\
 & \hspace{20em} (6-337)
 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{d\rho_{31}^r}{dt}\right)_{\text{交换}} = \frac{\frac{\rho_{31}^r + \rho_{42}^r}{2} - \rho_{31}^r}{\tau_r} = \frac{\frac{1}{2}(\rho_{42}^r - \rho_{31}^r)}{\tau_r} \quad (6-341a)$$

$$\left(\frac{d\rho_{42}^r}{dt}\right)_{\text{交换}} = \frac{\frac{\rho_{42}^r + \rho_{31}^r}{2} - \rho_{42}^r}{\tau_r} = \frac{\frac{1}{2}(\rho_{31}^r - \rho_{42}^r)}{\tau_r} \quad (6-341b)$$

可以看出,在慢交换时,当微波频率接近1—3跃迁的共振频率时, ρ_{42}^r 比 ρ_{31}^r 小得多,可以忽略.因此(6-341a)式预言交换作用应对线宽有 $\frac{1}{2}\tau$ 的贡献,这就符合6-10节第二段的定性讨论,一般说来,若自由基有 n 个可能的核自旋状态, $f(\omega)$ 是 n 个密度矩阵元之和

$$f(\omega) = \sum \rho_{ij}^r \quad (6-342)$$

对于第 kl 个元素的交换速率项,则为

$$\left(\frac{d\rho_{kl}^r}{dt}\right)_{\text{交换}} = \frac{(\sum \rho_{ij}^r)/n - \rho_{kl}^r}{\tau_r} \quad (6-343)$$

如果有一些核是等性核,这就有简并跃迁,如果所有的跃迁有相同的 T_2 ,那么简并跃迁的密度矩阵元是相同的.这时计算也简单,例如上文谈到两个等性核的情况

$$f(\omega) = \mathcal{J}_m(\rho_{51} + \rho_{62} + \rho_{73} + \rho_{84}) \quad (6-344)$$

这里

$$\rho_{62} = \rho_{73} \quad (6-345)$$

因此对跃迁5-1,交换速率项为

$$\frac{d\rho_{51}}{dt} = \frac{\frac{1}{4}(\rho_{51} + \rho_{62} + \rho_{73} + \rho_{84}) - \rho_{51}}{\tau} \quad (6-346)$$

在慢交换时,它对线宽的贡献为 $\frac{3}{4}\tau$.但对于6-2跃迁

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{62}}{dt} &= \frac{\frac{1}{4}(\rho_{51} + \rho_{62} + \rho_{73} + \rho_{84}) - \rho_{62}}{\tau} \\ &= \frac{\frac{1}{4}(\rho_{51} + 2\rho_{62} + \rho_{84}) - \rho_{62}}{\tau} \end{aligned} \quad (6-347)$$

在慢交换时，它对线宽的贡献为 $\frac{1}{2} \tau$ 。

对于 Alexander 方法我们准备再作进一步讨论，只介绍此法主要思想，在此基础上可阅读 Alexander 原文。

6-13 用弛豫矩阵法处理化学交换问题

线型的弛豫矩阵理论只适用于短相关时间的情况，因此不能用它处理整个交换速率范围。这个理论通常只是用来计算线宽，而不是整个波谱。所以这节我们就用它计算在快速交换时，交换作用对线宽的贡献。

设自由基只有一个自旋为 I 的核，并且超精细偶合常数 a 是随时间涨落的，则

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H_z \hat{S}_z + a(t) \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (6-348)$$

为简单起见，我们进一步假设 $a(t)$ 只能取两个值 a_1 和 a_2 ，它无规地在这两个数值间跳跃，而且是等几率的，在快交换范围，谱线位置相当于平均超精细偶合常数 \bar{a} ，其中

$$\bar{a} = \frac{1}{2} (a_1 + a_2) \quad (6-349)$$

因此，我们可以把(6-348)式改写为

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H_z \hat{S}_z + \bar{a} \hat{S} \cdot \hat{I} + \{a(t) - \bar{a}\} \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (6-350)$$

现在(6-350)式的前两项是和时间无关的，它们决定着跃迁频率。第三项是时间 t 的无规函数，它导致谱线的增宽，我们假定超精细偶合是很小的，可以用一级近似，亦即可以忽略 $\hat{S}_x \hat{I}_x$, $\hat{S}_y \hat{I}_y$ 的贡献，只在(6-350)式中保留 $\hat{S}_z \hat{I}_z$ 的项。从(6-350)式的前两项知道跃迁频率为

$$h\nu = g\beta H_z + \bar{a} M_I \quad (6-351)$$

其本征函数为乘积函数 $|M_S, M_I\rangle$ 。由于这体系中没有简并跃迁，因此线宽为

$$(1/T_2)_{aa'} = -R_{aa'aa'} \quad (6-352)$$

对于 $\Delta M_S = 1$, $\Delta M_I = 0$ 跃迁，我们可将状态标记如下，即令

$$\alpha = \left| +\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \quad \alpha' = \left| -\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \quad (6-353)$$

我们需要的弛豫矩阵元是

$$R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'} = 2J_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}(0) - J_{\alpha'\alpha'\alpha'\alpha'}(0) - J_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(0) \quad (6-354)$$

在(6-354)式中我们省写了 \hbar^{-2} 因子,因为它只影响到单位,而单位只要在最后结果中协调一致就行了,注意在(6-354)式中只有 $\omega=0$ 的项,也就是说只有久期贡献,这是因为在哈密顿算符中我们已经忽略了 $\hat{S}_x\hat{I}_x$ 和 $\hat{S}_y\hat{I}_y$ 的贡献. 如果在 \mathcal{H} 中保留了这些项,则还应有相当于 $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = \mp 1$ 跃迁频率处的谱密度. 下面就对(6-354)式逐项地进行具体计算,先看第一项

$$\begin{aligned} & 2J_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}(0) \\ &= 2 \left\langle +\frac{1}{2}, M_I \left| \hat{I}_z \hat{S}_z \right| +\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \left\langle -\frac{1}{2}, M_I \left| \hat{S}_z \hat{I}_z \right| -\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \\ & \quad \times \int_0^\infty \overline{(a(t) - \bar{a})(a(t+\tau) - \bar{a})} d\tau = -\frac{1}{2} M_I^2 \int_0^\infty G(\tau) d\tau \end{aligned} \quad (6-355)$$

计算这个问题的相关函数已在 6-3 节算过. 其条件几率是

$$\begin{aligned} P(a_1:a_{1\tau}) &= P(a_2:a_{2\tau}) = \frac{1}{2} [1 + \exp(-2\tau/\tau_0)] \\ P(a_1:a_{2\tau}) &= P(a_2:a_{1\tau}) = \frac{1}{2} [1 - \exp(-2\tau/\tau_0)] \end{aligned} \quad (6-356)$$

故

$$\begin{aligned} G(\tau) &= \overline{(a(t) - \bar{a})(a(t+\tau) - \bar{a})} \\ &= \sum_{i,j=1,2} (P(i)a_i P(i:j, \tau)a_j - \bar{a}^2) \end{aligned} \quad (6-357)$$

我们令 $P(1) = P(2) = \frac{1}{2}$, 则得

$$G(\tau) = \frac{1}{4} (a_1 - a_2)^2 \exp(-2\tau/\tau_0) \quad (6-358)$$

将 $G(\tau)$ 代入(6-355)式中进行积分, 即得

$$2J_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}(0) = -\frac{1}{16} M_I^2 (a_1 - a_2)^2 \tau_0 \quad (6-359)$$

同理我们可以计算 $J_{\alpha'\alpha'\alpha'\alpha'}(0)$ 和 $J_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(0)$, 它们和 $J_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}(0)$ 的区

别只是在矩阵元上, 因此

$$J_{\alpha'\alpha'\alpha'}(0) = \frac{1}{32} M_I^2 (a_1 - a_2)^2 \tau_0 \quad (6-360)$$

$$J_{\alpha\alpha\alpha}(0) = \frac{1}{32} M_I^2 (a_1 - a_2)^2 \tau_0 \quad (6-361)$$

最后将所有对线宽的贡献加起来, 即得

$$(1/T_2)_{\alpha\alpha'} = -R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'} = \frac{1}{8} M_I^2 (a_1 - a_2)^2 \tau_0 \quad (6-362)$$

这就是以前已得到过的式子.

如果有两个核, 它们的 $a^{(1)}(t)$, $a^{(2)}(t)$ 也是跳跃在两个值 a_1 和 a_2 间, 并且当一个核的值为 a_1 时, 另一个必为 a_2 , 反之亦然. 两种排列方式是等几率的, 即

$$P(a_1^{(1)} a_2^{(2)}) = P(a_1^{(2)} a_2^{(1)}) = \frac{1}{2} \quad (6-363)$$

$$P(a_1^{(1)} a_1^{(2)}) = P(a_2^{(1)} a_2^{(2)}) = 0 \quad (6-364)$$

$$P(a_1^{(1)} a_2^{(2)}; a_1^{(1)} a_2^{(2)}, \tau) = P(a_1^{(2)} a_2^{(1)}; a_1^{(2)} a_2^{(1)}, \tau) \quad (6-365)$$

$$P(a_1^{(1)} a_2^{(2)}; a_1^{(2)} a_2^{(1)}, \tau) = P(a_1^{(2)} a_2^{(1)}; a_1^{(1)} a_2^{(2)}, \tau) \quad (6-366)$$

计算方法和上面单核情况相似, 我们不作详细推导, 最后结果是

$$(1/T_2) = \frac{1}{8} (M_I^{(1)} - M_I^{(2)})^2 (a_1 - a_2)^2 \tau_0 \quad (6-367)$$

(6-367) 式清楚地表现出交替线宽效应. 即凡 $M_I^{(1)} = M_I^{(2)}$ 的线不增宽, 其余的线要不同程度地增宽. (6-367) 式很容易推广到多核体系. 如果交换发生在两组完全等性核之间, 则 $M_I^{(1)}$ 代表第一组完全等性核的合成核自旋量子数.

关于用弛豫矩阵法处理化学交换问题只作上述的简单介绍, 不准备作进一步讨论. 但在结束本节之前需作一点说明, 因为迄今为止, 我们用弛豫矩阵法得到的结果完全相同于用修正 Bloch 方程得到的结果, 这样读者自然会问: 弛豫矩阵法究竟比修正 Bloch 方程法有哪些更高明的地方呢? 我们说此法之所以得到和 Bloch 法相同的结果是基于两条假设上的. 第一条假设是, 我们在超精细相互作用项上用了一级近似, 即只保留 $\hat{S}_z \hat{I}_z$ 的项, 忽略了 $\hat{S}_x \hat{I}_x$ 和 $\hat{S}_y \hat{I}_y$ 的贡献, 用一句术语, 即只保留了“久期项”贡献.

第二条假设是,我们用了“跳跃模型”。对于第一条假设,多数的化学交换问题都是满足的,因自由基的超精细偶合常数总是很小,即使是 a 较大的情况,不能用一级近似,弛豫矩阵法也毫无困难,相关函数还是一样的,不同的地方只在矩阵元上,计算弛豫矩阵元的基函数是静态哈密顿算符的本征函数,它是简单乘积函数的线性组合,所以只是计算稍繁复一些。对于第二条假设完全是我们强加的,弛豫矩阵法不一定局限于跳跃模型,实际上,对于多位跳跃的复杂跳跃模型,弛豫矩阵法就比 Bloch 方程好,因为计算多跳问题的相关函数要比处理多跳问题的 Bloch 方程容易一些,而且此法还可以处理超精细偶合常数是连续变化的情况,如阻碍内旋转问题。这些就是比 Bloch 法好的地方,详见 Freed 和 Fraenkel 的文章^[176]。

6-14 基本线宽: 塞曼和超精细相互作用的贡献

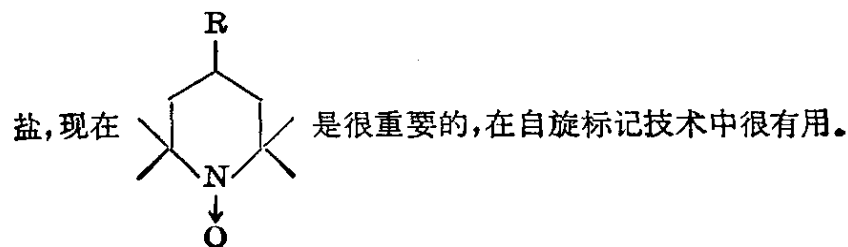
上文对由化学交换引起的线型变化作了讨论,从这节起我们概要的介绍一下引起线宽变化的一些更基本的因素,这些因素可统称为物理因素以区别于化学交换。

图 6-19(a) 是 VOSO_4 水溶液的 ESR 谱,八线是 ^{51}V 核贡献的,从图可以看出它的线宽具有明显的不对称增宽,它们满足下一关系式

$$\frac{1}{T_2} = A + BM_I + CM_I^2 \quad (6-368)$$

这种现象在过渡金属离子的 ESR 谱中是常见的,图 6-19(b) 是乙酰基丙酮铜在氯仿溶液中的 ESR 谱,它也具有不对称增宽,不过这里有 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 的贡献叠加在一起。在室温的自由基的 ESR 谱中,这种现象极难看到。但在低温时,氧氮自由基¹⁾也反映出这

1) nitroxide radical 译成氧氮自由基,它是一类很稳定的自由基,最早是 Fremy



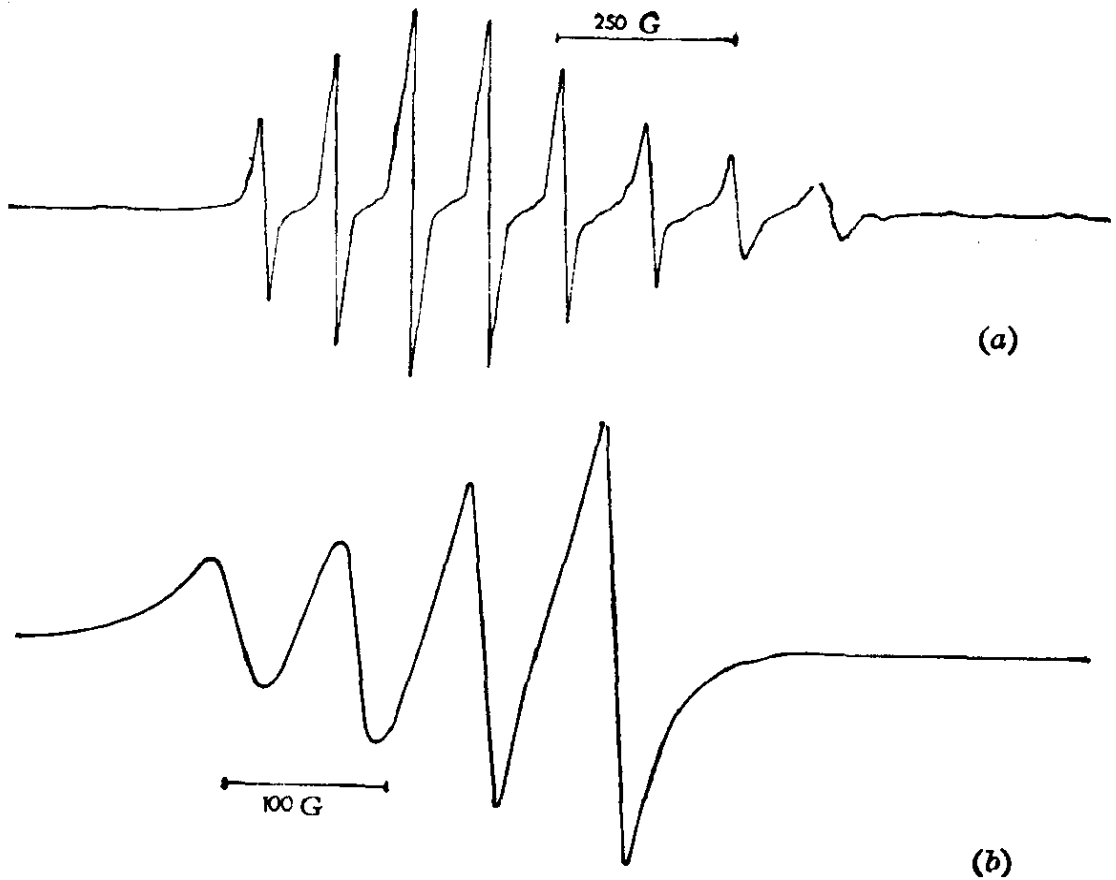


图 6-19

(a) VOSO_4 水溶液的 ESR 谱

八线是 ^{51}V ($I = \frac{7}{2}$) 贡献的, 其线宽变化规律满足 (6-368) 式

(b) 乙酰基丙酮铜在氯仿溶液中的 ESR 谱

此图也显示了线宽变化, 但这里 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 的贡献未分开

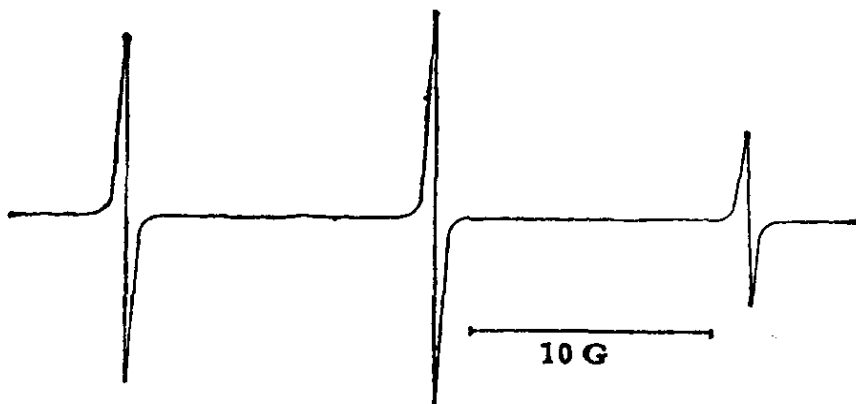


图 6-20 Fremy 盐 ($\text{K}_2\text{NO}(\text{SO}_3)_2^-$) 在甘油-水溶液中的 ESR 谱
(注意 Fremy 盐在水溶液中是线幅相等的三线, 在粘稠溶液中由于三线线宽不同, 故表现出不等的线幅, 并且是不对称的)

种不对称增宽(图 6-20)。

这节就要讨论产生这种不对称线宽的原因，这里我们处理的是 $S = \frac{1}{2}$ 体系。如果顺磁物质具有各向异性的塞曼和超精细相互作用，则顺磁分子在溶液中滚动时就会导致这种不对称增宽效应。这是因为由于 g 和 A 是各向异性的，所以当分子取向改变时，谱线位置要改变，而当自由基分子在溶液中无规滚动时

$$\left(\frac{1}{T_2}\right) \sim (\Delta\omega)^2 \tau_0 \quad (6-369)$$

这里 $\Delta\omega$ 就是各向异性引起的谱线频率的改变， τ_0 是滚动的相关时间。

对于具有各向异性的 g 和 A 的分子， $\Delta\omega$ 的贡献有两部分

$$\Delta\omega = (\Delta\omega)_g + (\Delta\omega)_A \quad (6-370)$$

因此将(6-370)式代入(6-369)式，即得三项

$$\left(\frac{1}{T_2}\right) \sim [\{(\Delta\omega)_g\}^2 + \{(\Delta\omega)_A\}^2 + \{(\Delta\omega)_g(\Delta\omega)_A\}] \tau_0 \quad (6-371)$$

我们知道， g 的改变只是改变整个谱的中心位置，对于每条超精细线位移是相同的，谱线间相对距离不变，所以它是均匀增宽。 A 的改变只改变超精细线的相对距离，而不改变整个谱的中心位置，所以它只能产生对称增宽，中央线仍保持尖锐。当 g ， A 都改变时，这就会导致不对称的增宽现象，图 6-21 就表示了这种情况。

从(6-371)式也可看出，由于 $(\Delta\omega)_g$ 和 M_I 无关， $(\Delta\omega)_A$ 正比于 M_I ， $\{(\Delta\omega)_A\}^2$ 正比于 M_I^2 。所以对于 M_I 和 $-M_I$ 增宽相同，产生对称增宽，只有 $\{(\Delta\omega)_g(\Delta\omega)_A\}$ 的交叉贡献才导致不对称增宽。令

$$\left. \begin{aligned} A &\equiv \{(\Delta\omega)_g\}^2 \tau_0 \\ BM_I &\equiv \{(\Delta\omega)_g(\Delta\omega)_A\} \tau_0 \\ CM_I^2 &\equiv \{(\Delta\omega)_A\}^2 \tau_0 \end{aligned} \right\} \quad (6-372)$$

代入(6-371)式即得(6-368)式。

需要指出，上面的定性讨论虽对产生不对称增宽的物理基础给了明确的直观解释，但应了解这是不完全的，这里我们只考虑了久期项的贡献，下面就从理论上对它作较深入的分析。

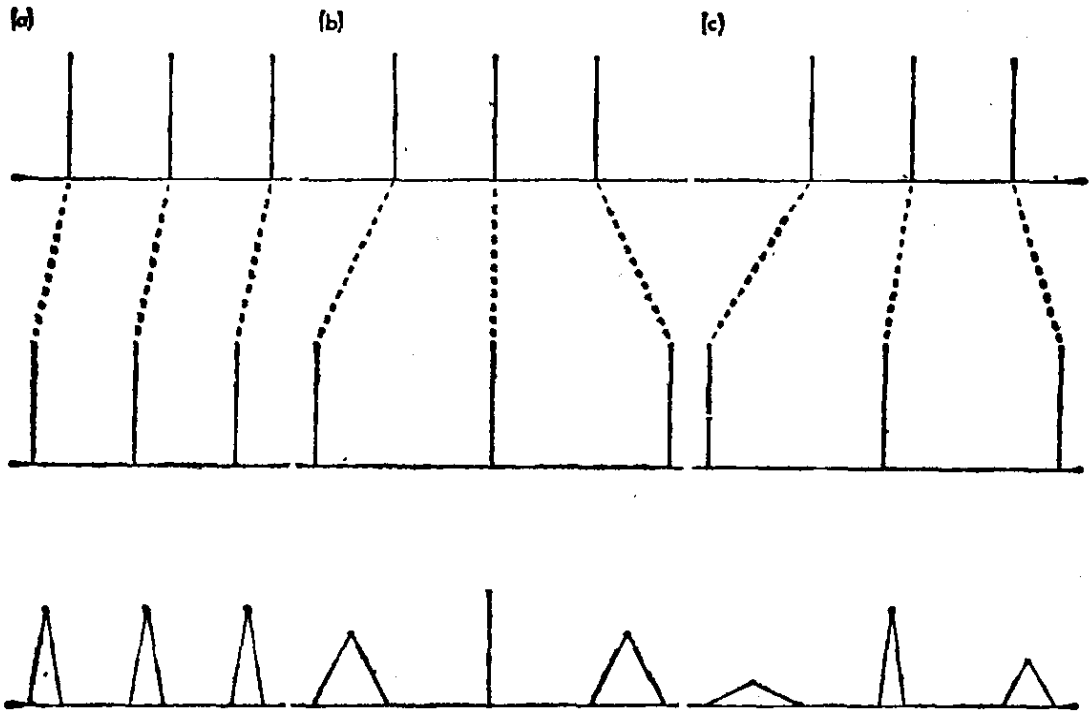


图 6-21 从各向异性磁相互作用的调制产生的对线宽的久期贡献

- (a) 只有各向异性塞曼相互作用, 产生均匀增宽
- (b) 只有各向异性超精细相互作用, 产生对称增宽
- (c) 塞曼和超精细作用的交叉贡献产生不对称增宽

我们考虑 $S = \frac{1}{2}$ 的体系, 它只具有一个自旋为 I 的核. 在空间固定的坐标系中, 可将自旋哈密顿算符写成

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta H_{\alpha} g_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} + \hat{I}_{\alpha} A_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} \quad (6-373)$$

式中 $g_{\alpha\beta}$ 和 $A_{\alpha\beta}$ 是 g 和 A 张量在实验坐标系中的张量元素. 这里采用了张量的习惯记号, 即凡有重复出现的指标时就应自动地对这个指标求和, 如

$$\begin{aligned} H_{\alpha} g_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} &\equiv \sum_{\alpha} \sum_{\beta} H_{\alpha} g_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} \\ &= H_x g_{xx} S_x + H_x g_{xy} S_y + \cdots + H_x g_{xz} S_z \end{aligned} \quad (6-374)$$

应当注意: 含时微扰项只依赖于张量的各向异性部分, 所以只要考虑张量的各向异性部分, 把各向同性部分减去, 得

$$g'_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} g \quad (6-375)$$

$$A^0_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} a \quad (6-376)$$

式中

$$g = \frac{1}{3} g_{aa} \quad a = \frac{1}{3} A_{aa} \quad (6-377)$$

这样,我们就可把哈密顿算符写成

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_t \quad (6-378)$$

式中

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = g\beta H \cdot \hat{S} + a\hat{I} \cdot \hat{S} \quad (6-379)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_t = \beta H_\alpha g'_{\alpha\beta} \hat{S}_\beta + \hat{I}_\alpha A_{\alpha\beta}^0 \hat{S}_\beta \quad (6-380)$$

要计算弛豫矩阵,用(6-380)式是不方便的,因为这里的张量元素本身就是依赖时间的,原因是在空间固定坐标系中,分子取向不断在改变.要克服这个困难,只要将坐标系转变到分子固定的坐标系中就好了,这时分子转动时坐标系也随之变动,在分子固定坐标系的张量元素不依赖于时间.处理这类问题文献中有两种办法,第一种是 Freed 和 Fraenkel 提出的^[176,177].这种方法很好,但它牵涉到不可约球张量算符, Wigner 旋转矩阵等较深的知识.第二种是 Carrington 和 Longuet-Higgins 的办法^[178].他们的数学方法较熟悉,故本书采用第二种方法讨论之.

我们用英文字母 a, b 指分子固定坐标系,希腊字母 α, β 指空间固定坐标系,用 l_{aa}, l_{ab} 等表示方向余弦,所以把张量变换到分子固定坐标系中,有

$$g'_{\alpha\beta} = l_{\alpha a} g'_{ab} l_{b\beta} \quad (6-381)$$

所以变换后的含时哈密顿算符为

$$\hat{\mathcal{H}}_t = \beta H_\alpha l_{\alpha a} g'_{ab} l_{b\beta} \hat{S}_\beta + \hat{I}_\alpha l_{\alpha a} A_{ab}^0 l_{b\beta} \hat{S}_\beta \quad (6-382)$$

是不依赖于时间的,与时间有关的只包含在方向余弦中,我们令 H 的方向为实验坐标系的 z 方向,(6-382)式可改写成

$$\hat{\mathcal{H}}_t = \beta H_z l_{z\alpha} g'_{\alpha\beta} l_{\beta z} \hat{S}_\beta + \hat{I}_\alpha l_{\alpha a} A_{ab}^0 l_{b\beta} \hat{S}_\beta \quad (6-383)$$

注意(6-383)式中所包含的项是很多的,我们可把这些项分成三类:第一类称为“久期项”(secular terms),它是最主要的贡献,这里电子和核自旋算符都只有 z 分量,即

$$\hat{\mathcal{H}}_t^{\text{久期}} = \beta H_z l_{z\alpha} g'_{\alpha\beta} l_{\beta z} \hat{S}_z + \hat{I}_z l_{z\alpha} A_{\alpha\beta}^0 l_{\beta z} \hat{S}_z \quad (6-384)$$

由于它只牵涉到 $\hat{S}_z \hat{I}_z$ 算符, 故它不导致自旋能级间的跃迁. 第二类称为“膺久期项”(pseudo-secular terms), 这就是电子自旋算符只包含 \hat{S}_z , 而核自旋算符包含 \hat{I}_x 和 \hat{I}_y , 如 $\hat{I}_x l_{x\alpha} A_{ab}^0 l_{bz} \hat{S}_z$, $\hat{I}_y l_{y\alpha} A_{ab}^0 l_{bz} \hat{S}_z$ 等, 它会引起核自旋跃迁, 第三类称为“非久期项”(non-secular terms), 它是电子自旋算符 \hat{S}_x 和 \hat{S}_y 有关的项, 如 $H_x l_{x\alpha} g'_{ab} l_{bz} \hat{S}_x$, $\hat{I}_x l_{x\alpha} A_{ab}^0 l_{bz} \hat{S}_y$, $\hat{I}_x l_{x\alpha} A_{ab}^0 l_{bz} \hat{S}_x$ 等, 这些项会引起电子自旋跃迁. 在这三类项中, 久期项是主要的, 但是后两种的贡献也不能忽视.

我们先只考虑久期项的贡献, 由于体系中只有一个磁性核, 它没有简并跃迁, 所以对于指定跃迁的线宽只牵涉一个弛豫矩阵元, 即

$$(1/T)_{\alpha\alpha'} = -R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'} \quad (6-385)$$

一般说来, (6-379) 式静态哈密顿算符的本征函数应当是简单乘积函数 $|M_S, M_I\rangle$ 的线性组合, 在计算 $R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}$ 时应当采用本征函数作为基函数. 但是, 对于超精细耦合小的情况, 用简单乘积函数 $|M_S, M_I\rangle$ 作为基函数就可以了, 我们先讨论这种简单情况. 令

$$\alpha \equiv \left| -\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \quad \alpha' \equiv \left| +\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \quad (6-386)$$

则需要的弛豫矩阵元为

$$R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'} = 2J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(0) - J_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(0) - J_{\alpha'\alpha'\alpha'\alpha'}(0) \quad (6-387)$$

下面我们一项一项地计算之, 第一项是

$$J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(0) = \int_0^\infty \overline{\langle \alpha | \mathcal{H}_i^{\text{久期}}(t) | \alpha \rangle \langle \alpha' | \mathcal{H}_i^{\text{久期}}(t+\tau) | \alpha' \rangle} d\tau \quad (6-388)$$

将(6-384)式的 $\mathcal{H}_i^{\text{久期}}$ 表达式代入(6-388)式即得三项, 可写成

$$J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(0) = J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(g', g') + J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(g', A^0) + J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(A^0, A^0) \quad (6-389)$$

式中

$$\begin{aligned} J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(g', g') &= \beta^2 H_z^2 \left\langle -\frac{1}{2}, M_I \left| g'_{ab} \hat{S}_z \right| -\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \\ &\quad \times \left\langle +\frac{1}{2}, M_I \left| g'_{ij} \hat{S}_z \right| +\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \\ &\quad \times \int_0^\infty \overline{(l_{x\alpha} l_{bz})_t (l_{zi} l_{jz})_{t+\tau}} d\tau \end{aligned} \quad (6-390)$$

$$\begin{aligned}
 J_{\alpha\alpha'\alpha'}(A^0, A^0) &= \left\langle -\frac{1}{2}, M_I \left| A_{ab}^0 \hat{S}_z \hat{I}_z \right| -\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \\
 &\quad \times \left\langle +\frac{1}{2}, M_I \left| A_{ij}^0 \hat{S}_z \hat{I}_z \right| +\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \\
 &\quad \times \int_0^\infty \overline{(l_{za}l_{bz})_t (l_{zi}l_{jz})_{t+\tau}} d\tau \quad (6-391)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 J_{\alpha\alpha'\alpha'}(g', A^0) &= 2\beta H_z \left\langle -\frac{1}{2}, M_I \left| g'_{ab} \hat{S}_z \right| -\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \\
 &\quad \times \left\langle +\frac{1}{2}, M_I \left| A_{ij}^0 \hat{S}_z \hat{I}_z \right| +\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \\
 &\quad \times \int_0^\infty \overline{(l_{za}l_{bz})_t (l_{zi}l_{jz})_{t+\tau}} d\tau \quad (6-392)
 \end{aligned}$$

矩阵元的计算是很容易的,问题在于谱密度积分,我们首先假定方向余弦具有指数衰减的相关函数,因此积分可写成

$$\begin{aligned}
 &\int_0^\infty \overline{(l_{za}l_{bz})_t (l_{zi}l_{jz})_{t+\tau}} d\tau \\
 &= \langle l_{za}l_{bz}l_{zi}l_{jz} \rangle \int_0^\infty \exp(-\tau/\tau_0) d\tau \\
 &= \langle l_{za}l_{bz}l_{zi}l_{jz} \rangle \tau_0 \quad (6-393)
 \end{aligned}$$

现在的问题在于计算角括号 $\langle \rangle$ 所表示的平均值,括号内牵涉四个方向余弦的乘积.首先注意到,由于方向余弦的正交性,指标必须成对相等.由于下标是对称出现的,因此它必须有下一形式:

$$\langle l_{za}l_{bz}l_{zi}l_{jz} \rangle = p(\delta_{ab}\delta_{ij} + \delta_{ai}\delta_{bj} + \delta_{aj}\delta_{bi}) \quad (6-394)$$

式中 p 是常数,要找出这个常数,我们利用方向余弦的归一化性质,由于

$$l_{za}l_{az} = 1 \quad (6-395)$$

故

$$\langle l_{za}l_{az}l_{zi}l_{iz} \rangle = 1 \quad (6-396)$$

而从(6-394)式中,则有

$$\langle l_{za}l_{az}l_{zi}l_{iz} \rangle = p(\delta_{aa}\delta_{ii} + \delta_{ai}\delta_{ai} + \delta_{ai}\delta_{ai}) \quad (6-397)$$

注意

$$\delta_{aa}\delta_{ii} = (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}) = 3 \times 3 = 9$$

而 $\delta_{ai}\delta_{ai}$ 当 a 可以 x, y, z 变, 而 i 必须跟着变, 所以它为 3, 故

$$\langle l_{za}l_{az}l_{zi}l_{iz} \rangle = p(9+3+3) = 15p \quad (6-398)$$

比较(6-396)和(6-398)式, 即得

$$p = \frac{1}{15} \quad (6-399)$$

因此

$$J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(g', g') = -\frac{1}{4} \beta^2 H_z^2 g'_{ab} g'_{ij} \frac{1}{15} (\delta_{ab}\delta_{ij} + \delta_{ai}\delta_{bj} + \delta_{aj}\delta_{bi}) \tau_0 \quad (6-400)$$

我们写出指标的所有允许值的和, 就不难看出它还原到

$$J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(g', g') = -\frac{1}{4} \beta^2 H_z^2 \frac{2}{15} (g'_{ab} g'_{ab}) \tau_0 \quad (6-401)$$

$(g'_{ab} g'_{ab})$ 是张量中所有元素的平方和, 它是一个不变量, 不依赖于坐标系的选择, 称它为“张量和它自身的内积”, 记作 $(g:g)$. 采用这个记号后, (6-401)式可写成

$$J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(g', g') = -\frac{1}{4} \beta^2 H_z^2 (g':g') \frac{2}{15} \tau_0 \quad (6-402)$$

(6-389)式中另外两项的计算也是同样的, 其结果是

$$J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(A^0, A^0) = -\frac{1}{4} M_I^2 (A^0:A^0) \frac{2}{15} \tau_0 \quad (6-403)$$

$$J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(g', A^0) = -\frac{1}{4} \beta H_z M_I (g':A^0) \frac{4}{15} \tau_0 \quad (6-404)$$

(6-387)式中的剩下两项也可用上述的方法进行计算, 它的改变只在矩阵元上, 很明显这就得到久期项贡献的最后结果为

$$\left(\frac{1}{T_2} \right)_{\text{久期}} = A_{\text{久期}} + B_{\text{久期}} M_I + C_{\text{久期}} M_I^2 \quad (6-405)$$

收集所有项后, 其系数有下列明确的表达式:

$$A_{\text{久期}} = \frac{2}{15} \beta^2 H_z^2 (g':g') \tau_0 \quad (6-406)$$

$$B_{\text{久期}} = \frac{4}{15} \beta H_z (g':A^0) \tau_0 \quad (6-407)$$

$$C_{\text{久期}} = \frac{2}{15} (A^0:A^0) \tau_0 \quad (6-408)$$

上述结果清楚地反映了实验谱的特征,然而它不会是定量准确的,因为我们忽略了膺久期项和非久期项的贡献,要考虑这些项,理论就很复杂,主要区别有下列三点:

(a) 它有非零的非对角线矩阵元。

(b) 在电子共振频率 ω_e , 核共振频率 ω_n 和 $\omega_e \pm \omega_n$ 频率处, 有谱密度. 在短相关时间时, 如 $\tau_c \sim 10^{-11}$ 秒, 我们可近似地写成

$$\frac{\tau_c}{1 + \omega_n^2 \tau_c^2} \simeq \tau_c \quad \frac{\tau_c}{1 + (\omega_e \pm \omega_n)^2 \tau_c^2} \cong \frac{\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2} \quad (6-409)$$

(c) 它牵涉到如 $\langle l_{\alpha\alpha} l_{\beta\beta} l_{\alpha\beta} l_{\beta\alpha} \rangle$ 这样平均值的求法, 根据正交性知道希腊字母必须两两相等. 所以要计算的是具有 $\langle l_{\alpha\alpha} l_{\beta\alpha} l_{\beta\beta} l_{j\beta} \rangle$ 这样的平均值, 类似以前的讨论, 我们知此平均值应具有下一形式

$$\langle l_{\alpha\alpha} l_{\beta\alpha} l_{\beta\beta} l_{j\beta} \rangle = a\delta_{\alpha\beta}\delta_{ij} + b\delta_{\alpha i}\delta_{\beta j} + c\delta_{\alpha j}\delta_{\beta i} \quad (6-410)$$

要得到系数, 我们利用方向余弦的正交性和归一化性质, 首先从归一化性质

$$\langle l_{\alpha\alpha} l_{\alpha\alpha} l_{\beta\beta} l_{\beta\beta} \rangle = 1 = a\delta_{\alpha\alpha}\delta_{ii} + b\delta_{\alpha i}\delta_{\alpha i} + c\delta_{\alpha i}\delta_{\alpha i} \quad (6-411)$$

即

$$9a + 3b + 3c = 1 \quad (6-412)$$

再利用正交性

$$l_{\alpha\alpha} l_{\alpha\beta} = 0 \quad (6-413)$$

故有

$$\langle l_{\alpha\alpha} l_{\beta\alpha} l_{\beta\beta} l_{j\beta} \rangle = 0 = a\delta_{\alpha\beta}\delta_{\alpha j} + b\delta_{\alpha\alpha}\delta_{\beta j} + c\delta_{\alpha j}\delta_{\beta\alpha} \quad (6-414)$$

因此

$$a + 3b + c = 0 \quad (6-415)$$

类此, 由于

$$\langle l_{\alpha\alpha} l_{\beta\alpha} l_{\beta\beta} l_{\alpha\beta} \rangle = 0 \quad (6-416)$$

得

$$a + b + 3c = 0 \quad (6-417)$$

解(6-412)(6-415)(6-417)的联立方程, 即得

$$a = \frac{2}{15} \quad b = c = -\frac{1}{30} \quad (6-418)$$

因此

$$\langle l_{\alpha\alpha} l_{\beta\alpha} l_{\beta i} l_{j\beta} \rangle = \frac{1}{30} (4\delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \delta_{\alpha i} \delta_{\beta j} - \delta_{\alpha j} \delta_{\beta i}) \quad (6-419)$$

根据这些结果, 我们可以处理膺久期项和非久期项的贡献, 计算是很繁复的, 我们就不细做了, 最后结果(包括久期项贡献在内)为

$$A = \beta^2 H_z^2 (g' : g') \left\{ \frac{2}{15} j_0 + \frac{1}{10} j_1 \right\} + I(I+1) (A^0 : A^0) \left\{ \frac{1}{20} j_0 + \frac{7}{60} j_1 \right\} \quad (6-420)$$

$$B = \beta H_z (g' : A^0) \left\{ \frac{4}{15} j_0 + \frac{1}{5} j_1 \right\} \quad (6-421)$$

$$C = (A^0 : A^0) \left\{ \frac{1}{12} j_0 - \frac{1}{60} j_1 \right\} \quad (6-422)$$

式中

$$j_0 = \tau_c \quad j_1 = \frac{\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2} \quad (6-423)$$

再强调一句, 上述结果是在假设(b), 即短相关时间下取得的, 特别是膺久期项会给出 j_0 的项, 所以比较(6-420)—(6-422)和(6-406)—(6-408)式知道, 膺久期项贡献也是很重要的。

Kivelson^[179]详细地在各种浓度、温度、磁场范围内研究了乙酰基丙酮钒的甲苯溶液的 ESR 谱, 这是一个理想的体系, 因为第一它没有未分辨开的超精细结构, 第二它没有简并跃迁。但是在这体系中 5V 的超精细分裂并不是很小的, 因此上述的简化理论还不能准确地反映这个体系, 需要更严密的理论。这就是在含时哈密顿算符中要保留 $\hat{S}_x \hat{I}_x$ 和 $\hat{S}_y \hat{I}_y$ 的项, 此外在计算弛豫矩阵元时, 基函数必须是简单乘积函数的线性组合。Wilson 和 Kivelson 利用 Kubo-Tomita 理论详细地处理这个问题, 得到

$$\left(\frac{1}{T_2} \right) = A' + B' M_I + C' M_I^2 + D' M_I^3 \quad (6-424)$$

实验证明, 要使理论符合实验值, 这个额外项 $D' M_I^3$ 的确是需要的。实验还证明, 在 A' 中必须还有另一种与核自旋无关的弛豫贡献, 这就是“自旋-旋转相互作用弛豫机理”, 下节将简单说明之。

当体系中有多个的磁性核时，如果所有核的偶合常数都不同，而且没有偶然的简并项，上述理论可以直接推广到多核体系，其线型公式为

$$\left(\frac{1}{T_2}\right) = A + \sum_i B_i M_{Ii} + \sum_i C_i M_{Ii}^2 + \sum_{i < j} D_{ij} M_{Ii} M_{Ij} \quad (6-425)$$

式中 i 和 j 标记磁性核，系数 B_i , C_i 见(6-421)(6-422)式。 A_i 由(6-420)式给出，但它的第二项需对所有的磁性核求和，最后一个新项是核自旋量子数的交叉项，它依赖于两个偶合张量的内积，即

$$D_{ij} = (A_i^0 : A_j^0) \left\{ \frac{4}{15} j_0 + \frac{1}{10} j_1 \right\} \quad (6-426)$$

关于(6-425)式的推导和应用请看 Carrington 等人的文章^[180]。

如果体系中有等性核时，情况就很复杂。因为现在出现简并跃迁，一般说来，弛豫矩阵不再是对角形矩阵，关于这方面理论请看 Freed 和 Fraenkel 文章^[177]。

下面我们想介绍一下弛豫理论能提供我们哪些有兴趣的信息？对于许多体系，上述理论的确能精确解释超精细线的线幅变化，所以可以信任它，基于这种信任，我们可以得到三类有用的信息。

- (a) 各向同性超精细偶合常数的符号。
- (b) g 和 A 张量的各向异性。
- (c) 溶液中自由基的滚动速率。

下面我们就具体举例说明之。

(a) DeBoer 和 Mackor 定萘负离子基的 α 位置的 ^{13}C 分裂符号就是一例。如果我们考虑对于特定质子自旋态的 ^{13}C 线幅，只要考虑 ^{13}C 核自旋态和线宽的关系为

$$\left(\frac{1}{T_2}\right) \left(M_I = +\frac{1}{2} \right) = A + \frac{1}{2} B + \frac{1}{4} C \quad (6-427a)$$

$$\left(\frac{1}{T_2}\right) \left(M_I = -\frac{1}{2} \right) = A - \frac{1}{2} B + \frac{1}{4} C \quad (6-427b)$$

如果 B 是正的，那么较宽的线应是 $M_I = +\frac{1}{2}$ 线。反之如果 B 是

负的, 情况正好相反. 从(6-421)式得知, B 的符号决定于内积 $(g':A^0)$ 的符号, 下面就分析一下 $(g':A^0)$ 应是什么? 我们知道, 对于 π 自由基的 g 张量, 垂直于自由基平面的方向通常称为 z 方向. 当磁场平行 z 时, $g \approx g_e$. 而当磁场垂直 z 方向时, $g > g_e$. 为简单起见, 设 g 张量是轴对称的, 其主值为 $(g_{\perp}, g_{\perp}, g_e)$, 那么它的无迹张量(纯各向异性部分)应为

$$g' = \begin{vmatrix} \frac{1}{3}(g_{\perp} - g_e) & & \\ & \frac{1}{3}(g_{\perp} - g_e) & \\ & & \frac{2}{3}(g_e - g_{\perp}) \end{vmatrix}$$

$$= \begin{vmatrix} \frac{1}{3} \Delta g & & \\ & \frac{1}{3} \Delta g & \\ & & -\frac{2}{3} \Delta g \end{vmatrix} \quad (6-428)$$

式中 Δg 是个正的量. 其次考虑各向异性的超精细耦合部分, 设这个张量由碳的 $2p$ 轨道上的自旋布居数唯一确定, 那么无迹张量应为

$$A^0 = \begin{vmatrix} -A & & \\ & -A & \\ & & +2A \end{vmatrix} \quad (6-429)$$

如果自旋密度是正的, A 是一个正量. 这样, 内积就是

$$(g':A^0) = -2\Delta g A \quad (6-430)$$

它具有负号, 这就是说, 如果 A 是正的, $(g':A^0)$ 应是负的, 亦即 B 是负的, 较宽的线应是 $M_I = -\frac{1}{2}$ 的超精细线, 这是高场线. 实验发现羰负离子基的 ^{13}C 线的确是高场线较宽, 从而证明 A 是正的. 由于 ^{13}C 的旋磁比是正的, 这就说明在碳核上具有正的自旋密度, 这一结论完全符合自旋极化机理和 NMR 位移实验.

(b) 第二个应用是估计各向异性磁相互作用, 这个方法极少

用于研究超精细张量，因为它可以通过单晶研究得到它。通常总是用它研究 g 张量。从原理上讲 g 张量信息总包含在系数 A 中，但由于 A 中还包含其它与核自旋无关的弛豫机理，如自旋-旋转相互作用机理等，所以还是用 B_i 系数来研究它，我们首先假定分子具有充分的对称性， g 张量主轴就在对称轴上，这些张量主轴记作 X, Y, Z ，则

$$(g' : A^0) = g'_{XX} A_{xx}^0 + g'_{YY} A_{yy}^0 + g'_{ZZ} A_{zz}^0 \quad (6-431)$$

式中大写英文字母标记 g 张量主轴，小写字母标记超精细张量元素，因为一般说来在分子坐标系中，这个张量不一定是对角化的。由于我们讨论的是 g 张量的无迹部分，这个方程式只含两个未知数，所以我们需要知道两个偶合张量才能算出所有的 $g'_{\alpha\alpha}$ 。但是，即使知道两个偶合张量也仍然不一定能算出所有的 $g'_{\alpha\alpha}$ 。因为如果两个偶合张量都具有圆柱对称，且对称轴互相平行。为简单起见，设 Z 是对称轴，则 A_i^0 的 X, Y, Z 张量元素是 $(-A_i^0, -A_i^0, +2A_i^0)$ ，此时内积(6-431)成为

$$(g' : A^0) = 3g'_{zz} A_i^0 \quad (6-432)$$

所以如果只有一个轴对称张量，我们可以定 g 张量的一个主值，但这也是唯一能定出的主值，如果其它偶合张量也是轴对称的，并且对称轴彼此平行。

利用线宽分析来估计自由基的 g 张量元素是很有趣的，这方面已有许多实例，如对苯醌^[181]、对二硝基苯^[182]、三种单氟代硝基苯阴离子及葱、丁省、二萘嵌苯阴离子^[183]等都取得成功。

(c) 第三种应用是研究溶液中顺磁分子的滚动速率，实验得到的量是旋转相关时间，如果 Debye 模型是正确的，这就应当和溶液的粘度以及溶质分子的大小发生关系。实验证明，至少对某些体系 Debye 模型是相当好的，例如详细研究乙酰基丙酮钒在各种溶剂中的行为。Wilson 和 Kivelson 发现，Debye 理论能很好解释相关时间的温度依赖关系，但其络合物的有效半径发现和溶剂有关，如在二苯基甲烷中，其值为 2.98 埃，在氯仿中，其值为 3.55 埃。这一事实反映出溶剂和溶质分子间有不同程度的特殊

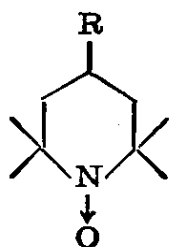
相互作用。

在结束本节前再要指出一点，即近年来弛豫理论发展是很快的，上述理论在许多方面作了改进和补充，例如：

(1) 上述理论假定分子滚动是各向同性的，这对非球形分子是不对的，一般说来，分子的旋转扩散应当用张量描述。Freed 处理了这个理论^[184]，并用来解决溶液自由基的自旋弛豫问题。

(2) 研究了在液晶中的线型理论，取得了很大成功，在液晶中分子运动是各向异性的，溶质分子在磁场中有一个倾向性的取向，关于这方面内容可看 Luckhurst 的文章^[185]。

(3) 上述理论有一个限制，即分子的再取向必须是快速的，磁相互作用中的涨落速率必须比自旋弛豫速率大得多。在这个物理边界条件下，才能用二级微扰理论。所以当分子运动很慢时，就必须提出新的理论，这个问题十分重要，因为用自旋标记技术研究生物大分子问题就牵涉到这个问题。自旋标记技术的基本思想就是用一个小分子自由基接到生物大分子中，然后从观察自由基的线宽变化知道自由基运动程度的变化情况，由此去间接推测生物大分子的构型改变情形，常用的自旋标记物是氧氮自由基，



它的优点是非常稳定，且功能团 R 可以改变，适应各种生物基团的需要，并且它的谱是 ^{14}N 的超精细线，线宽变化很清楚，易于观察，实验观察了整个运动范围。从高度流动性的溶液直到刚性玻璃态的谱都有，所以必须有相应的理论来阐明“慢运动情况”的线型理论，这方面可看 Freed 等人的文章^[186]。

6-15 基本线宽：自旋-旋转相互作用的贡献

上节在谈到 Wilson 和 Kivelson 关于乙酰基丙酮钒的 ESR

谱时讲过，系数 A 中还包含另一种不依赖核自旋的贡献，这就是自旋-旋转相互作用，这节只简单说一下它的基本内容。

我们知道，旋转分子会产生磁矩，这是因为电子并不能精确地跟踪核的运动，它们总是部分地滞后，因此就产生磁矩。这个磁矩可以和自旋相互偶合，可以直观地写出其哈密顿为

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{J} \quad (6-433)$$

式中 \mathbf{C} 是自旋-旋转偶合张量。如果这个相互作用受到调制，它就包含一种弛豫机理，在溶液中有两种受调制的途径。第一种是当分子擦过它的邻近分子时，旋转角动量受到调制。第二种是当分子改变取向时，自旋-旋转偶合张量受到调制，不过它们的相关时间不同，若 \mathbf{C} 涨落用旋转相关时间 τ_C 表征， \mathbf{J} 涨落用另一种相关时间 τ_J 表征，则 $\tau_J \ll \tau_C$ 。这就是说重要的自旋弛豫贡献来自角动量的调制。所以为了使问题简化起见，我们近似的认为，只有 \mathbf{J} 是依赖时间的项，并且假设自旋-旋转张量是个标量，在这种近似下

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = CS \cdot \mathbf{J}(t) \quad (6-434)$$

我们用 Redfield 理论计算 $S = \frac{1}{2}$ 体系的线宽，其典型谱密度项为

$$J_{\alpha\beta\alpha\beta}(\omega_{\alpha\beta}) = C^2 \langle \alpha | \hat{S}_i | \beta \rangle \langle \beta | \hat{S}_i | \alpha \rangle \\ \times \int_0^\infty \langle J_i(t) J_i(t+\tau) \rangle \cos \omega_{\alpha\beta} \tau d\tau \quad (6-435)$$

显然它的难处在于计算相关函数。Hubbard 用经典方法处理了这个问题，我们知道，在布朗扩散理论中有 Langevin 公式

$$m \frac{du(t)}{dt} = -\zeta u(t) + mA(t) \quad (6-436)$$

式中 m 是粒子的质量， u 是扩散粒子的线速度， ζ 是摩擦阻力， $A(t)$ 是无规力。Hubbard 对旋转球形粒子提出一个类似公式

$$I \frac{d\omega(t)}{dt} = -\zeta \omega(t) + IA(t) \quad (6-437)$$

式中 I 是粒子的转动惯量， ω 是旋转粒子的角速度。注意在方程 (6-436) 中 $A(t)$ 是无规力，因此它的解不是通常的解析函数，这种问题解法需看 Chandresekhar 文章^[187]。Hubbard 用类似办法解

了(6-437)式, 得到解后计算相关函数, 其最后结果为

$$\langle \omega_i(t) \omega_j(t+\tau) \rangle = \delta_{ij} (kT/I) \exp(-\tau/\tau_j) \quad (6-438)$$

式中相关时间 τ_j 为

$$\tau_j = I/\zeta = I/8\pi r^3 \eta \quad (6-439)$$

(6-438)式是从经典理论得到的, 我们把它换成量子力学角动量, 只要将 $I\omega$ 换成 $\hbar J$, 即

$$I\omega = \hbar J \quad (6-440)$$

这就得到

$$\langle J_i(t) J_j(t+\tau) \rangle = \delta_{ij} (kTI/\hbar^2) \exp(-\tau/\tau_j) \quad (6-441)$$

有了相关函数后就可计算线宽, 得到

$$(1/T_2) = (kTIC^2/\hbar^2) \left\{ \tau_j + \frac{\tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \right\} \quad (6-442)$$

式中 ω 是 ESR 频率, 如果 τ_j 很短, $\omega^2 \tau_j^2 \ll 1$ 我们可用(6-439)式代替 τ_j . 得到

$$(1/T_2) = (kI^2 C^2 / 4\pi \hbar^2 r^3) (T/\eta) \quad (6-443)$$

这表明线宽应正比于 (T/η) , 这和 Wilson 及 Kivelson 实验一致.

由于自旋-旋转偶合常数是不好直接测量的. 因此, 为了要定量地应用这理论, 还必须把它表示成实验可测定的量, Kivelson^[188] 等证明, $(1/T_2)$ 和 $(\Delta g)^2$ 成正比, 其结果如下:

$$(1/T_2) = [k(\Delta g)^2 / 4\pi r^3] (T/\eta) \quad (6-444)$$

利用 Debye 公式

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta r^3}{3kT}$$

即得

$$(1/T_2) = \frac{1}{3} \{ (\Delta g)^2 / \tau_c \} \quad (6-445)$$

我们看出, 在这个最终结果中不出现分子的转动惯量, 对于张量不是各向同性的情形, 理论表明, 它应为

$$(1/T_2) = \frac{1}{9} \{ (\Delta g : \Delta g) / \tau_c \} \quad (6-446)$$

式中 $\Delta g = g - g_e$, $(\Delta g : \Delta g)$ 是 Δg 张量和它自身的内积.

上述理论是十分成功的，对于乙酰基丙酮钒，Atkins 和 Kivelson 等估计线宽贡献为 $2.9 \times 10^{-5}(T/\eta)$ 高斯，实测结果为 $3.2 \times 10^{-5}(T/\eta)$ 高斯，对于乙酰基丙酮铜，理论和实验均得到同一数值， $2.95 \times 10^{-4}(T/\eta)$ 高斯。所以可以相信，只要分子足够大，旋转扩散的布朗描述是合理的， g 对 g_0 有足够大的偏离，那么自旋-旋转相互作用对 ESR 线宽就有重要的贡献，上述理论可以满意地估计它的贡献。

6-16 基本线宽：核四极矩相互作用的贡献

决定 ESR 能级的能量还有另一种各向异性相互作用，即核四极矩相互作用，当分子运动时，它也会受到时间调制，因而对 $S = \frac{1}{2}$ 体系有线宽贡献，但这种弛豫机理一般都是不太重要的。所以这节只是把它提一下，作个粗略的介绍。

产生这个弛豫机理的原因是，当自由基滚动时，实验坐标系中的四极矩张量依赖于时间，故微扰哈密顿算符为

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{P}(t) \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (6-447)$$

注意在这个 $\mathcal{H}(t)$ 中不出现电子的自旋，所以它不会产生非久期贡献。在计算时我们也先把偶合张量转换到分子固定的坐标系中，这时张量元素就和时间无关，和时间有关的只是一些方向余弦，用类似 6-14 节的办法可以得到

$$\left(\frac{1}{T_2}\right) = \frac{1}{20} [eQ/2I(I-1)]^2 \{V:V\} \\ \times \{I(I+1)[I(I+1)-1+2M_I^2] - 3M_I^4\} \tau_0. \quad (6-448)$$

式中 Q 是核四极矩， $\{V:V\}$ 是核上电场梯度张量和它自身的内积。注意在(6-448)式中线宽只和 M_I 的偶数次项有关，因此对于 $\pm M_I$ 线宽贡献是一样的，它就对称于谱的中心，对于 $I=1$ ，理论预言外侧线($M_I = \pm 1$)应比中央线宽一些。但对于大的 I 核，由于 M_I^4 增加很快，所以外侧翼线应较狭。

实际上，极少的常见核是具有大的四极矩的，所以四极矩弛豫

机理很少遇到。

6-17 自旋大于 $\frac{1}{2}$ 的体系

含有多于一个电子体系的静态谱, 主要特征是它有精细结构, 即使在零场时能级简并度也会受到解除。产生零场分裂的原因可以是电子间的偶极-偶极相互作用, 也可以是自旋-轨道偶合相互作用引起的, 或者两种因素都有, 不管是哪种机理自旋哈密顿都具有下一形式

$$\mathcal{H} = \hat{S} \cdot D \cdot \hat{S}$$

式中 \hat{S} 是总的电子自旋。由于 D 张量是强烈各向异性的, 所以当顺磁分子在溶液中滚动时, 它就受到调制, 因此产生非常强烈的弛豫机理。McGarvey 首先定量地估计了这个效应, 解释了某些过渡金属离子络合物的宽线。Weissman 也指出, 正是这个弛豫机理使得我们不能在溶液状态观察到三重态分子的 ESR 谱, 关于这理论可看 Carrington 和 Luckhurst 文章^[189]。应用 Redfield 理论就是要计算弛豫矩阵, 这里含时微扰哈密顿是

$$\mathcal{H}(t) = \hat{S} \cdot D(t) \cdot \hat{S} \quad (6-449)$$

我们不能详述这些理论, 只指出一点, 由于现在遇到简并跃迁, 所以在 (S, M_S) 表象中弛豫矩阵不再是对角形矩阵, 要计算线型需计算其全部矩阵并使之对角化, 所以计算很复杂, 这里只说一些结果, 有需要可读原文。

1. 三重态分子

对于三重态分子, 弛豫矩阵是二阶的, 二重简并的 $\Delta M_S = 1$ 跃迁给出两条等宽度的 Lorentz 线, 所以总的线型是 Lorentz 型的, 其宽度为

$$(1/T_2) = \frac{1}{10} \{D:D\} \left\{ 3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega^2\tau_c^2} \right\} \quad (6-450)$$

式中 $\{D:D\}$ 是零场分裂张量和它自身的内积, ω 是 ESR 频率, 注意这里在 2ω 处有一个新的非久期项。

极少看到溶液中的三重态分子谱, 只有一个晕苯二价负离子^[190], 这是一个高对称性分子, 简单 π 电子理论预言它最低反键轨道是二重简并的, 因此二价负离子应是基态三重态. 实际上它是基态单重态, 不过最低三重态比单重态只高 0.1 电子伏, 所以它是热占有三重态分子, 室温得到宽的 ESR 线。

2. 双基

溶液中能看到 ESR 的含有两个未成对电子的体系是双基. 本来可用它考验理论, 但双基零场分裂太小, 实际上双基的线宽贡献主要是另一种弛豫机理引起的, 这就是交换作用贡献的, 理论分析请看 Luckhurst 文章. 我们知道, 双基的等效自旋哈密顿为

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H_z (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) + a(\hat{S}_{1z}\hat{I}_{1z} + \hat{S}_{2z}\hat{I}_{2z}) + J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (6-451)$$

当分子滚动时交换作用受到调制, 所以含时微扰哈密顿为

$$\mathcal{H}'(t) = \{J(t) - \langle J \rangle\} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (6-452)$$

计算弛豫矩阵的基函数, 就是(6-451)式的本征函数. 我们知道, 三重态函数中 $|1, 0, M_1, M_2\rangle$ 和单重态 $|0, 0, M_1, M_2\rangle$ 是互相掺杂的, 按照一级微扰理论, 掺杂系数数量级为 $\frac{1}{2} \frac{a(M_1 - M_2)}{\langle J \rangle}$.

理论指出, 正是这个掺杂作用使得(6-452)式的含时微扰哈密顿导致弛豫机理, 其结果为

$$(1/T_2) = a^2 (M_1 - M_2)^2 / 4 \langle J \rangle^2 \times \int_0^\infty \langle (J(0) - \langle J \rangle)(J(\tau) - \langle J \rangle) \rangle \cos \omega \tau d\tau \quad (6-453)$$

这个方程明显地表现出线宽交替现象, 对于 $M_1 = M_2$ 谱线不增宽, 只有 $M_1 \neq M_2$ 谱线增宽. 这一结论定性的符合实验结果. 在三基中, 交换作用的调制也是重要的弛豫机理, 它也会引起交替线宽变化, 理论处理方法类似对双基的处理。

3. 含有三个未成对电子的过渡金属离子

对于过渡金属离子, 占主导的含时微扰哈密顿是(6-449)式, 问题就是计算这个微扰引起的基本线宽. Carrington 和 Luckhurst^[191] 等计算过它的线宽发现线宽依赖于跃迁, 对于 $(-\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2})$ 跃迁, 线宽为

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}} = \frac{6}{5} \{D:D\} \left\{ \frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2} \right\} \quad (6-454)$$

而对于 $(-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2})$ 和 $(\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})$ 跃迁, 线宽为

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}} = \frac{6}{5} \{D:D\} \left\{ \tau_c + \frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \right\} \quad (6-455)$$

所以看到的谱是两种线宽不同的 Lorentz 线的叠加, 一般说来, 其总的线型就不再是 Lorentz 型, 只有在 $\omega^2\tau_c^2 \ll 1$ 极限条件下, 这两种线宽才会相等.

4. S 态离子

近年来相当多的注意力放在研究 S 态离子(如 Mn^{2+} 、 Fe^{3+})的弛豫问题上, 它有好几方面线宽问题, Luckhurst^[192] 作了详细说明, 主导的弛豫机理也是(6-449)式的含时微扰哈密顿, 这个情形的弛豫矩阵是五阶的, 其形式为

	(5:3)	(3:1)	(1:-1)	(-1:-3)	(-3:-5)
(5:3)	A	D	E	0	0
(3:1)	D	B	0	F	0
(1:-1)	E	0	C	0	E
(-1:-3)	0	F	0	B	D
(-3:-5)	0	0	E	D	A

(6-456)

这里(5:3)的意义是代表 $(M_s = \frac{5}{2}) \leftrightarrow (M_s = \frac{3}{2})$ 跃迁, 矩阵中的矩阵元是

$$\begin{aligned}
 A &= -\frac{1}{5} \{D:D\} \{24J(0) + 48J(\omega) + 28J(2\omega)\} \\
 B &= -\frac{1}{5} \{D:D\} \{6J(0) + 36J(\omega) + 46J(2\omega)\} \\
 C &= -\frac{1}{5} \{D:D\} \{16J(\omega) + 56J(2\omega)\} \\
 D &= \frac{1}{5} \{D:D\} \{8\sqrt{10} J(\omega)\} \\
 E &= \frac{1}{5} \{D:D\} \{12\sqrt{5} J(2\omega)\} \\
 F &= \frac{1}{5} \{D:D\} \{36J(2\omega)\}
 \end{aligned} \tag{6-457}$$

式中

$$J(n\omega) = \frac{\tau_c}{1 + (n\omega)^2 \tau_c^2} \tag{6-458}$$

很清楚, 一般说来, 只能用数字对角化(6-456)式的办法来计算线宽, 并且对各种跃迁不能指定简单的线型函数, 只有两种特殊情况它可以有简单形式的解. 一种是相关时间非常短, 所有谱密度都相等, 它只有一种线宽

$$(1/T_2) = \frac{1}{5} \{D:D\} 32\tau_c \tag{6-459}$$

另一种是当 $\omega\tau_c \gg 1$, 此时所有的非久期项都可忽略, 这样每个跃迁可有一简单的 Lorentz 函数, 其线宽为

$$\begin{aligned}
 (1/T_2)_{5:3} &= (1/T_2)_{-5:-3} = \frac{1}{5} \{D:D\} 24\tau_c \\
 (1/T_2)_{3:1} &= (1/T_2)_{-3:-1} = \frac{1}{5} \{D:D\} 6\tau_c \\
 (1/T_2)_{1:-1} &= 0
 \end{aligned} \tag{6-460}$$

6-18 动态频率位移

在上面所有的线宽计算中, 我们都只考虑弛豫矩阵的实数部

分, 没有考虑过弛豫矩阵的虚数部分. 但弛豫矩阵理论指出, 它的虚数部分会导致动态频率位移, 这个位移很小, 其数量级至多和线宽相似, 所以在一般情况下测不出这种位移来. 然而, 既然理论上预言它的存在, 这就促使人们在实验上努力发现它, 因为一旦发现了它的存在. 这就完全证实了理论的正确性. 现在这个问题已经解决, 在二硝基苯阴离子体系中确实证实了它的存在. 关于它的理论和实验详见 Fraenkel 等人文章^[193-196].

这里, 二硝基苯阴离子是个理想体系, 因为如果体系中只有一个氮核, 交换作用会导致它的谱线增宽, 这个增宽可能比动态频率位移还大, 根本看不出它. 而在二硝基苯体系, 由于它有两个氮核就会导致交替线宽效应, 使得某些超精细线不增宽, 仍旧保持尖锐状态, 而且它有丰富的超精细线容易量准其谱线位移, 下面我们就简单说明其原理, 由于两个氮核体系太复杂, 仍以一個氮核体系为例说明之.

按照(6-213)和(6-62)式得知, 动态频率位移应为

$$(\Delta\omega) = \int_0^{\infty} G(\tau) \sin \omega\tau d\tau \quad (6-461)$$

设相关函数是指数衰减形式

$$G(\tau) = G(0) \exp(-\tau/\tau_c) \quad (6-462)$$

则(6-461)式变成

$$(\Delta\omega) = G(0) \frac{\omega\tau_c^2}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (6-463)$$

在 $\omega^2\tau_c^2 \gg 1$ 的条件下, 它变成

$$(\Delta\omega) = G(0)/\omega \quad (6-464)$$

这就是说, 从测定的频率位移就可直接得到 $G(0)$, 而 $G(0)$ 是无规含时相互作用的均方涨落值, 这一点和线宽不同, 它主要是

$$(1/\tau_c) = \int_0^{\infty} G(\tau) \cos \omega\tau d\tau = G(0) \frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (6-465)$$

它是均方涨落值和相关时间的乘积或它的函数, 二者不能分离. 而这种分离对于考验动态模型是十分必要的.

上文已说, 第一次看到动态频率位移是在二硝基苯阴离子的

反常二级超精细位移中发现的，原因是它有强烈的线宽交替效应能准确地测定未增宽线的位移。

为简单起见，我们讨论只有一个自旋为 I 的磁性核，假设超精细常数瞬态跳跃在两值 a_1 和 a_2 间，静态哈密顿为

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H_z \hat{S}_z + \langle a \rangle \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (6-466)$$

式中

$$\langle a \rangle = \frac{1}{2}(a_1 + a_2) \quad (6-467)$$

由于动态频率位移是非常小的，必须精确测定谱线位置才能发现，所以用一级近似办法处理超精细相互作用是不行的。它至少要考虑到二级近似，在二级近似下，跃迁频率为

$$h\nu = g\beta H + \langle a \rangle M_I + \frac{1}{2}(a_1^2 + a_2^2)/2g\beta H \{I(I+1) - M_I^2\} \quad (6-468)$$

在二级近似项中的 a 函数是超精细分裂常数的均方值 $\langle a^2 \rangle$ ，它和平均值 $\langle a \rangle$ 的关系为

$$\langle a^2 \rangle = \langle a \rangle^2 + \langle (\delta a)^2 \rangle \quad (6-469)$$

式中 $\langle (\delta a)^2 \rangle$ 是对平均值的均方偏差，所以谱线位置的二级校正项可写成

$$(\Delta\omega) = (1/2g\beta H) \{ \langle a \rangle^2 + \langle (\delta a)^2 \rangle \} \{ I(I+1) - M_I^2 \} \quad (6-470)$$

这就表明，除了通常的静态项 $\langle a \rangle^2$ 外，这里还有一个动态项，它和通常二级校正引起的位移一样也是导致向低场位移。所以我们已经知道了这个动态项的存在，下面我们就要用 Redfield 理论来计算动态项的贡献。令含时微扰哈密顿为

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(t) &= \{a(t) - \langle a \rangle\} \hat{S} \cdot \hat{I} \\ &= \{a(t) - \langle a \rangle\} \left\{ \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{1}{2}(\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) \right\} \end{aligned} \quad (6-471)$$

$a(t)$ 可以取 a_1 和 a_2 两个值。我们将用这个哈密顿去计算(6-213)弛豫矩阵的虚数部分，由于考虑到超精细耦合的二级微扰，所以波函数不能用简单的乘积函数 $|M_S, M_I\rangle$ 而要用一级修正波函数。对

于跃迁 $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ 波函数为

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, M_I \right\rangle + c \left| +\frac{1}{2}, M_I - 1 \right\rangle \\ |\alpha'\rangle &= \left| +\frac{1}{2}, M_I \right\rangle + c' \left| -\frac{1}{2}, M_I + 1 \right\rangle \end{aligned} \quad (6-472)$$

由于积分变换(6-62)中包含正弦函数,所以没有从 $\hat{S}_z \hat{I}_z$ 项的贡献,进一步计算表明,唯一的非零贡献为

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4} \left\langle -\frac{1}{2}, M_I \left| \hat{S}_- \hat{I}_+ \right| +\frac{1}{2}, M_I - 1 \right\rangle \left\langle +\frac{1}{2}, M_I - 1 \left| \hat{S}_+ \hat{I}_- \right| -\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \\ & \times \int_0^\infty \langle (a(t) - \langle a \rangle)(a(t+\tau) - \langle a \rangle) \rangle \times \sin \omega \tau d\tau \end{aligned} \quad (6-473)$$

这里有两个这样的项,如果它们的相关函数看作是相同的,则动态频率位移是

$$\langle \Delta \omega \rangle = \frac{1}{2} \{ I(I+1) - M_I^2 \} \frac{1}{8} (a_1 - a_2)^2 \frac{\omega \tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (6-474)$$

实际上,这个位移是观察不到的,因为交换过程导致谱线本身严重增宽. 只有具有两个氮核的体系,交替线宽效应能使某些谱线保持尖锐状态. Fraenkel 理论证明,它的中央锐线($K=0, M_{I1}=M_{I2}=0$)总位移为

$$\langle \Delta \omega \rangle_0 = 4(\langle a \rangle^2 / 2g\beta H) + 2k(\omega) \quad (6-475)$$

其两个侧翼锐线($K=2, K_z = \pm 2$)的总位移为

$$\langle \Delta \omega \rangle_{\pm 2} = 2(\langle a \rangle^2 / 2g\beta H) + k(\omega) \quad (6-476)$$

式中 $k(\omega)$ 是(6-473)式出现的 Fourier 正弦变换,这些公式的推导比单核情形要复杂得多,读者需看 Fraenkel 文章.

第七章 双共振技术

本章将简单介绍一下双共振技术，主要是电子-核双共振 (ENDOR)。自从 1956 年 Feher 建立了这一重要技术以来，它解决了许多 ESR 难以解决的问题，所以了解 ENDOR 基本原理是很有必要的。

在 ESR 中，我们在垂直恒磁场 H_0 的方向上加上一弱的微波电磁场，由于微波场很弱 ($H_1 \ll H_0$)，所以各能级间的粒子数基本上保持在它们的热平衡值附近，没有受到严重干扰，能级本身没有受到修正。和 ESR 不同，在 ENDOR 中，我们在垂直 H_0 的方向上加两个辐射电磁场，一个是微波场，用它激发电子跃迁 ($\Delta M_s = 1, \Delta M_I = 0$)，另一个是射频辐射场，用它来激发核自旋跃迁 ($\Delta M_s = 0, \Delta M_I = 1$)。它的功能是产生抽运跃迁，所以称它为电子核双共振。和 ESR 的另一不同点是，我们不是用弱的微波场而是用强的微波场作电子抽运使它出现部分饱和状态，然后通过核磁跃迁观察 ESR 跃迁强度的增强，所以 ENDOR 方法既不同于通常的 ESR 法，也不同于通常的 NMR 法，因为观察的并不是 NMR

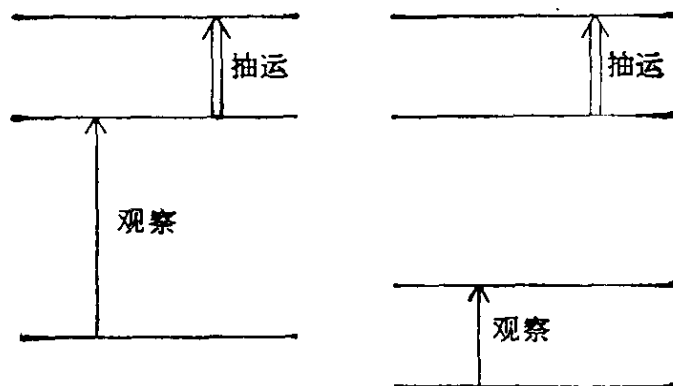


图 7-1 双共振实验的两种方案

(左) ENDOR: 有一个共享能级

(右) ELDOR: 没有一个共享能级

信号而是在发生核磁共振时, ESR 信号的变化。

近年来又发展了一种新的双共振技术, 称为“电子-电子双共振 (ELDOR)” 它是在垂直恒磁场方向上加上两个微波场。和 ENDOR 的另一不同点是, 对于 ENDOR, 观察跃迁和抽运跃迁有一个能级是共享的, 而在 ELDOR 中, 抽运跃迁和观察跃迁的能级中, 没有公共共享的能级(图 7-1)。关于 ELDOR 本书不作介绍。

7-1 ENDOR 的基本原理

为了理解 ENDOR 的基本原理, 先讨论下一简单体系, 即它只有一个未成对电子和一个 $I = \frac{1}{2}$ 的核, 并且它的 g 和 a 都是各向同性的, 所以体系的哈密顿为

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \cdot \hat{S} - g_n \beta_n H \cdot \hat{I} + a' \hat{I} \cdot \hat{S} \quad (7-1)$$

如果我们对超精细相互作用项采用一级近似, 即用 $\hat{S}_z \hat{I}_z$ 代替 $\hat{I} \cdot \hat{S}$, 则 $\hat{\mathcal{H}}$ 的本征值为

$$E(M_S, M_I) = g\beta H M_S - g_n \beta_n H M_I + a' M_S M_I \quad (7-2)$$

其相应的本征函数为简单的乘积函数 $|M_S, M_I\rangle$ 。为了方便作下变换, 使能量都用频率单位表示, 即令

$$g\beta H/h = \nu_e, \quad g_n \beta_n H/h = \nu_n, \quad a'/h = a \quad (7-3)$$

则(7-2)式为

$$E(M_S, M_I) = \nu_e M_S - \nu_n M_I + a M_S M_I \quad (7-4)$$

根据(7-4)式可画出能级的示意图如图 7-2。这里要区分两种情况: 第一种是 $\frac{a}{2} < \nu_n$ 的情况, 第二种是 $\frac{a}{2} > \nu_n$ 的情况。对于 X 波段实验, $\nu_n = g_n \beta_n H/h = 13.5$ 兆赫, 所以若 $a < 9.65$ 高斯, 就属于第一种情况, 反之则属于第二种情况, 各能级间在热平衡时的相对粒子数可按照 Boltzmann 分布计算。但是, 由于核塞曼能量比电子的塞曼能量小得多, 所以我们可以忽略 $|M_S, +\frac{1}{2}\rangle$ 能级和 $|M_S, -\frac{1}{2}\rangle$ 能级间的粒子数差别。而且和 kT 相比, 电子塞曼能

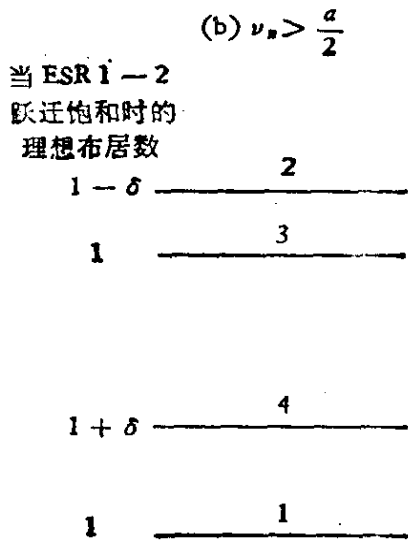
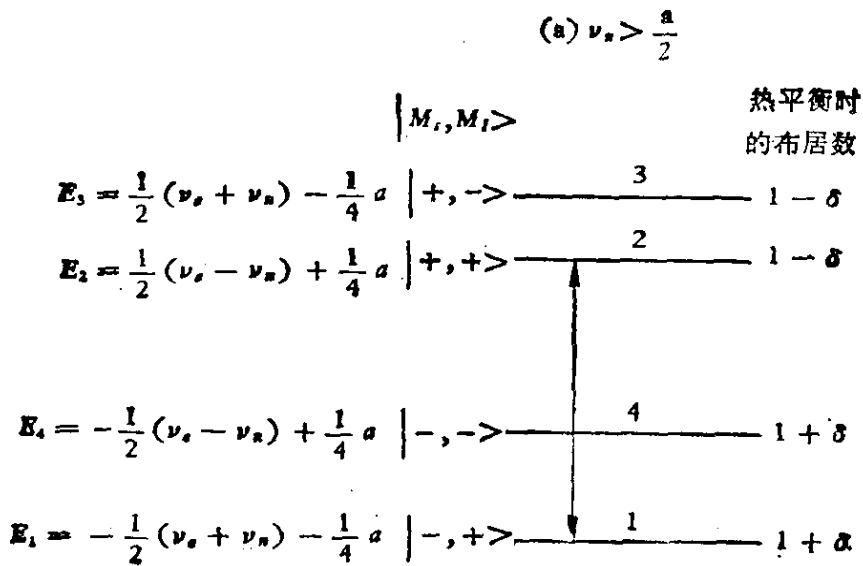


图 7-2 $S = \frac{1}{2}$ $I = \frac{1}{2}$ 体系 ENDOR 的能级和电子布居数示意图

(a) $\nu_n > \frac{a}{2}$ 的情况

(b) $\nu_n < \frac{a}{2}$ 的情况 (能级“2”和“3”的位置颠倒了一下)

本身也是很小的, 因此可以展开 Boltzmann 因子中的指数项并只保留 $\Delta E/kT$ 的一级项, 即得热平衡时的粒子数分布如图 7-2, 其中

$$\delta = \nu_e / 2kT \quad (7-5)$$

现在开始讨论 ENDOR 实验.

(1) 首先将样品放入 ENDOR 仪器的特殊谐振腔中(图

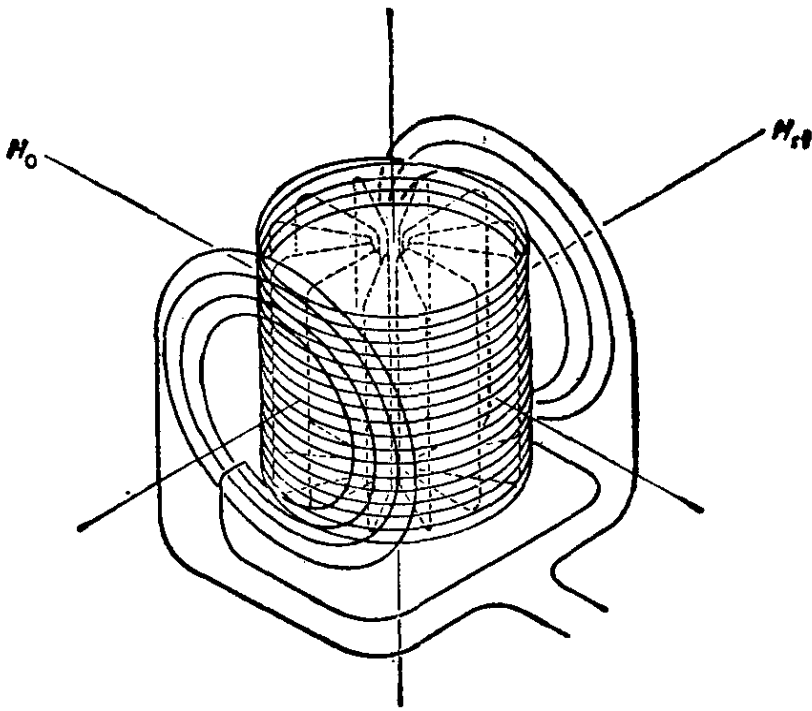


图 7-3 专门设计作 ENDOR 研究的 TE_{011} 圆柱型腔的示意图
 样品放在腔中对称轴的位置, 腔壁是等距绕线的螺旋, 螺旋的罅隙部分充填有低介电损耗的塑料, 这种设计可使微波磁场 H_{rf} 穿透到腔中去 [197]

7-3). 在低的微波功率时, 磁场扫过某一 ESR 的共振磁场值(设它扫过跃迁 $1 \rightarrow 2$ 的共振磁场 H_k). 然后调整波谱仪的各种参数使它达到最佳状态, 以得到最强的 ESR 信号. 调整完毕后我们就把磁场固定在 H_k 处.

(2) 现在我们增加微波功率电平好几倍作电子抽运. 这样随着微波功率电平的增加, 电子就从能级 1 抽运到能级 2 直到 $n_1 \cong n_2$. 这样就得到新的粒子数分布, 如图 7-2 右面所示, 此时 ESR 信号很弱. 需要指出, 图 7-2 所示是非常理想化的描述. 事实上自旋晶格弛豫作用会阻止这种极端的粒子数分布情况的出现, 而且即使真的达到了 $n_1 = n_2$, n_3 和 n_4 也不可能仍然保持它们的热平衡值 $1 - \delta$ 和 $1 + \delta$. 虽然如此, 为了说明 ENDOR 原理. 这种过分理想化的描述还是可用的, 因为它确实近似地反映客观事实.

(3) 现在把一宽扫频范围和大功率输出的射频发生器接到腔

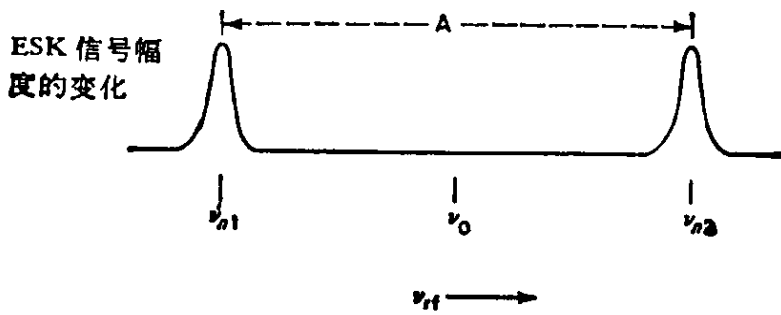


图 7-4 ESR 信号幅度的变化即是 ENDOR 线体系是 $S=\frac{1}{2}, I=\frac{1}{2}$. 当射频发生器扫过频率 ν_{n1} 和 ν_{n2} 时, ESR 信号幅度变化, 两线间距离是 A , 两线的中点 ν_n 是核磁共振频率

的旁边线圈上, 因此样品又受到交变射频磁场 H_{rf} 的作用. 通常情况下, 频率扫频范围在 2—30 兆赫间变化, 与此同时我们开动记录器, 记录器的基线代表的是固定的 ESR 吸收, 但在射频场扫过两个特定值 ν_{n1} 和 ν_{n2} 时, ESR 信号就会增强出现图 7-4 的两个峰, 这就是 ENDOR 信号. 下面分析一下产生 ENDOR 信号的原因.

当射频电磁场的频率 ν_{n1} 满足下式时

$$\nu_{n1} = E_3 - E_2 = \nu_n - \frac{1}{2} a \quad (7-6)$$

能级 2 和 3 之间发生 NMR, 因此能级 2 的电子就有一部分跃迁到能级 3 上. 使得原来 $n_2 = 1$ 的情况变成 $n_2 < 1$, 这就导致 $n_1 - n_2$ 粒子数差值的增加. 因此 1~2 的 ESR 跃迁就增强. 同理当射频频率 ν_{n2} 满足下式时,

$$\nu_{n2} = E_4 - E_1 = \nu_n + \frac{1}{2} a \quad (7-7)$$

时, 能级 1 和 4 之间发生受激跃迁, 能级 4 的一部分粒子产生受激发射注入到能级 1. 这也导致 $n_1 - n_2$ 粒子数差值的增加, 出现了另一条 ENDOR 线, 以上是 $\nu_n > \frac{a}{2}$ 的情况.

如果 $\nu_n < \frac{a}{2}$, 则

$$\nu_{n1} = E_2 - E_3 = \frac{1}{2} a - \nu_n \quad (7-8)$$

$$\nu_{n2} = E_4 - E_1 = \frac{1}{2}a + \nu_n \quad (7-9)$$

例如某一自由基的 $g=2$, $a=1$ 高斯, 则 ENDOR 频率为 12.1 兆赫和 14.9 兆赫, 如果 $a=15$ 高斯, 则 ENDOR 频率为 7.5 兆赫和 34.5 兆赫. 这是因为当 $\nu_n > \frac{a}{2}$ 时

$$\nu_n = \frac{\nu_{n1} + \nu_{n2}}{2}, \quad a = |\nu_{n1} - \nu_{n2}| \quad (7-10)$$

而当 $\nu_n < \frac{a}{2}$ 时

$$\nu_n = \frac{1}{2} |\nu_{n1} - \nu_{n2}|, \quad a = \nu_{n1} + \nu_{n2} \quad (7-11)$$

两者正好相反. 从上面讨论就可看出 ENDOR 的两个用途:

(1) 可以测定超精细偶合常数 a , 但

$$a = |\nu_{n1} \mp \nu_{n2}| \quad (7-12)$$

只在一级近似下才是对的, 除非 a 非常小, 一般至少要考虑到二级效应.

(2) $2\nu_n = |\nu_{n1} \pm \nu_{n2}| = 2g_n\beta_n H/h$, 应当可用来定 g_n , 从而鉴别未知核. 但实际上 g_n 的计算值会和核矩表中数值有些不同. 这个差别可能是从核塞曼作用引起的.

在非均匀增宽的波谱中, 从 ENDOR 频率测量超精细偶合常数可以大大提高精确度, 原因是 ENDOR 线很狭, 通常 ENDOR 线的线宽约为 10 千赫左右. 其范围在 3 千赫到 1 兆赫. 设固体中 ESR 线的线宽为 1 高斯, 这已是非常狭的线了, 换算到频率单位, 如果 $g=2.00$, 则它相当于

$$\Delta\nu = (g\beta\Delta H)/h = 2.80 \text{ 兆赫}$$

而对于 $\gamma_n = 0.63 \times 10^4$ 弧度·秒⁻¹·高斯⁻¹ 的核来说, 如果 NMR 线的线宽也为 1 高斯, 则其相应的频率宽度只有 $\Delta\nu = (2\pi)^{-1}\gamma_n\Delta H = 1.1$ 千赫, 所以用 ENDOR 方法可以精确地测定 a 值.

7-2 液体中的 ENDOR

ENDOR 实验首先是在单晶样品中实现的, 由于实验上的困

难,直到1964年才实现液体中的 ENDOR 原因是为了要刺激一个 ENDOR 反应,核磁跃迁的驱动速率要相当于电子自旋弛豫速率,而后者在液体中很快,所以必须加大射频功率才能实现。但是溶液的 ENDOR 谱比较简单,因此为了由浅入深地说明 ENDOR 谱的特征,我们先介绍溶液的 ENDOR 谱。

溶液 ENDOR 谱的最重要用途就是它可以简化 ESR 谱。我们知道许多溶液的 ESR 谱是非常复杂的,很难求出它的超精细偶合常数,但它相应的 ENDOR 谱却非常简单。在这种情况下,从 ENDOR 谱就可精确地求出它的 a 值。

设溶液自由基有 n 个等性核,其总的核自旋为 K ,即

$$K = \sum I_i \quad (7-13)$$

K 的 z 分量为 M_K ,其中

$$M_K = K, K-1, \dots, -K \quad (7-14)$$

则一级近似能量为

$$E(M_S, M_K) = \nu_e M_S - \nu_n M_K + a M_S M_K \quad (7-15)$$

对于 ESR 来说,根据选择定则 $\Delta M_S = 1, \Delta M_I = 0$, 即得

$$\nu = \nu_e + a M_K \quad (7-16)$$

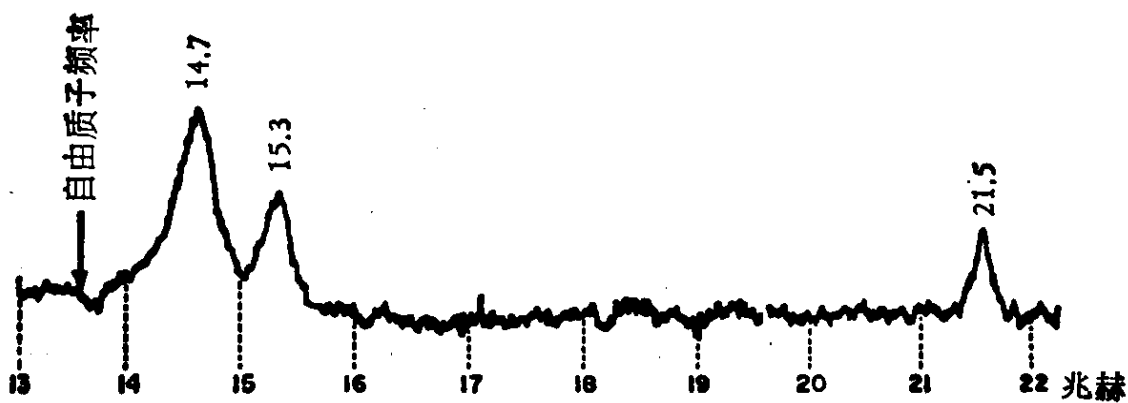
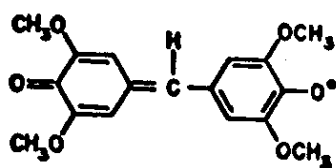
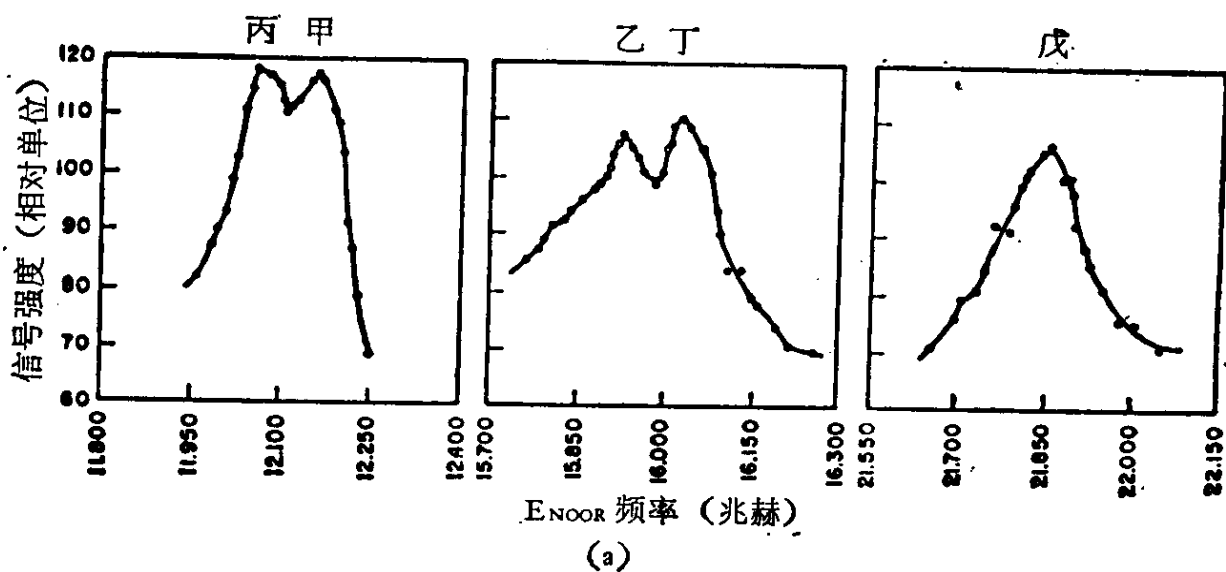
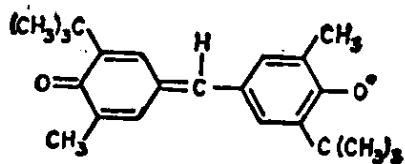
它就有 $2K+1$ 的等距谱线。但对于 ENDOR 来说,它的选律是 $\Delta M_S = 0, \Delta M_I = 1$, 故得

$$\nu = \nu_n - a M_S \quad (7-17)$$

由于 $M_S = \pm \frac{1}{2}$, 这就是说它只有两条 ENDOR 线,大大地简化了 ESR 谱,特别是当 K 愈大时,ESR 谱线就愈多,而 ENDOR 线和 K 无关,它始终只有两条线,我们举一些实例说明之。

图 7-5 和表 7-1. 是 Coppinger 类自由基的 ENDOR 谱^[198-199]和从 ENDOR 谱得到的超精细偶合常数 a 。今以化合物 (I) 为例用上述简单理论来验证表中所列的 a 值。从而使我们知道怎样用 ENDOR 谱求 a 值。

从(7-6—7-7)式得知,当 $\nu_n > \frac{a}{2}$, 则



(b)

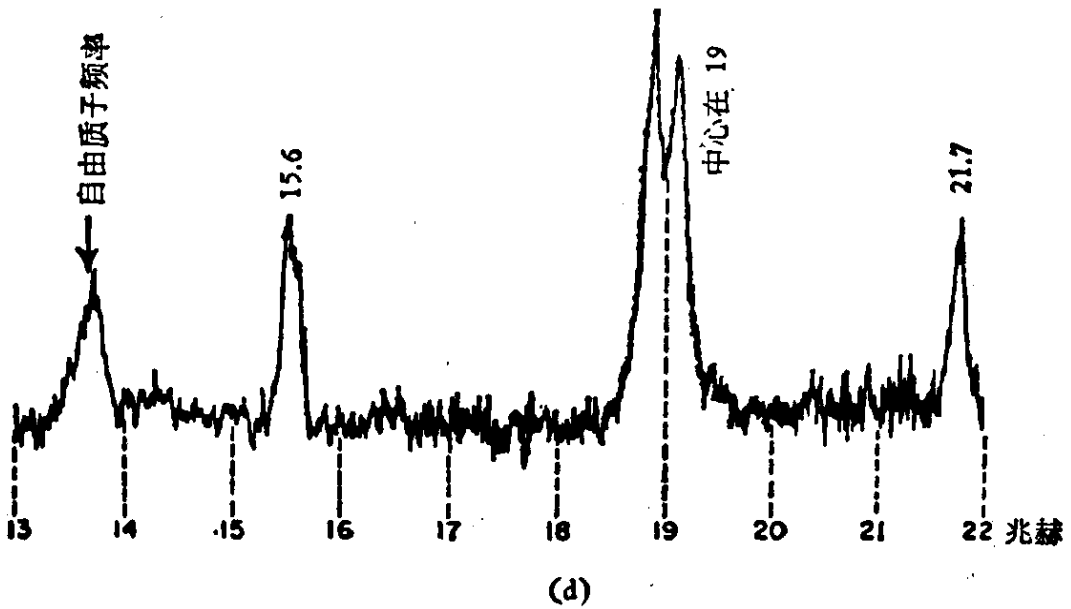
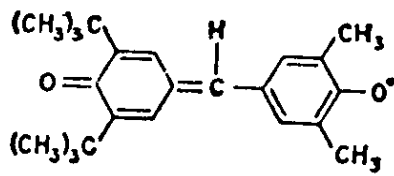
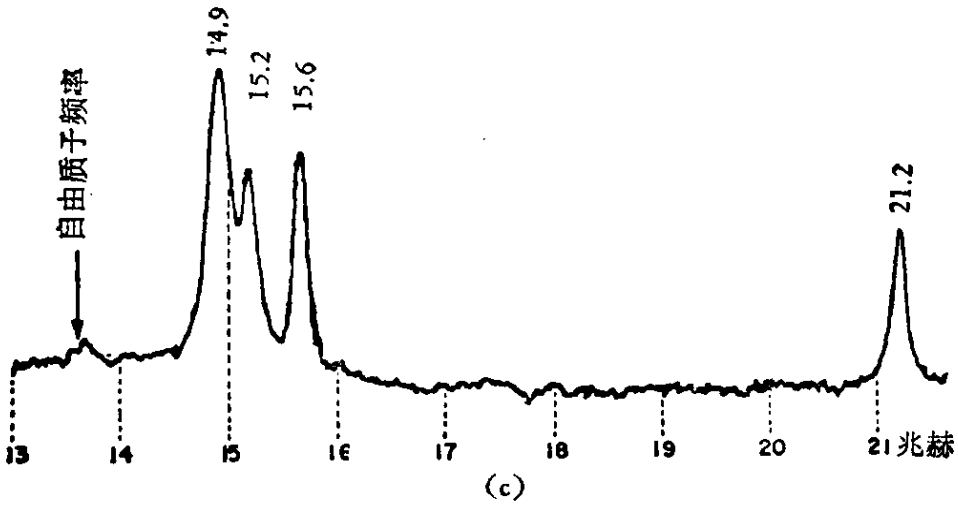
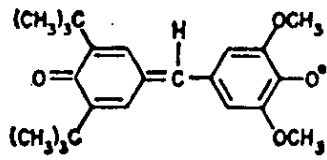


图 7-5 Coppinger 类自由基的 ENDOR 谱

图(a) 中各线的频率为 12.065(丙) 12.165(甲), 15.930(乙), 16.032(丁)和 21.850(戊)兆赫

$$M_S = +\frac{1}{2} \quad \nu_{n1} = \nu_n - \frac{a}{2}$$

$$M_S = -\frac{1}{2} \quad \nu_{n2} = \nu_n + \frac{a}{2}$$

故

$$\nu_n = \frac{1}{2}(\nu_{甲} + \nu_{乙}) = \frac{1}{2}(12.165 + 15.930) = 14.048$$

同理

$$\nu_n = \frac{1}{2}(\nu_{丙} + \nu_{丁}) = \frac{1}{2}(12.065 + 16.032) = 14.044$$

其平均值为 14.046 兆赫。这一点告诉我们怎样辨认双线对。关于 a 值。按公式可得

$$15.930 - 12.165 = 3.765 \text{ 兆赫 (3.768 兆赫)}$$

$$16.032 - 12.065 = 3.967 \text{ 兆赫 (3.970 兆赫)}$$

这里，括号内是文献值。两者有些差别，是由于我们用的是一级近

似，忽略了二级修正项，对于 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{—C—} \end{array}$ 上的质子，图中只有一个峰。根据已得到 ν_n 值，故 a 值为

$$21.850 = 14.048 + \frac{a}{2} \quad (7-18)$$

$$a = 15.604 \text{ 兆赫 (15.591 兆赫)}$$

其另一条线应在

$$\nu_{n1} = 14.048 - \frac{a}{2} = 6.246 \text{ 兆赫}$$

由于实验的扫频范围在 11.80—22.15 兆赫范围内，所以此线不出现。关于化合物(II)—(IV)，图中已列出峰值。据此读者可以验证表 7-1 中的值作为练习。

上面我们都是用一级近似的方法。一般说来，用一级近似是不够准确的，多数的情况至少应考虑到二级近似。下文我们会进一步说明这一点。

表 7-1 从 ENDOR 得到的 Coppinger 自由基的 a 值(兆赫)

质 子		I	II	III	IV	V	VI	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{环 } a \\ \\ \text{环 } b \end{array}$		15.591	15.968	15.136	16.22	15.14	16.22	
		3.970	3.450	4.108	3.76	3.73		
		3.768 } 3.869		3.120				
取 代 基	R _{1a}	0.08	OCH ₃	} 0.110	} 0.20	CH ₃	CH ₃	
	R _{2a}		2.227				11.14	10.71
	R _{1b}			OCH ₃	} CH ₃	} 10.48	0.28	
	R _{2b}			2.558				

图 7-6 是三苯基甲基类自由基的 ESR 谱和 ENDOR 谱^[200]。图(a)是 ESR 谱。如果三苯基甲基是平面分子，它就有三组等性质子，六个 α 质子(2, 6)，六个 β 质子(3, 5)，和三个 γ 质子(4)。如果三苯基甲基是扭曲结构，则三个苯环上的 α 质子(2, 6)，(2', 6')，(2'', 6'')还可能不等性。同理 β 质子， γ 质子也是如此，因此 ESR 谱是十分复杂的。图 (c) 是三苯基甲基类自由基的 ENDOR 谱，频率范围是 14—19.5 兆赫，在这频率范围内每组等性质子只有一条线， ν_n 在 14.9 兆赫。这样，ENDOR 谱就十分简单，因此可以精确地定出 a 值。图 (b) 是根据在 ENDOR 中求出的 a 值，用电子计算机模拟合成得到的 ESR 理论谱。比较图 (a) 和图 (b) 可以看出理论谱和实验谱有着惊人的符合，充分说明了由 ENDOR 求得的 a 值是极其精确的。

7-3 用 ENDOR 方法定超精细偶合常数的符号

从这节起都是讲固体中的 ENDOR。它的用途之一就是可以定超精细偶合常数的符号。现以 γ 辐照丁二酸单晶所得的 (HOOC) $\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{---}(\text{COOH})$ 自由基为例说明其原理^[201]。这个自由基有三个质子 H_α ， $\text{H}_{\beta 1}$ 和 $\text{H}_{\beta 2}$ 。但为了说明其原理，我们先考虑只含有两个质子的简单体系。关键的一点是这两个质子必须充

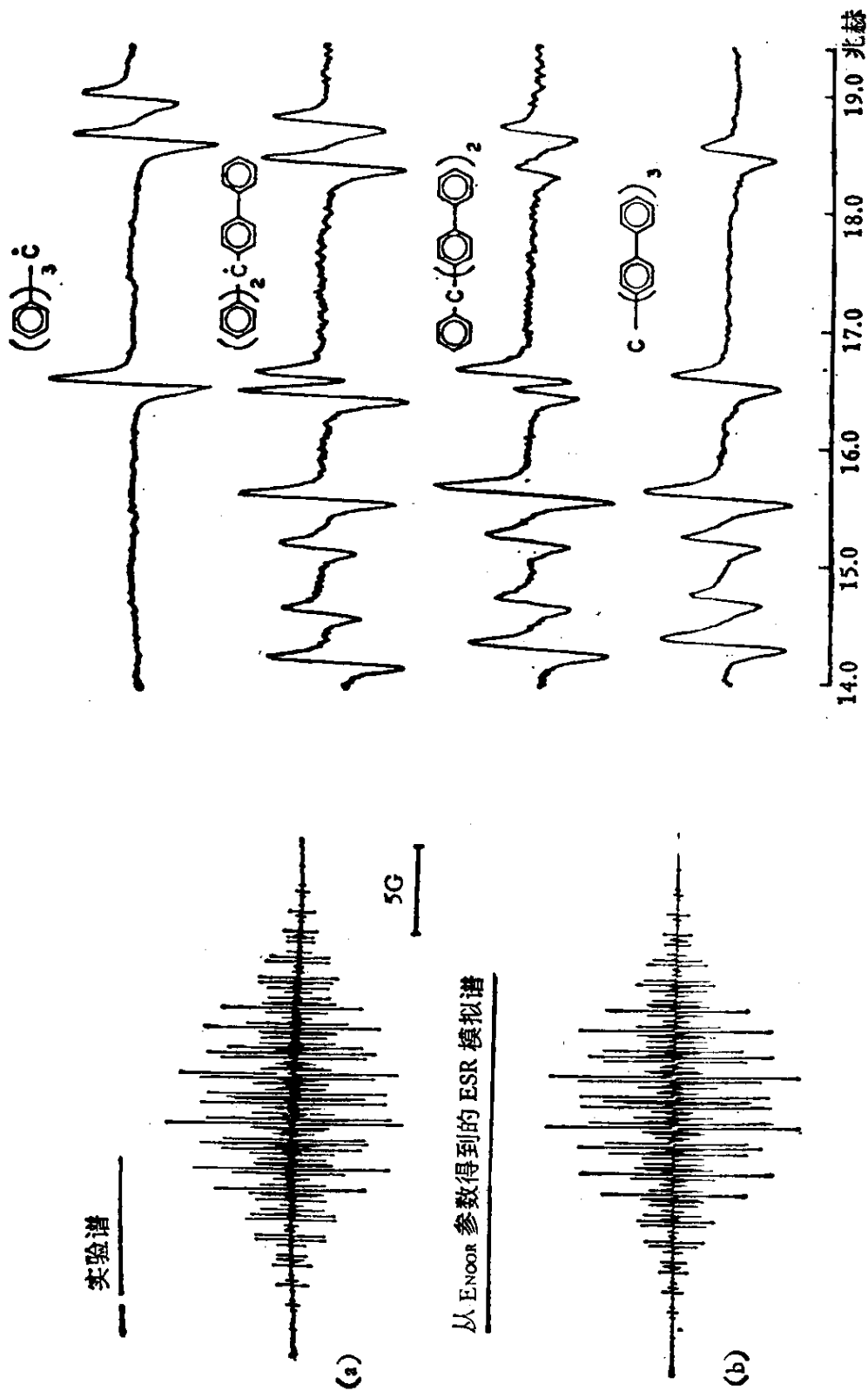


图 7-6 (a) 三苯甲基(Gomberg 自由基)的 ESR 谱 (c)

(b) 电子计算机模拟谱

(c) 四种 Gomberg 自由基的 ENDOR 谱

分接近，它们之间必须有足够大的直接偶极偶合。其偶极偶合常数为

$$d = g_n^2 \beta_n^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) r^{-3} \quad (7-19)$$

其中 r 是这两核间的距离， θ 为这两核的联线和外磁场间的夹角。就以丁二酸的两个 $-\text{CH}_2-$ β 质子为例，其间距约 1.79 埃，则 d 值在 -42 — $+21$ 千赫之间。这个数值并不大，但 ENDOR 谱已能灵敏的反映出这个数量级的能量项。对于在已知取向中的已知几何结构的自由基，按照 (7-19) 式 d 的符号是绝对已知的。这样就有办法利用它来定超精细偶合常数的符号。

我们把核自旋间的直接偶极偶合包含在自旋哈密顿中，并且忽略二级超精细效应，则能级可写成

$$E = M_S \nu_e - \nu_H (M_1 + M_2) + a_1 M_S M_1 + a_2 M_S M_2 + d M_1 M_2 \quad (7-20)$$

这里 M_1, M_2 表示核 1, 2 的核自旋量子数的 z 方向的分量，偶合常数 a_1, a_2 是指某一特定取向而言的。由于 A_1, A_2 是张量，对不同取向有不同的值，一般的分析太复杂，所以这里只考虑一个特定取向。为明确起见，再设

$$|a_1| > |a_2| > 2\nu_n$$

现在来计算它的 ENDOR 谱，根据 (7-20) 式，列出它的八个能级和本征函数如表 7-2。

现在有两种方法来定 a_1, a_2 的符号：第一种方法是饱和最低场的 ESR 线来观察 ENDOR。根据 ESR 选律 $\Delta M_S = 1, \Delta M_1 = \Delta M_2 = 0$

$$\nu_{\text{ESR}} = \nu_e + a_1 M_1 + a_2 M_2 \quad (7-21)$$

因此最低场的 ESR 线决定于 (a_1, a_2) 的符号。若 (a_1, a_2) 符号为 $(+, +)$ ，最低场 ESR 线应是 1—8 线，若 (a_1, a_2) 符号为 $(+, -)$ ，最低场 ESR 线应为 2—7 线。如果饱和的 ESR 线为 1—8 线，则 ENDOR 线有四条，即跃迁 $(8-7), (8-6), (2-1), (3-1)$ 。如果饱和的是 2—7 ESR 线，则 ENDOR 线为 $(8-7), (7-5), (2-1), (2-4)$ 。两者是不同的。所以如果存在核自旋间的直接偶合，

表 7-2 根据(7-20)式算出的能级和本征函数

编 号	$ M_S, M_1, M_2\rangle$	$E(M_S, M_1, M_2)$
8	$ +, +, +\rangle$	$\frac{1}{2}\nu_e - \nu_H + \frac{1}{4}(a_1 + a_2 + d)$
7	$ +, +, -\rangle$	$\frac{1}{2}\nu_e + \frac{1}{4}(a_1 - a_2 - d)$
6	$ +, -, +\rangle$	$\frac{1}{2}\nu_e + \frac{1}{4}(-a_1 + a_2 - d)$
5	$ +, -, -\rangle$	$\frac{1}{2}\nu_e + \nu_H + \frac{1}{4}(-a_1 - a_2 + d)$
4	$ -, -, -\rangle$	$-\frac{1}{2}\nu_e + \nu_H + \frac{1}{4}(a_1 + a_2 + d)$
3	$ -, -, +\rangle$	$-\frac{1}{2}\nu_e + \frac{1}{4}(a_1 - a_2 - d)$
2	$ -, +, -\rangle$	$-\frac{1}{2}\nu_e + \frac{1}{4}(-a_1 + a_2 - d)$
1	$ -, +, +\rangle$	$-\frac{1}{2}\nu_e - \nu_H + \frac{1}{4}(-a_1 - a_2 + d)$

ENDOR 线频率就依赖于超精细耦合常数的符号。由于 d 的符号已经确定, 所以从表 7-3 中即可确定 a_1, a_2 的符号。

第二种方法是总测定最高频率的 ENDOR 跃迁, 饱和的不只是最低场的 ESR 线, 而是饱和所有的 ESR 线, 每饱和一条 ESR 线, 即得两条最高频率 ENDOR 跃迁, 这样也可判定 a_1, a_2 的符号。事实上这两种方法完全等价。Cook 和 Whiffen 采用的是后一种方法, 其结果见表 7-4。

从实验结果可看出, 由于 $\frac{d}{2} = -21$ 千赫, 如果 a_1, a_2 都是正号, 理论完全符合于实验, 在这实验中 a_α 符号未定出, 以后 Cook 用三频共振定出 a_α 符号和 $a_{\beta 1}, a_{\beta 2}$ 符号相反。

7-4 用 ENDOR 方法定核四极矩偶合常数

在通常的 ESR 谱中, 核四极矩偶合常数的信息是不容易得到的, 除非它的数值很大。但用 ENDOR 方法就可定出核四极矩偶合常数。为了说明它的原理, 先看一简单情况, 即它只有一个各向同性超精细偶合常数 $a(a > 2\nu_n)$, 且核四极矩偶合是轴对称的, 其

表 7-3 当存在直接的核间偶极偶合, ENDOR 频率依赖于超精细偶合常数的符号

超精细常数的号 a_1 a_2		最低场 ESR 线的核自旋状态 $ M_1, M_2\rangle$	ENDOR 频率	Cook, Whiffen 的方法最高频率 ENDOR 线
+	+	$ +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$	$\nu_n \pm \frac{1}{2} a_1 - \frac{1}{2} d$	饱和 1—8 ESR 线 $\nu_n + \frac{1}{2} (a_1 - d)$ $\nu_n + \frac{1}{2} (a_2 - d)$
			$\nu_n \pm \frac{1}{2} a_2 - \frac{1}{2} d$	
+	-	$ +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$\nu_n \pm \frac{1}{2} a_1 + \frac{1}{2} d$	饱和 2—7 ESR $\nu_n + \frac{1}{2} (a_1 + d)$ $\nu_n + \frac{1}{2} (a_2 - d)$
			$\nu_n \pm \frac{1}{2} a_2 - \frac{1}{2} d$	
-	+	$ -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$	$\nu_n \pm \frac{1}{2} a_1 - \frac{1}{2} d$	饱和 3—6 ESR $\nu_n + \frac{1}{2} (a_1 - d)$ $\nu_n + \frac{1}{2} (a_2 + d)$
			$\nu_n \pm \frac{1}{2} a_2 + \frac{1}{2} d$	
-	-	$ -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$\nu_n \pm \frac{1}{2} a_1 + \frac{1}{2} d$	饱和 4—5 ESR $\nu_n + \frac{1}{2} (a_1 + d)$ $\nu_n + \frac{1}{2} (a_2 + d)$
			$\nu_n \pm \frac{1}{2} a_2 + \frac{1}{2} d$	

表 7-4 γ 辐照丁二酸单晶的 α, β 质子的 ENDOR 频率¹⁾

线	$\nu_{\text{ENDOR}} \quad \delta_\alpha$	$\nu_{\text{ENDOR}} \quad \delta_1$	$\nu_{\text{ENDOR}} \quad \delta_2$	M_α, M_1, M_2
1	84189 -3	104156 +16	91505 +22	- , + , +
2	84208 +16	104156 +16	91510 +27	+ , + , +
3	84196 +4	104121 -19	91494 +11	- , + , -
4	84187 -5	104150 +10	91461 -22	- , - , +
5	84200 +8	104127 -13	91505 +22	+ , + , -
6	84178 -14	104164 +24	91461 -22	+ , - , +
7	84193 +1	104126 -14	91460 -23	- , - , -
8	84189 -3	104117 -23	91466 -17	+ , - , -
平均	84192	104140	91483	

1) ENDOR 频率(千赫)均校正到恒磁场 12443 奥斯特, $\frac{1}{2} d = -\frac{42}{2} = -21$ 千赫

一级近似自旋哈密顿为

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H_z \hat{S}_z - g_n \beta_n H_z \hat{I}_z + a \hat{S}_z \hat{I}_z + P \left\{ \hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} \quad (7-22)$$

其本征值为

$$E(M_S, M_I) = \nu_e M_S - \nu_n M_I + a M_S M_I + P \left\{ M_I^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} \quad (7-23)$$

对于 ESR 跃迁频率是 ($\Delta M_S = 1, \Delta M_I = 0$)

$$\nu_{\text{ESR}} = \nu_e + a M_I \quad (7-24)$$

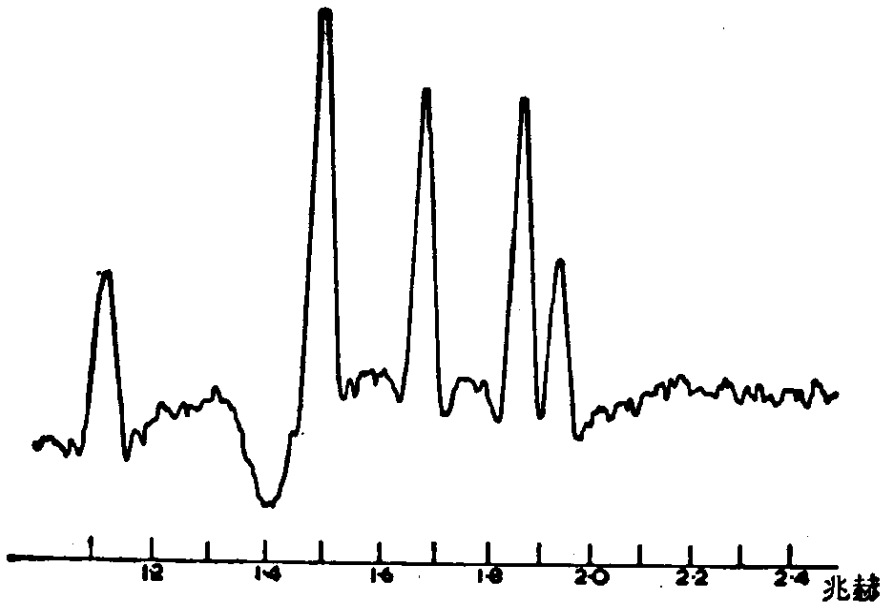
它和 P 无关, 因此在一级近似下, ESR 方法定不出 P , 但对于 ENDOR 跃迁 $\Delta M_S = 0, \Delta M_I = 1$, 见下表.

ENDOR 跃迁	M_S	ENDOR 频率
$M_I \leftrightarrow M_I + 1$	$-1/2$	$\nu_+ = \frac{a}{2} + [\nu_n - P(2M_I + 1)]$
	$+1/2$	$\nu_+ = \frac{a}{2} - [\nu_n - P(2M_I + 1)]$
$M_I \leftrightarrow M_I - 1$	$-1/2$	$\nu_- = \frac{a}{2} + [\nu_n - P(2M_I - 1)]$
	$+1/2$	$\nu_- = \frac{a}{2} - [\nu_n - P(2M_I - 1)]$

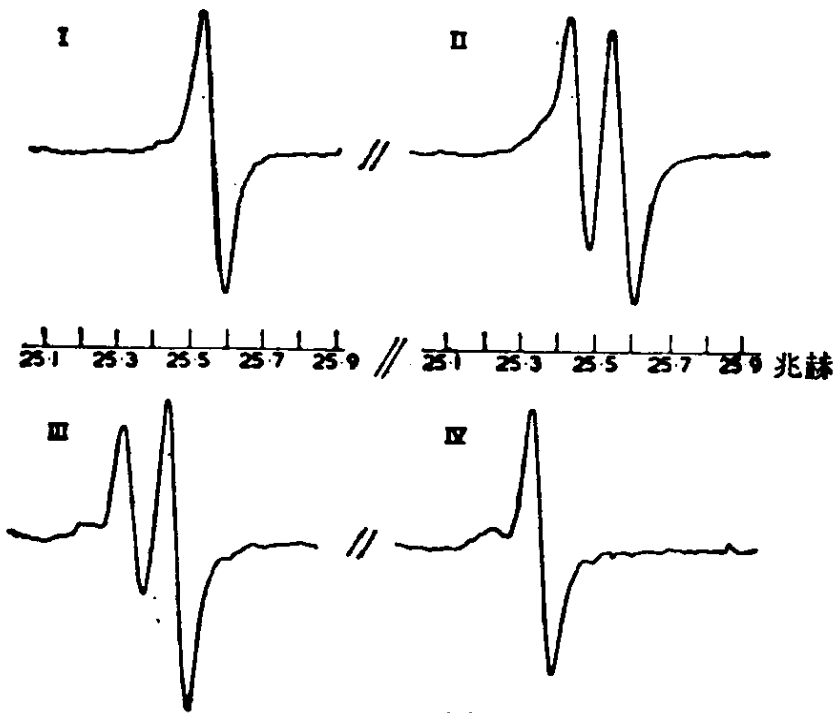
这四条线分成两组: 一组是高频 ENDOR 线, 当 $P=0$ 时, 频率为 $\nu_n + \frac{a}{2}$. 另一组是低频 ENDOR 线, 当 $P=0$ 时, 频率为 $\nu_n - \frac{a}{2}$. 低频 ENDOR 线的强度很弱, 而且当 $\frac{a}{2} \approx \nu_n$ 时, 相当于低频 ENDOR 跃迁 ($M_S = +\frac{1}{2}$) 的能级要彼此混合, 因此正常的 $\Delta M_I = 1$ 选律不再适用, 所以实验上往往只考察高频 ENDOR 跃迁 ($M_S = -1/2$). 当 $P \neq 0$ 时它分裂成两条线, 其线距为

$$\nu_- - \nu_+ \equiv \delta = 2P \quad (7-25)$$

所以在 ENDOR 中很容易定出 P 值, 不仅如此还可定它的符号. 为了说明这一点, 现举 γ 辐照甲酸钠单晶为例, 讨论 Na^+COO^- 自



(a)



(b)

图 7-7 (a) 低频 ENDOR 跃迁 ($M_S = +\frac{1}{2}$)

(四极矩耦合使能级发生混合, 因此谱线应是 6 条, 图中为其中的 5 条)

(b) ^{23}Na ENDOR 跃迁

由基的 ^{23}Na ($I = \frac{3}{2}$) 的 ENDOR 谱^[202]。实验是在 77K, 35000 兆赫进行的, 故 $\nu_{\text{Na}} = (\gamma_{\text{Na}}/\gamma_e)\nu_e = 14.044$ 兆赫, 高频 ENDOR 线在 24—29 兆赫范围内, 低频 ENDOR 线在 5 兆赫以下。在低频 ENDOR 段由于能级混合, $\Delta M_I = 0$ 选律不再适用, 因此有六条 ENDOR 线而不是三条。图 7-7(a) 所示是 1.2—2.4 兆赫的低频 ENDOR 线。图中有五条线。对于高频 ENDOR, 一级近似处理就适用。实验证明二级修正项只有几个千赫。在高频段中, 对于 $M_I = \frac{3}{2}$, 由于不存在 $M_I \leftrightarrow M_I + 1$ 跃迁, 故只能看到一条 ENDOR 线 ($\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$)。同理, 对于 $M_I = -3/2$ 也只有一条 ENDOR 线 ($-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$), 对于 $M_I = \pm \frac{1}{2}$ 就能看到两条 ENDOR 线。其情形示于图 7-7(b) 及表 7-5。

表 7-5 高频 ENDOR 频率

编 号	M_I	高频 ENDOR 频率
I	-3/2	$\nu_+ = \frac{a}{2} + \nu_n + 2P$
II	-1/2	$\nu_- = \frac{a}{2} + \nu_n + 2P$ $\nu_+ = \frac{a}{2} + \nu_n$
III	+1/2	$\nu_- = \frac{a}{2} + \nu_n$ $\nu_+ = \frac{a}{2} + \nu_n - 2P$
IV	+3/2	$\nu_- = \frac{a}{2} + \nu_n - 2P$

从图 7-7 和表 7-5 可知, 对于 II, III 来说, 有一条线是公共的 $\frac{a}{2} + \nu_n$, 因此只要知道 ν_n 即可求出 a 。例如 $H_0 \parallel Z$, $\nu_{\text{ENDOR}} = 28.10$ 兆赫, 故

$$a_{zz} = 2(28.10 - 14.04) = 28.12 \text{ 兆赫}$$

P 值约为 -0.5 (表中准确值为 -0.350)。符号确定是, 若 III 在上, II 在下, 则 P 为负号。反之若 II 在上, III 在下, 则 P 为正号, 故从图 7-8 即知 P_{zz} 为负号, P_{xx} , P_{yy} 为正号, 其值从图可直接读出。

以上的讨论是根据一特定取向而言的。图 7-8 列出了各种取向时, 高频 ENDOR 频率随取向的变化情况, 由此可定出 A 和 P 张量, 如表 7-6。将这些 A , P , g 张量对角化后可定出张量主值和主轴方向(表 7-6)。以上只讨论了 ^{23}Na 的 ENDOR 谱。同理, 还可讨论它的质子 ENDOR 谱, 由于 $\nu_{\text{H}} = (\gamma_{\text{H}}/\gamma_e)\nu_e = 52.96$ 兆赫, 故实验应在 50—55 兆赫段进行。根据研究结果可以了解 Na^+COO^- 自由基在单晶中取向情况(图 7-9)。

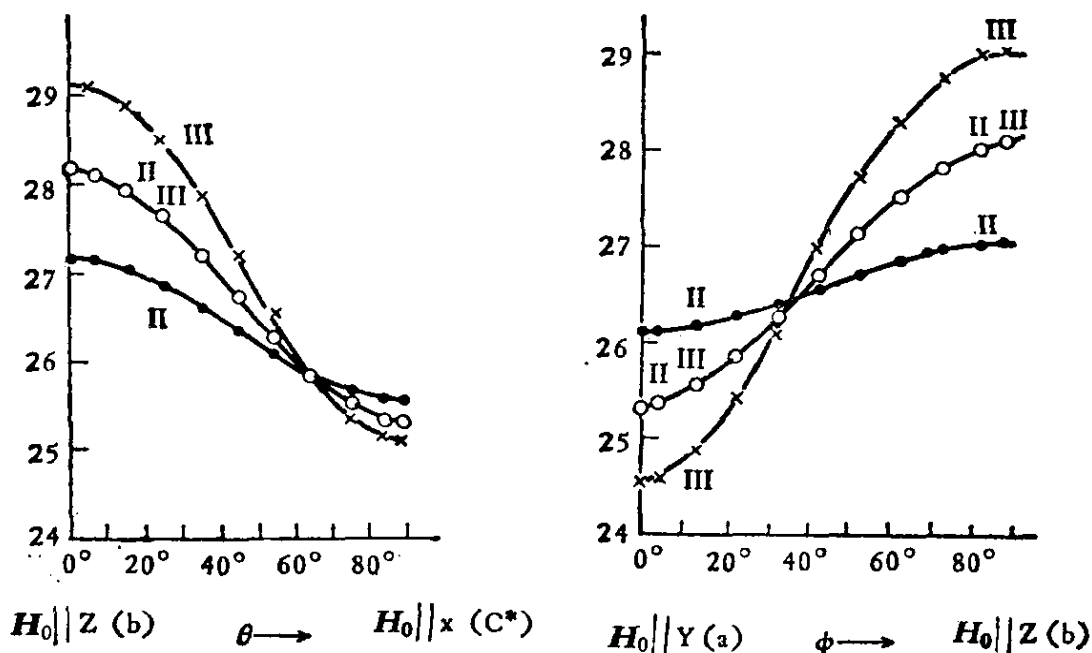


图 7-8 观察的和理论计算的 ENDOR 跃迁频率

(a) $\phi = 90^\circ$ $\theta = 0^\circ - 90^\circ$ (b) $\theta = 8.5^\circ$ $\phi = 0^\circ - 90^\circ$

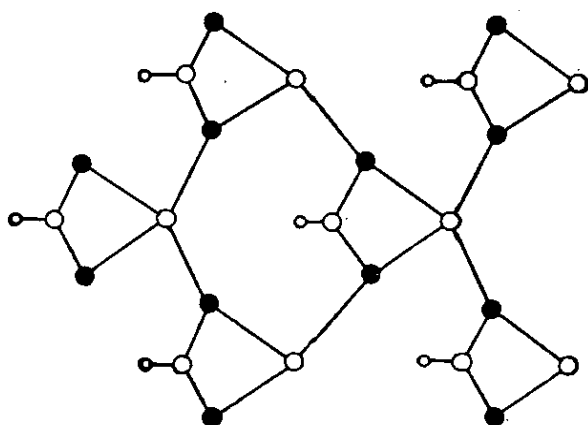
图中用以计算 ENDOR 跃迁频率所用的

ESR 参数如下(单位兆赫):

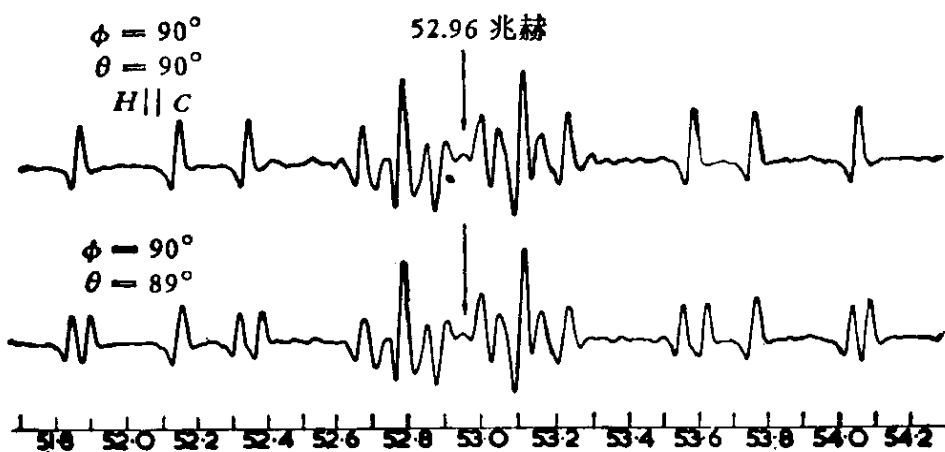
$\nu_e = 35000$	$\nu_{\text{Na}} = 14.044$
$a_{xx} = 22.50$	$P_{xx} = 0.065$
$a_{yy} = 22.58$	$P_{yy} = 0.250$
$a_{zz} = 28.12$	$P_{zz} = -0.340$
$a_{xy} = 0.14$	$P_{xy} = -0.030$
$a_{yz} = a_{zx} = 0$	$P_{yz} = P_{zx} = 0$

表 7-6 g, A, P 张量在 $a(y), b(z), c^*(x)$ 坐标系中的主值和方向余弦

	主值 (77 K)	方 向 余 弦		
		a	b	c^*
A (兆赫)	28.12 ± 0.02	0	1	0
	22.69	0.798	0	0.602
	22.39	-0.602	0	0.798
P (兆赫)	-0.33 ± 0.01	0	1	0
	0.07	0.156	0	0.988
	0.26	0.988	0	-0.156
g	2.0019 ± 0.0001	0	1	0
	1.9980	0.968	0	0.250
	2.0034	-0.250	0	0.968



(a)



(b)

图 7-9 (a) Na^+OOO^- 自由基在单晶中的取向
(b) 在 ν_{H} 附近的质子 ENDOR 谱 (52.95 兆赫)
图中是二次微分曲线

7-5 固体中的 ENDOR

迄今为止, 多数的 ENDOR 实验是在单晶样品中进行的, 现在也开始做一些粉末样品的 ENDOR 工作并取得重要进展. 对于固体中的 ENDOR, 第一个特征就是 ENDOR 频率依赖于样品的取向, 这很易理解, 因为在固体中 A 是个张量, ν_{ENDOR} 依赖于 A , 因此 ν_{ENDOR} 必随取向而变. 例如设 A 的主轴坐标系为 X, Y, Z , 磁场 H 在 X, Y 平面内, 其方向余弦为 $(l, m, 0)$, 则对 $S = \frac{1}{2}$, $I = \frac{1}{2}$ 体系有

$$E = M_S \nu_e \pm \frac{1}{2} \{ l^2 (M_S A_{XX} - \nu_n)^2 + m^2 (M_S A_{YY} - \nu_n)^2 \}^{\frac{1}{2}} \quad (7-26)$$

按照 ENDOR 选择定则, $\Delta M_S = 0$, $\Delta M_I = 1$, 即得

$$\nu_{\text{ENDOR}} = \{ l^2 (M_S A_{XX} - \nu_n)^2 + m^2 (M_S A_{YY} - \nu_n)^2 \}^{\frac{1}{2}} \quad (7-27)$$

明显的表示出 ν_{ENDOR} 依赖于 l, m 值, 特别是当 $H \parallel X$ 及 $H \parallel Y$ 时

$$\nu_{\text{ENDOR}} = \nu_n \pm \frac{1}{2} A_{\alpha\alpha} \quad \alpha = X, Y \quad (7-28)$$

所以由于单晶中, A 是各向异性的, ENDOR 频率就随取向而变. 因此, 反过来就可利用这个特性求得 A 张量的张量矩阵元. 但是需要指出的是, 对于 ENDOR 来说, 用上述一级近似的讨论是不行的. 要正确解释实验谱至少要精确到二级修正项, 必要时甚至还要考虑到高级近似或用电子计算机进行严格的数字对角化. 对于轴对称情况, Bleaney 公式(附录)就很有用, 用二级微扰理论得到

$$\begin{aligned} E \left(\left| \frac{1}{2}, M_I \right\rangle \right) &= \frac{1}{2} g \beta H + \frac{1}{2} K M_I - G_I M_I - \frac{AB^2}{4g\beta HK} M_I \\ &+ \frac{B^2(A^2 + K^2)}{8g\beta HK^2} \{ I(I+1) - M_I^2 \} \\ &+ \frac{(A^2 - B^2)^2}{4g\beta H} \left\{ \frac{g_{\parallel} g_{\perp} \sin 2\theta}{2g^2 K} \right\}^2 M_I^2 \end{aligned} \quad (7-29)$$

$$\begin{aligned}
 E\left(\left|-\frac{1}{2}, \underline{M_I}\right\rangle\right) = & -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} K M_I - G_I M_I - \frac{AB^2}{4g\beta H K} M_I \\
 & - \frac{B^2(A^2 + K^2)}{8g\beta H K^2} \{I(I+1) - M_I^2\} \\
 & - \frac{(A^2 - B^2)^2}{4g\beta H} \left\{ \frac{g_{\parallel} g_{\perp} \sin 2\theta}{2g^2 K} \right\}^2 M_I^2 \quad (7-30)
 \end{aligned}$$

因此, 如果饱和 $\left|\frac{1}{2}, M_I\right\rangle \leftrightarrow \left|-\frac{1}{2}, M_I\right\rangle$ 的 ESR 跃迁, 则它就有四个 ENDOR 跃迁

$$\left|\frac{1}{2}, M_I+1\right\rangle \leftrightarrow \left|\frac{1}{2}, M_I\right\rangle \quad \text{跃迁 } a$$

$$\left|\frac{1}{2}, M_I\right\rangle \leftrightarrow \left|\frac{1}{2}, M_I-1\right\rangle \quad \text{跃迁 } b$$

$$\left|-\frac{1}{2}, M_I+1\right\rangle \leftrightarrow \left|-\frac{1}{2}, M_I\right\rangle \quad \text{跃迁 } c$$

$$\left|-\frac{1}{2}, M_I\right\rangle \leftrightarrow \left|-\frac{1}{2}, M_I-1\right\rangle \quad \text{跃迁 } d$$

$$\begin{aligned}
 \nu_{\text{ENDOR}}^{a,b} = & G_I - \frac{1}{2} K + \frac{AB^2}{4g\beta H K} + \left\{ \frac{B^2(A^2 + K^2)}{8g\beta H K} \right. \\
 & \left. - \frac{(A^2 - B^2)^2}{4g\beta H} \left[\frac{g_{\parallel} g_{\perp} \sin 2\theta}{2g^2 K} \right]^2 \right\} (2M_I \pm 1) \quad (7-31)
 \end{aligned}$$

对于 ν_{ENDOR}^a 采用 $(2M_I+1)$, ν_{ENDOR}^b 采用 $(2M_I-1)$

$$\begin{aligned}
 \nu_{\text{ENDOR}}^{c,d} = & G_I + \frac{1}{2} K + \frac{AB^2}{4g\beta H K} - \left\{ \frac{B^2(A^2 + K^2)}{8g\beta H K} \right. \\
 & \left. - \frac{(A^2 - B^2)^2}{4g\beta H} \left[\frac{g_{\parallel} g_{\perp} \sin 2\theta}{2g^2 K} \right]^2 \right\} (2M_I \pm 1) \quad (7-32)
 \end{aligned}$$

对于 ν_{ENDOR}^c , 采用 $(2M_I+1)$, ν_{ENDOR}^d 采用 $(2M_I-1)$.

下面举一个具体例子, 说明至少要考虑到二级近似.

图 7-10 是 MgO 中 Co^{2+} 在 4.2K 的 ENDOR 谱^[203]. ^{59}Co 核 $I = \frac{7}{2}$, 实验饱和的 ESR 线是 $\Delta M_S = \pm 1$, $M_I = +\frac{1}{2}$ 的 ESR 跃迁,

$\nu = 9.563$ 千兆赫, $g = 4.280$, $H = 1561$ 高斯; 图中有四条 ENDOR 线, 实验证明这个体系的 g 和 A 基本上是各向同性的, A 的各向异性很小. 对于各向同性的 g 和 A , (7-31) 和 (7-32) 式还

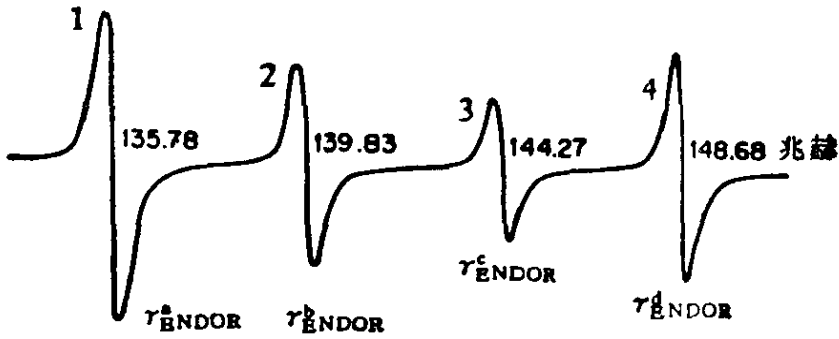


图 7-10 MgO 中 Co^{2+} 的 ENDOR 谱 (4.2K)

饱和的 ESR 跃迁是 $\Delta M_S = \pm 1$, $M_I = +\frac{1}{2}$.

$\nu_e = 9.563$ 千兆赫, $g = 4.280$, 饱和 ESR 跃迁的
磁场在 1561 高斯

1. $\left| \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle - \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$
2. $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$
3. $\left| -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$
4. $\left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$

原成下式, 因

$$G_I = \nu_n, \quad K = A = B = a, \quad g\beta H = \nu_e$$

故

$$\nu_{\text{ENDOR}}^a = \nu_n - \frac{1}{2} a + \frac{a^2}{4\nu_e} (2M_I + 2)$$

$$\left\{ \text{或 } \frac{1}{2} a - \nu_n - \frac{a^2}{4\nu_e} (2M_I + 2) \right\} \quad (7-33a)$$

$$\nu_{\text{ENDOR}}^b = \nu_n - \frac{1}{2} a + \frac{a^2}{4\nu_e} (2M_I)$$

$$\left\{ \text{或 } \frac{1}{2} a - \nu_n - \frac{a^2}{4\nu_e} (2M_I) \right\} \quad (7-33b)$$

$$\nu_{\text{ENDOR}}^c = \nu_n + \frac{1}{2} a - \frac{a^2}{4\nu_e} (2M_I) \quad (7-33c)$$

$$\nu_{\text{ENDOR}}^d = \nu_n + \frac{1}{2} a + \frac{a^2}{4\nu_e} (2 - 2M_I) \quad (7-33d)$$

这里 ENDOR 频率依赖于 M_I , 这就是说它依赖于所饱和的是哪条线

$$\left| \frac{1}{2}, M_I \right\rangle \leftrightarrow \left| -\frac{1}{2}, M_I \right\rangle$$

在本实验中它是 $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$, 故将 $M_I = \frac{1}{2}$ 代入上式, 得

$$\nu_{\text{ENDOR}}^a = \pm \left(\nu_n - \frac{1}{2} a + 3x \right) \quad (7-34a)$$

$$\nu_{\text{ENDOR}}^b = \pm \left(\nu_n - \frac{1}{2} a + x \right) \quad (7-34b)$$

$$\nu_{\text{ENDOR}}^c = \nu_n + \frac{1}{2} a - x \quad (7-34c)$$

$$\nu_{\text{ENDOR}}^d = \nu_n + \frac{1}{2} a + x \quad (7-34d)$$

式中 $x \equiv a^2 / 4\nu_e$

这就是精确到二级近似的结果。如果只考虑到一级近似, 则 $\nu_{\text{ENDOR}}^a = \nu_{\text{ENDOR}}^b$, $\nu_{\text{ENDOR}}^c = \nu_{\text{ENDOR}}^d$ 。它只有两条线和实验不符。所以要正确解释实验, 至少要精确到二级近似。式中 $\nu_{\text{ENDOR}}^{a,b}$ 的“±”号取决于 $\frac{a}{2} > \nu_n$ 或 $\frac{a}{2} < \nu_n$ 。对于 $\frac{a}{2} > \nu_n$ 应取“-”号。根据(7-34)式, 我们可指定这四线归属如图 7-10 所示, 从 ν_{ENDOR}^b , ν_{ENDOR}^c , ν_{ENDOR}^d 可定出 ν_n , a , x , 然后可以计算 ν_{ENDOR}^a , 其结果如表 7-5, 由表可知, ν_{ENDOR}^a 的计算值和实验值很符合, $a = 288.51$ 兆赫。但 Fry 作了全面分析, 发现二级近似的精确度还不够, 他用了四级近似结果(如表 7-7)。

表 7-7 MgO 中 Co^{2+} ENDOR 谱的 ν_{ENDOR}^i 值

编号	ν_{ENDOR}^i (实验值)	用二级近似得到的计算值	本书用二级近似得到的参数值	Fry 用四级近似得到的参数值
a	135.78 兆赫	135.44 兆赫		
b	139.83	139.84	$\nu_n = 2.22$	3.42
c	144.27	144.28	$\frac{a^2}{4\nu_e} = 2.20$	2.20
d	148.68	148.68	$a = 288.51$ 兆赫	290.55

ENDOR 法最惊人的成就也许就是用在研究由大量超精细线

包络而成的非均匀增宽线。例如在 KBr 中的 F 中心, 其高斯线型的线宽约为 125 高斯。实际上, 它的六个第一壳层邻近离子为 ^{39}K (相对丰度 93.08%) 和 ^{41}K (相对丰度 6.91%)。这些核也包含在第三, 第五和第九壳层中。第二、第四、第六和第八壳层中包含有 ^{85}Br (丰度 50.57%) ^{87}Br (丰度 49.43%)。所有这些核都是 $I=3/2$ 。因此未成对电子和所有这些磁性核的作用就会含有非常大量的超精细线。这些线彼此重叠得到一条非均匀增宽的高斯型包络线, 所以用 ESR 法是得不到任何信息的。要说明这点, 只要作如下的分析, 如果忽略: (1) 这四种核的核磁矩差别。 (2) 超精细相互作用的各向异性。 (3) 壳层数大于 2 的超精细分裂。即使在这样的简化假设下, 我们可以算一下由六个第一壳层、十二个第二壳层核所引起的超精细线数目, 即为

$$\prod_i (2n_i I + 1) = \left(2 \cdot 6 \cdot \frac{3}{2} + 1\right) \left(2 \cdot 12 \cdot \frac{3}{2} + 1\right) = 19 \times 37 = 703$$

当然这里面有许多线的强度是很低的, 例如, 如只考虑第一壳层引起的 19 条线, 外侧线强度就只有中央线强度的 $\frac{1}{580}$, 但是超精细线的数目是够惊人的了, 何况实际情况是这四种核的核磁矩还有差别, 超精细常数还是各向异性的。第 III—VIII 壳层影响还不能忽略, 并且还有核四极矩影响。可以理解这个问题极为复杂。所以 KBr 中 F 中心的 ESR 只是一条宽的包络线。没有任何结构。我们自然就得不到任何需要的信息。

对 ENDOR 来说, 情况大不相同, 尽管体系这样复杂, 但 ENDOR 谱仍分辨得很好(图 7-11)^[204]。由图 7-11 可见在 0.5—28 兆赫范围内有丰富的 ENDOR 线。虽然它们的线宽有较大的差别, 最狭线的线宽约为 10 千赫。特别在 3—4 兆赫范围内, 线宽很狭。这就非常有利, 这样狭的线宽就可将一对 $\nu_{\text{ENDOR}} = \nu_n \mp \frac{a}{2}$ 线分辨开, 所以完全可以鉴别出从 ^{79}Br , ^{81}Br , ^{39}K , ^{41}K 引起的 ENDOR 线; 图 7-11 中核下角的数字(I—VIII)表示该核所处各种壳层的 ^{39}K , ^{41}K , ^{79}Br , ^{81}Br 线对标明在图中。表示核四极

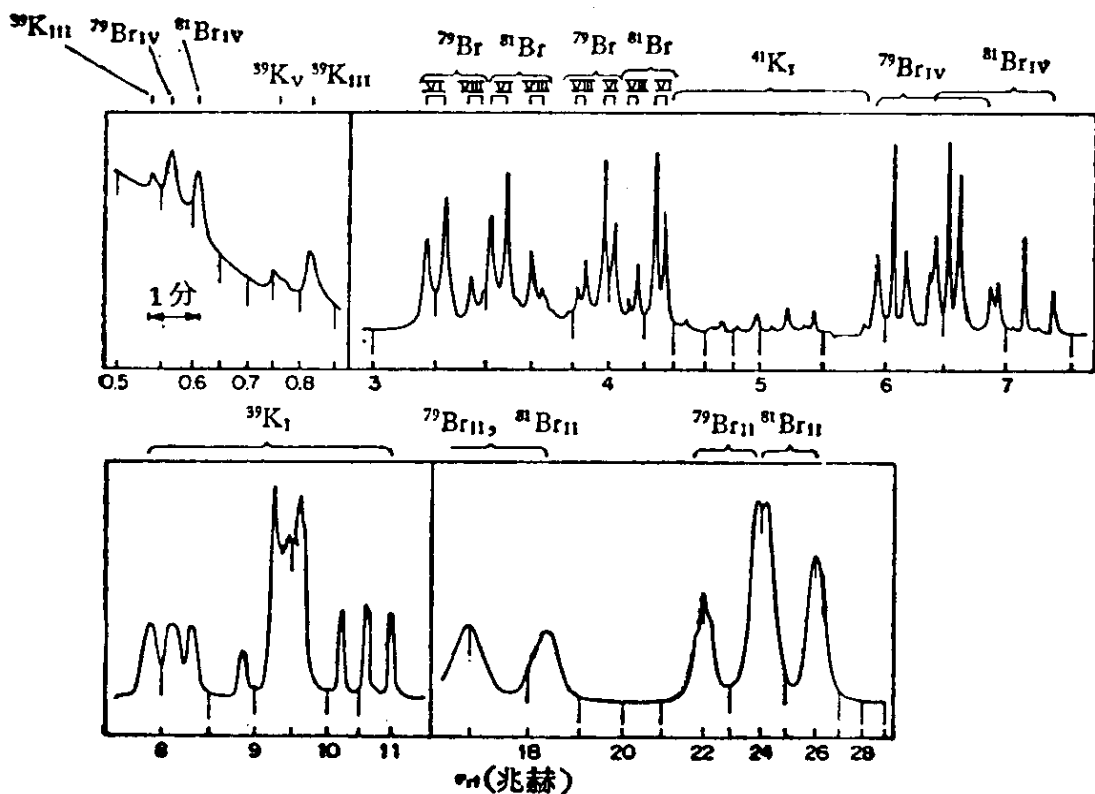


图 7-11 KBr 中 F 中心的 ENDOR 谱 90K, $H \parallel \langle 100 \rangle$

矩相互作用的三重线在 8—11 兆赫范围中表示最为明显的壳层。图中所示是磁场平行于 $\langle 100 \rangle$ 方向的情况。对其它方向也可得 ENDOR 谱，从而可以得到超精细耦合常数随角度变化的依赖关系。图 7-12 中所示的是偶极超精细相互作用对角度的依赖关系，而且是从第 I 壳层到第 VIII 壳层的结果。其中有两个壳层的角度依赖关系是相似的。由于超精细耦合常数值差别很大，所以线对的指认不会含糊不清。如果超精细耦合值很大，至少要考虑二级校正。图 7-12(a) 实际上表示了三条 ^{39}K 线的角度依赖关系，它有二级效应。在 10—11 兆赫看得很清楚，两组三条 ENDOR 线是由 ^{39}K 的核四极矩和俘获电子产生的电场梯度作用引起的，其哈密顿为

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{I} \cdot P \cdot \hat{I} \quad (7-35)$$

在轴对称情况下，它为

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = P \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] \quad (7-36)$$

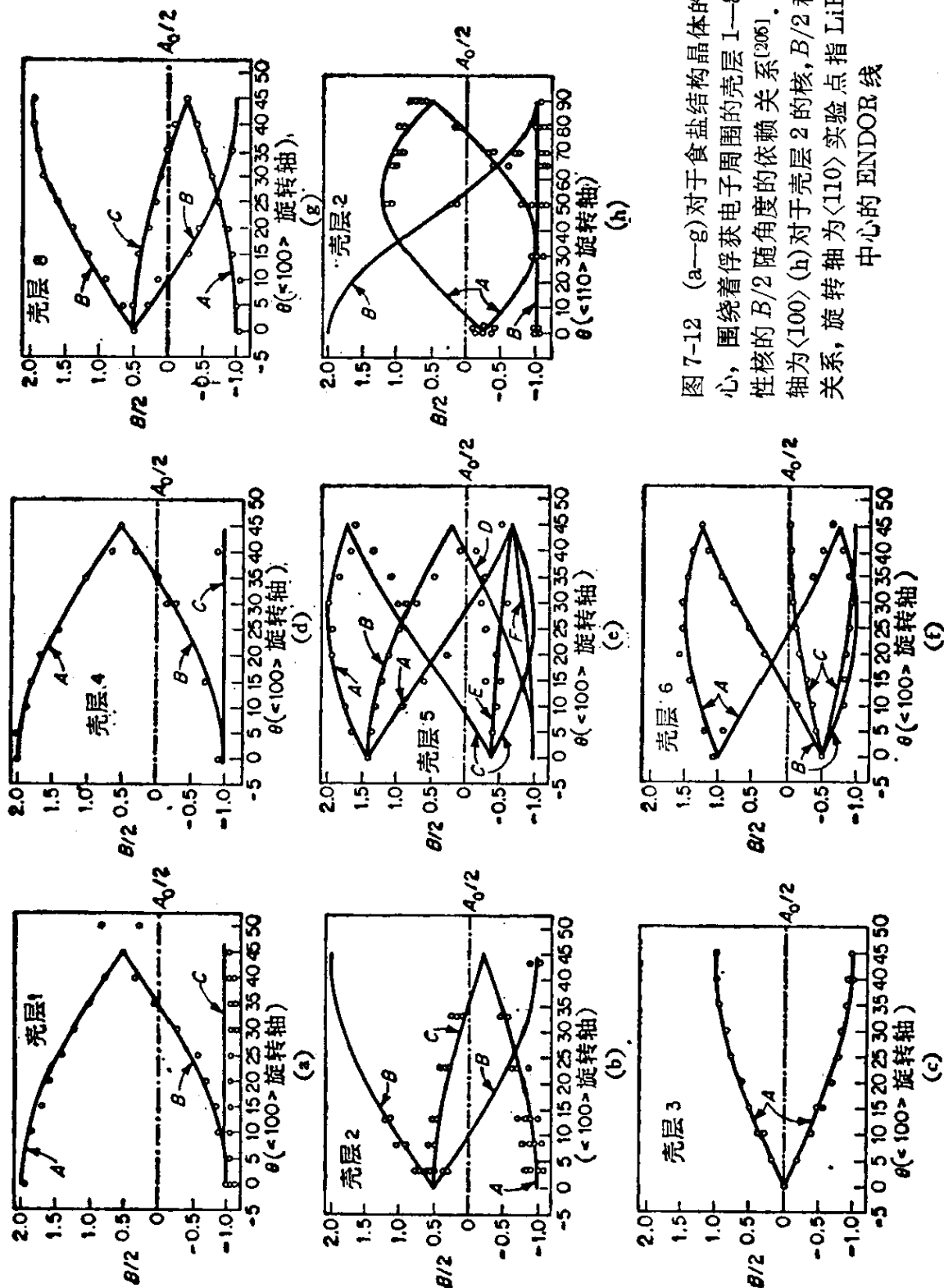


图 7-12 (a—g) 对于食盐结构晶体的 F 中心，围绕着俘获电子周围的壳层 1—8 中磁性核的 $B/2$ 随角度的依赖关系^[206]。旋转轴为 $\langle 100 \rangle$ (h) 对于壳层 2 的核， $B/2$ 和 θ 的关系，旋转轴为 $\langle 110 \rangle$ 实验点指 LiF 中 F 中心的 ENDOR 线

从 ENDOR 谱可知, 第一壳层中 ^{39}K 的 P 为 0.2 兆赫. 其各壳层的核的超精细偶合见表 7-8.

表 7-8 从 ENDOR 谱得到的 90K 时 KBr 的超精细偶合

壳 层	核	A_{\parallel} (兆赫)	A_{\perp} (兆赫)
1	^{39}K	18.3	0.77
2	^{81}Br	42.8	2.8
3	^{39}K	0.27	0.022
4	^{81}Br	5.70	0.41
5	^{39}K	0.16	0.02
6	^{81}Br	0.84	0.086
8	^{81}Br	0.54	0.07

7-6 无规取向固体和粉末样品的 ENDOR

要得到最多的信息, 无论是 ESR 还是 ENDOR 最好都采用单晶样品. 但制备单晶需要合适的基质和恰当的磁离子浓度, 并且要有足够大的单晶, 这往往很困难, 还有许多情况根本就不能形成单晶, 所以如何从无规取向固体及粉末样品得到有用的磁共振信息是一个十分重大的问题. 在这一方面 ENDOR 方法就比 ESR (或 EPR) 方法具有更大的优越性. 自 1970 年后此法受到了重视.

我们在前几章中曾介绍一些如何定无规取向样品 ESR 参数的方法以及谱的特征. 但是这都是在某些特定条件下, 它们的 ESR 谱才会具有一些特殊的峰和线形, 如

(1) 只有 g 张量的各向异性是主要的, 并且 g 的各向异性程度很大. 其它磁相互作用均可不考虑. 如铁肌红朊、铁和钴的络合物等.

(2) 电子自旋-自旋相互作用的各向异性占主导地位, 其它磁相互作用的各向异性均很小, 如有机三态分子. 这些粉末谱的极值处转折点来自这样的取向分子, 它们的 D 张量主轴平行于磁场方向.

(3) g 是基本上各向同性的, 只有超精细张量是各向异性的,

且 A 的各向异性较大。

(4) 虽则 g 和 A 都是各向异性的, 但最大各向异性方向的主轴彼此重叠, 这在金属络合物中常有。

ENDOR 方法的第一个优点是, 在某些情况下, 从粉末样品得到的 ENDOR 谱可能完全相同于从单晶样品得到的 ENDOR 谱, 称这类谱为“单晶型 ENDOR 谱”。这是因为在 ENDOR 中, 固定某一共振磁场加大微波功率使之饱和, 然后进行核磁扫频使之发生 ENDOR。如果 ESR 粉末谱中的每一小部分相当于顺磁分子的单一取向, 这样就可能得到和单晶相同的 ENDOR 谱。方法就是饱和转折点处的 ESR 线。

图 7-13(a) 是用共沉淀技术得到的 $\text{Cu}(\text{Pic})_2$ 在 $\text{Zn}(\text{Pic})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 基质中的粉末 ESR 谱^[206]。它是平面 d^9 分子、 g 和铜的超精细张量都是轴对称的。这两个张量的对称轴都垂直络合物平面。沿对称轴方向的 g 和 A 分量比在络合物平面上的 g 和 A 分量大多得多, 所以在低场部分 ESR 谱分布很宽, 在高场处 (g_{\perp}) 谱压缩得很密。现在如果饱和图 7-13(a) 中低场处的 α 线, 则得图 7-13(b) 中的线 α 这就是“单晶型”的 ENDOR 谱。因为 ^{14}N 核 ($I=1$) 的典型单晶 ENDOR 谱是四条线; 其一级近似为

$$\nu_{\text{ENDOR}} = \left| \frac{a}{2} \pm \nu_n \pm P \right| \quad (7-37)$$

由于它的自由质子共振频率为 11.2 兆赫, 故

$$\nu_n \simeq (\gamma_n/\gamma_H)\nu_H = \frac{0.19324}{2.67510} \times 11.2 = 0.81 \text{ 兆赫}$$

我们可以验证表 7-9 中的结果为

$$\frac{1}{2}(29.7) \pm 1.35 \pm 0.81$$

$$= (17.01, 15.39, 14.31, 12.69 \text{ 兆赫}) \text{ (和实验符合)}$$

Hyde 等就用这种方法定出各种铜、银平面络合物的 ^{14}N 超精细偶合常数 A_{\parallel} , 即磁场平行于平面络合物的对称轴或垂直于络合物平面的取向(表 7-9)。

从“b”开始就出现“粉末型 ENDOR 谱”。

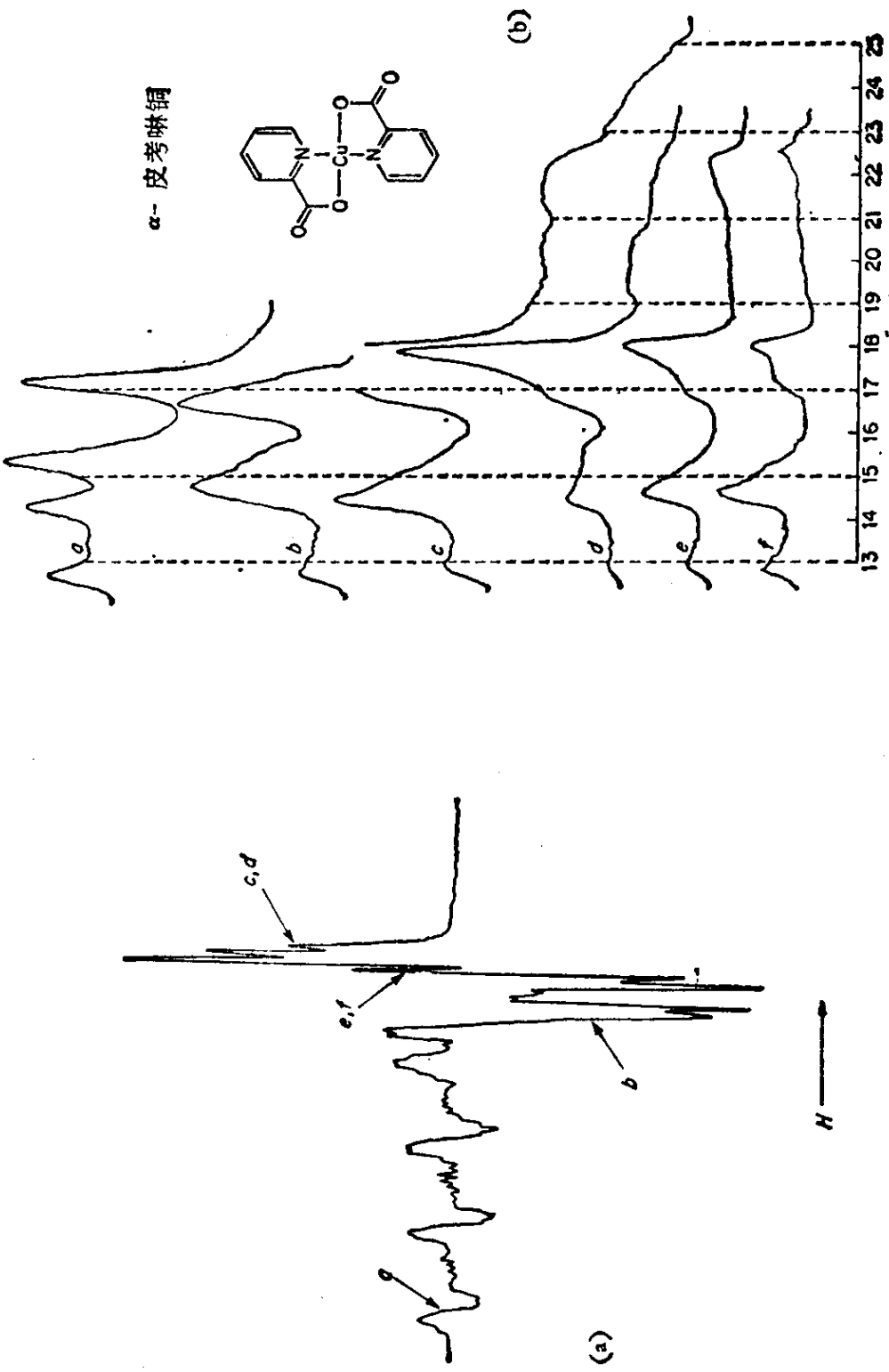


图 7-13 (a) Cu(Pic)_2 在 $\text{Zn(Pic)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 基质中的 ESR 粉末谱
 箭头数字表示磁场固定的地方, 这时做 ENDOR 谱, 例如在“a”处,
 则得图(b)中的“a”Endor 谱
 (b) 相应的 ENDOR 谱。图中“a”是“单晶型的 ENDOR 谱”

表 7-9 氮的偶合常数(兆赫)(磁场垂直于金属络合物平面)¹⁾

金属络合物	基 质	超精细偶合	四极矩偶合测出的分裂值	估计的四极矩常数
Cu(Ox) ₂	酞酰亚胺	30.3±0.1	0.98±0.1	2.6
	Zn(Ox) ₂ ·2H ₂ O	27.5±0.1	1.34±0.1	3.6
Cu(Pic) ₂	邻苯二酸	36.9±0.1	0.75±0.1	2.0
	Zn(Pic) ₂ ·4H ₂ O	29.7±0.1	1.35±0.1	3.6
Cu(Qn) ₂	Zn(Qn) ₂ ·xH ₂ O	29.0±0.1	0.95±0.1	2.5
CuMe(Pic) ₂	Zn(Me)(Pic) ₂	35.1±0.1	0.87±0.1	2.3
Cu(Sal) ₂	Pd(Sal) ₂	43.8±0.2	≤0.2	
Cu(dim) ₂	Ni(dim) ₂	47.2±0.2	0.57±0.1	
Ag(Pic) ₂	Zn(Pic) ₂ ·4H ₂ O	50.1±0.3	1.2±0.2	
	邻苯二酸	~51		

- 1) Sal 指“水杨醛脒”
 dim 指“丁二酮脒”
 Qn 指“喹哪啶”
 Ox 指“8-羟基喹啉”
 Pic 指“皮考啉”

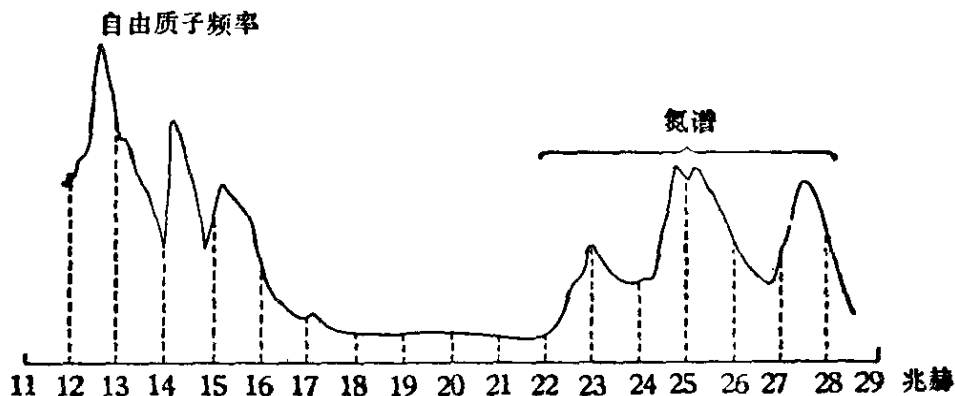


图 7-14 Ag(Pic)₂ 在 Zn(Pic)₂·4H₂O 中的“单晶型 ENDOR”谱

图 7-14 是 Ag(Pic)₂ 在 Zn(Pic)₂·4H₂O 中的单晶型 ENDOR 谱。从图可得 a^N 和 P 为 50 及 1.2 兆赫。读者可自验之。

当磁场接近高场区的稠密线部分。如图 7-13 “b—f”，观察到有许多种取向分子的 ENDOR 谱的叠加，这就是“粉末 ENDOR 谱”，但和粉末 ESR 谱相比，它仍有下列优点：

- (1) 粉末 ENDOR 谱仍包含核四极偶合的信息，这在一级近

似 ESR 谱中是得不到的。

(2) 对不同种的核的偶合可以很容易区别开来，如图中质子共振部分和氮核共振部分在不同的区间中。

(3) 在 ENDOR 中不存在超精细线的和、差及线性组合，因此 ENDOR 谱要简单一些。这就说明，即使是 ENDOR 粉末型谱，解释也要容易得多。理论证明，对于平面金属络合物

$$\nu_{\text{ENDOR}} = |B/2 \pm \nu_n \pm P| \quad (7-38a)$$

和

$$\nu_{\text{ENDOR}} = |A/2 \pm \nu_n \pm 2P| \quad (7-38b)$$

式中 A , B 是超精细偶合, P 是核四极矩常数, ν_n 是核的塞曼相互作用。所以最远一条线应是

$$\nu = |A/2| + 2|P| + |\nu_n| \quad (7-39)$$

Hyde 根据图 7-13(b) 定出。

$$A = 43.4 \pm 0.4 \text{ 兆赫}$$

$$B = 29.8 \pm 0.2 \text{ 兆赫}$$

(单晶型谱有 29.7 ± 0.1 兆赫)

$$P \approx 1.0 \pm 0.1 \text{ 兆赫}$$

(单晶型谱为 1.35 ± 0.1 兆赫二者基本相符)

图 7-15 是用电子计算机模拟的氮粉末型 ENDOR 谱。图中设 $A = 40$ 兆赫, $B = 30$ 兆赫, $P = \nu_n = 1$ 兆赫, 各别的线型为 Lorentz 线型。

7-7 ENDOR 机理的唯象解释

ENDOR 现象是从解除 ESR 吸收的部分饱和引起的。所以我们可以建立一个适当的唯象模型来讨论 ENDOR 机理，即认为 ENDOR 现象是由电子的自旋晶格弛豫时间 T_1 的改变引起的。关于这方面可详见 Abragam 和 Bleaney 的书和 Allendoerfer, Maki^[207] 的文章。

首先要说明，为什么 T_1 的改变会影响 ESR 吸收的强度？我们知道，ESR 吸收和磁化强度的 ν 分量或 Bloch 磁化率 χ'' 发生

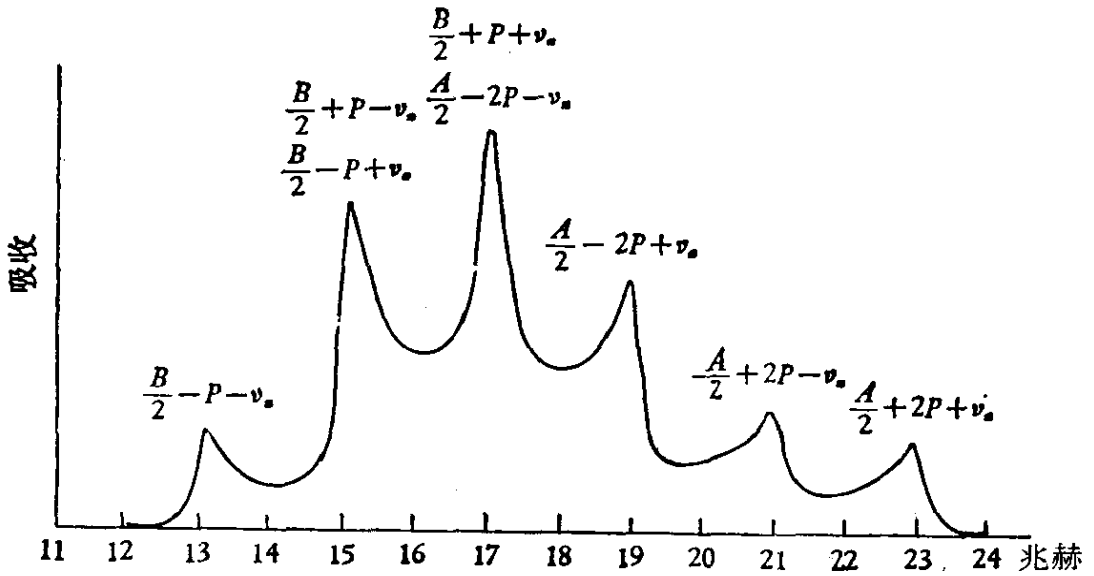


图 7-15 理论模拟的氮粉末型 ENDOR 谱
(对所有磁场平行于分子平面的取向积分)

$$\nu_n = (A/2)\cos^2\theta + (B/2)\sin^2\theta \pm P(3\cos^2\theta - 1) \pm \nu_n$$

设 $A=40, B=30, P=\nu_n=1$ 兆赫

联系, 即

$$\nu = 2H_1\chi'' = \frac{1}{2} \frac{\gamma M_0 \left(\frac{1}{T_2}\right) (2H_1)}{(\gamma H_1)^2 \left(\frac{T_1}{T_2}\right) + \left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad (7-40)$$

当 $\omega = \omega_0$ 时, 它有最大吸收强度 S , 即

$$S = \frac{\gamma H_1 M_0 T_2}{1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2} \quad (7-41a)$$

从 (7-41a) 式可知, 当 H_1 满足

$$\gamma H_1 = (1/T_1 T_2)^{1/2} \quad (7-41b)$$

时 S 具有最大值

现在如果 T_1 发生了一个小的改变, 它从 T_1 变到 $T_1 + \Delta T_1$, 则

$$\Delta S = -\gamma H_1 M_0 T_2 \left\{ \frac{(\gamma H_1)^2 T_1 T_2}{[1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2]^2} \right\} \frac{\Delta T_1}{T_1} \quad (7-42)$$

从 (7-42) 式可知, 如果 T_1 是负的, 它相当于自旋晶格弛豫时间的缩短, 则 ΔS 为正, 相当于 ESR 信号的增强. 并且这个增强直接正比于 T_1 的减少. 现在令 $d(\Delta S)/dH_1 = 0$, 则得

$$\gamma H_1 = (3/T_1 T_2)^{1/2} \quad (7-43)$$

亦即当 H_1 满足(7-43)式时得到最强的 ENDOR 信号, 此值高于得到最强 ESR 信号所需要的 H_1 值, 即(7-41b)式。

现在要讨论 ΔT_1 是怎样计算的? 我们考虑一个四能级体系(图 7-16), 它适合 $S = \frac{1}{2}, I = \frac{1}{2}$ 体系。图中用简单乘积函数和数字标记其能级。要考虑 ESR 吸收 $1 \leftrightarrow 2$ 。

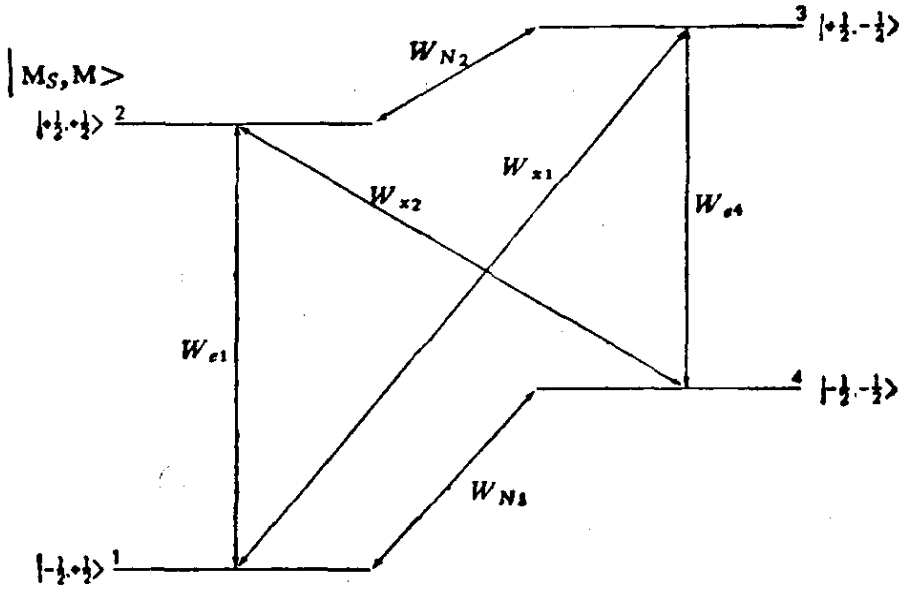


图 7-16 $S = \frac{1}{2}, I = \frac{1}{2}$ 体系的能级和跃迁几率的标记

这里 T_1 为能级 1 和 2 的粒子数差值趋于热平衡值时的总速率, 它是所有可能途径的总结果, 如图 7-16 所示, 从能级 2 到能级 1 有四个弛豫途径

$$2 \rightarrow 1 \quad (7-44a)$$

$$2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1 \quad (7-44b)$$

$$2 \rightarrow 3 \rightarrow 1 \quad (7-44c)$$

$$2 \rightarrow 4 \rightarrow 1 \quad (7-44d)$$

(7-44a) 和 (7-44b) 只牵涉到纯粹的电子自旋跃迁和核自旋跃迁, 而(7-44c)和(7-44d)需要“交叉弛豫”。对于 W_{x1} 是 $\Delta(M_S + M_I) = 0$, 对于 W_{x2} 是 $\Delta(M_S + M_I) = 2$ 。这时电子和核自旋跃迁同时发生。各个步骤的速率可以用自旋-晶格相互作用诱导的跃迁几

率来表征。在图 7-16 中我们用 W_i 表示，理论上这些跃迁几率是可以计算的，但现在只要知道下一事实。一般说来，纯粹电子自旋弛豫是最快的，而纯粹核自旋弛豫是最慢的，即

$$W_{e1}, W_{e4} > W_{x1}, W_{x2} > W_{N1}, W_{N2} \quad (7-45)$$

因此除了直接途径(7-44a)外，通过任何其它途径产生 $2 \rightarrow 1$ 弛豫的速率是受到慢步骤 W_N 的控制。在没有射频场时

$$(1/2T_1) = W_{e1} + W_N \quad (7-46)$$

现在，如果加上射频场驱使 $2 \leftrightarrow 3$ 产生很快跃迁，则这步就被短路。速率决定步骤就变成 $3 \leftrightarrow 1$ ，所以总的弛豫速率变成

$$(1/2T_1)_{\text{射频}} = W_{e1} + W_{x1} \quad (7-47)$$

如果 W_N 是个很小值，那么

$$\frac{\Delta T_1}{T_1} = \frac{W_{x1}}{W_{e1}} \quad (7-48)$$

如果交叉弛豫是禁戒的，那它只能通过(7-44b)途径回到能级 1，这样

$$\frac{\Delta T_1}{T_1} = \frac{W_{N1}}{W_{e1}} \quad (7-49)$$

上面的讨论是过分简化了的。Allendoerfer 和 Maki 在讨论溶液中的 ENDOR 时采用了三能级体系的分析方法，他的方法由 Atherton 等推广到四能级体系。其要旨是把弛豫途径看成是阻值大小为 $(W_i)^{-1}$ 的电阻网络。然后用网络分析方法得到在无射频场时的总弛豫速率为

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{2T_1}\right) = & W_{e1} + [W_{x1}W_{x2}(W_{N1} + W_{N2}) + W_{N1}W_{N2}(W_{x1} + W_{x2}) \\ & + W_{e4}(W_{x1} + W_{N1})(W_{x2} + W_{N2})][W_{N2} + W_{x1} \\ & \times (W_{x2} + W_{e4} + W_{N1}) + W_{e4}(W_{x2} + W_{N1})]^{-1} \quad (7-50) \end{aligned}$$

用射频场照射跃迁 $2 \leftrightarrow 3$ 相当于增加一个额外速率过程。如果这个受激跃迁速率记作 W_I ，这样就把(7-50)式中的 W_{N2} 换成 $W_{N2} + W_I$ 得到另一式，将这新式减掉(7-50)式就可得 ΔT_1 ，从而算出

ENDOR 增强因子。需要说明一下, 如果跃迁 W_{x2} 是禁戒的, 那么饱和 $1 \leftrightarrow 2$ 跃迁, 就只能看到 $2 \leftrightarrow 3$ 跃迁。但如果不存在其它弛豫机理, $1 \leftrightarrow 4$ 跃迁是看不到的。反之, 如果饱和 $3 \leftrightarrow 4$ 跃迁, 我们能看到 $1 \leftrightarrow 4$ 跃迁而看不到 $2 \leftrightarrow 3$ 跃迁。

关于 ENDOR 弛豫机理更深入的讨论请看 Atherton 的书。

第八章 气相电子共振波谱

迄今为止，我们都是讨论凝聚相中顺磁物质的波谱。在很大的程度上，我们的注意力都集中在电子角动量和核自旋角动量以及它们间的偶合。本章将对气相电子共振作简单定性的介绍，在液相或固相中，旋转角动量是完全猝灭的，但在气相中它和电子轨道及自旋角动量有强烈的偶合，这个偶合就会产生许多能级，因此就产生许多谱线。这样，灵敏度和分辨率就都是问题，因为谱线太多总强度就分配在这许多谱线中使灵敏度降低，谱线太多太密就不易将谱线都分开，正因为这个原因，所以气相电子共振谱的工作较少，只有原子、双原子分子和线型三原子分子三类。在理论上气相电子共振谱的分析也是比较复杂的，这里只作粗略的介绍。

关于在气相中产生原子和自由基的方法通常总是用微波放电的方法。然后用泵抽入谐振腔中，例如将氢气、氧气、氮气放电后即可得氢、氧和氮原子，这些是原始产物，如果把氯气和氧气混合物进行微波放电可得 ClO。同理也可制得 BrO。此外还可将原始活性产物和第二种反应物相混使之发生次级反应，如 COS 和 O 反应可得 SO 等。

8-1 原子的电子共振谱

1. S 态的原子

最简单的情况是处于 S 态的原子，氢原子基态是 2S ，由于 ^1H 核 $I = \frac{1}{2}$ ，所以产生两条超精细线，间隔 506.8 高斯， $g = g_0$ 。它的超精细分裂完全是接触项贡献的^[208]，因此在 ESR 中此值被广泛地用来估计自由基中氢的 $1s$ 自旋布居数。

另一个是氮原子^[209]，它的基态是 4S ，由于 ^{14}N 核 $I=1$ ，它有三条线， $a=3.8$ 高斯， $g=2$ 。这么小的超精细分裂是由于未成对电子处在 $2p$ 轨道上，它在 ^{14}N 核上只有很小的由自旋极化机理引起的自旋密度。

^2H 和 ^{15}N 同位素的谱也易看到^[208, 210]。它们的核自旋依次为1和 $\frac{1}{2}$ 。故依次为三线 and 二线，其超精细分裂比很精确的符合核旋磁比 γ_n 的比值。

2. 具有轨道角动量的原子

我们的讨论限于轻原子，它们适合 $L-S$ 偶合方案，现先讨论氧原子^[211, 212]，它的电子组态是 $(2p^4)$ ，因此给出 3P ， 1D 和 1S 三种能态，由于电子间存在着排斥力，这些能态具有不同的能量，按照Hund规则，最低能态应是最大自旋多重度的能态，所以 3P 最低，再由于 L 和 S 偶合成 J ， J 的允许值为2, 1, 0。自旋-轨道偶合作用将进一步解除它的简并度。 3P_2 ， 3P_1 和 3P_0 具有不同的能量，由于氧原子的壳层大于半充满，因此 3P_2 是最低能态，我们可以定量地计算一下 3P_J 的能量，因为

$$\mathcal{H}_{\text{自旋轨道}} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (8-1)$$

根据 $L-S$ 偶合方案

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (8-2)$$

所以(8-1)式可写成

$$\mathcal{H}_{\text{自旋轨道}} = \frac{\lambda}{2} \{ \mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2 \} \quad (8-3)$$

因此它的本征值为

$$E(J, L, S) = \frac{\lambda}{2} \{ J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \} \quad (8-4)$$

对于 3P_0 ， 3P_1 和 3P_2 态，其能量依次为 -2λ ， $-\lambda$ 和 $+\lambda$ 。因为壳层大于半充满， $\lambda < 0$ ，故 3P_2 最低。现在加上外磁场，并用下一哈密顿量计算磁场的影响

$$\mathcal{H} = g_J \beta \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{J}} \quad (8-5)$$

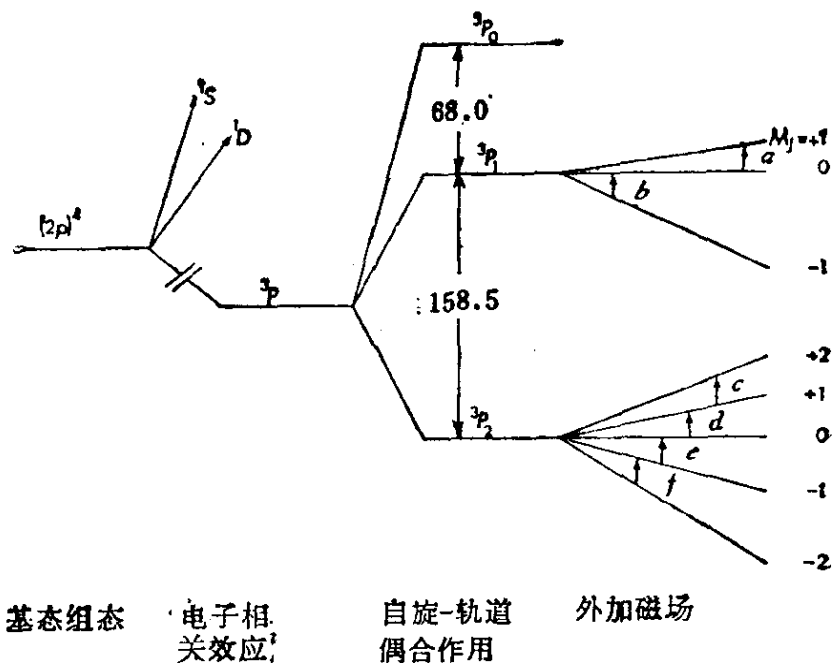


图 8-1 原子氧的能级图(塞曼分裂有二级效应)

则

$$E(J, M_J) = g_J \beta H M_J \quad (8-6)$$

这里 g_J 是 Landé g 因子, 对于 3P_1 和 3P_2 , 它们都等于 $3/2$. 所以如果没有二级塞曼效应, 按照 $\Delta M_J = 1$ 选律, 它就只有一个简并跃迁.

实际情况是, 氧原子的谱有结构, 产生这种结构的原因是二级塞曼效应(不要误解它是“超精细结构”, 因 ^{16}O 是非磁性核).

产生二级塞曼效应的物理基础是由于磁场倾向于解除自旋和轨道角动量的偶合, 在高磁场中 \mathbf{L} 和 \mathbf{S} 向量独立地绕磁场方向作进动, M_L 和 M_S 是好的量子数. 氧原子的波谱可以精确地用下式描述:

$$\mathcal{H} = \beta(\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{H} + \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (8-7)$$

式中 $\lambda = 79.25 \text{ 厘米}^{-1}$. 这里有两种解这个哈密顿本征方程的方法. 第一种是选无偶表象函数 $|L, S, M_L, M_S\rangle$ 作为基函数, 磁场方向为 z 方向, 那么只有自旋-轨道偶合项具有非对角矩阵元. 另一种方法是选偶合表象函数 $|J, M_J\rangle$ 作为基函数, 它们是无偶表象函数的线性组合. 很明显这时塞曼项就有非对角矩阵元, 这两

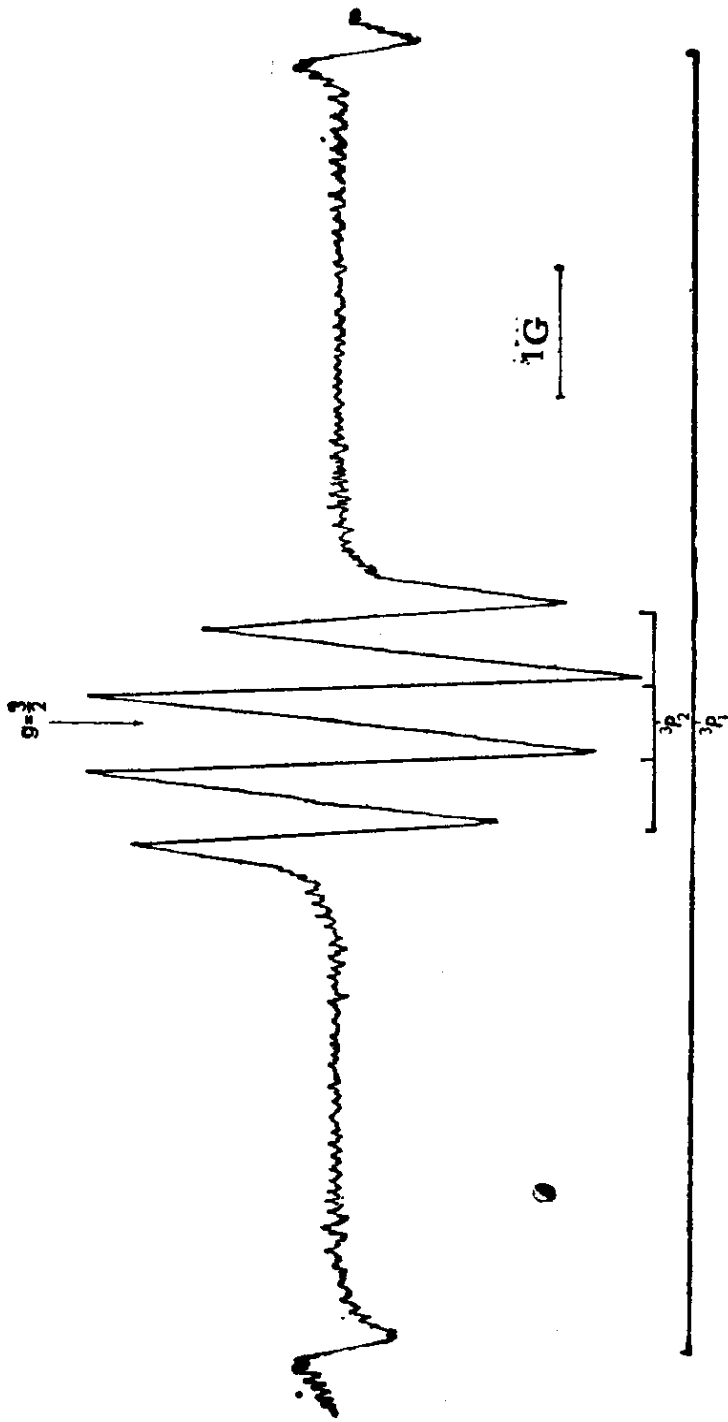


图 8-2 氧原子的气相电子共振谱(总压力为 0.04 毫米, 数据见表 8-1).

表 8-1 由于二级塞曼效应引起的共振磁场差值

	观察值(高斯)	理论值(高斯)	H_i 所满足的方程
$H_b - H_a$	10.20	10.22	$h\nu = g_1\beta H_a + c_1 H_a^2 = g_1\beta H_b - c_1 H_b^2$
$H_d - H_c$	0.581	0.580	$h\nu = g_2\beta H_d + c_3 H_d^2 = g_2\beta H_c - c_3 H_c^2$
$H_f - H_e$	1.744	1.742	$h\nu = g_2\beta H_c + c_2 H_c^2 = g_2\beta H_f - c_2 H_f^2$

$g_1 = g_2 = 1.501145$

种方法都会导致二级效应,可能用偶合表象更直观些,因为这时非对角矩阵元是由塞曼项引起的,故称“二级塞曼效应”。应当指出,对于氧原子这样简单体系,选用哪一种表象作为基函数都是可以的。但对复杂体系(如双原子分子),表象的选择就很重要,选择得好可以大大减少计算磁能级的工作量,还应指出,由于气相电子共振的磁场和跃迁频率可以量得非常精确,所以能级差也可定得非常精确,这就有可能去验证各种小项的影响,如相对论和电动力学校正项等。Abraham 和 Van Vleck 就详细研究了氧原子的情况^[213]。

还应注意: 3P_2 态的四条 $\Delta M_J = 1$ 跃迁也不是等强度的,其强度正比于 J_+ 矩阵元的平方,即

$$I \propto |\langle J, M_J + 1 | \hat{J}_+ | J, M_J \rangle|^2 \propto \{J(J+1) - M_J(M_J+1)\} \quad (8-8)$$

因此

$$\frac{I(\pm 2 \leftrightarrow \pm 1)}{I(\pm 1 \leftrightarrow 0)} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3} \quad (8-9)$$

这符合观察到的结果,对于 3P_1 态两条跃迁谱线的强度必须考虑到 3P_1 态和 3P_2 态的相对布居数,按照 Boltzmann 定律,应有

$$I(^3P_1)/I(^3P_2) = e^{\frac{\lambda}{kT}} / e^{-\frac{\lambda}{kT}} = e^{\frac{2\lambda}{kT}} = e^{-\frac{2|\lambda|}{kT}} \quad (8-10)$$

3. 既有轨道角动量且有磁性核的原子

由于增加了超精细相互作用,波谱就更加复杂,氮原子的基态 $^2P_{3/2}$ 的谱含有四条超精细线,由于二级塞曼效应,每条又分裂成

三条。并且氯原子有 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 两种同位素，所以还有两套谱^[214]。

原子中超精细偶合的一般理论是十分复杂的。Ramsey^[215] 用一个简单的理论推导了一个近似的有用结果，说明如下：超精细能量是核在由电子产生的磁场 H_e 中的能量，因此哈密顿算符为

$$\hat{\mathcal{H}} = g_n \beta_n H_e \cdot \hat{I} \quad (8-11)$$

这个磁场来自总角动量，所以又可将哈密顿算符表示成另一形式

$$\hat{\mathcal{H}} = a \hat{J} \cdot \hat{I} \quad (8-12)$$

比较(8-11)式和(8-12)式，即得

$$a = g_n \beta_n \frac{H_e}{J} \quad (8-13)$$

这个式子是两个向量相除的形式，必须改写一下，即分子分母都用 J 点乘之，即得

$$a = g_n \beta_n \frac{H_e \cdot J}{J \cdot J} \quad (8-14)$$

现在的关键就是看 H_e 应是什么？从经典的两个点偶极子相互作用为

$$E = -\frac{3(\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r)}{r^5} + \frac{(\mu_1 \cdot \mu_2)}{r^3} \quad (8-15)$$

由于

$$\mu_I = g_n \beta_n \hat{I} \quad \mu_S = -g_e \beta \hat{S} \quad (8-16)$$

代入(8-15)式，即得

$$\hat{\mathcal{H}} = g_n \beta_n g_e \beta \left\{ \frac{3(\hat{I} \cdot r)(\hat{S} \cdot r)}{r^5} - \frac{(\hat{I} \cdot \hat{S})}{r^3} \right\} \quad (8-17)$$

这里只考虑到电子的自旋磁矩，因此(8-17)式只适用于轨道角动量被猝灭的情形，如果电子还有轨道角动量和轨道磁矩，(8-17)就还要加上一项，得

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= g_e \beta g_n \beta_n \left\{ \frac{l \cdot \hat{I}}{r^3} - \frac{\hat{S} \cdot \hat{I}}{r^3} + \frac{3(r \cdot \hat{I})(r \cdot \hat{S})}{r^5} \right\} \\ &\equiv g_e \beta \left\{ \frac{(l - \hat{S})}{r^3} + \frac{3(r \cdot \hat{S})r}{r^5} \right\} (g_n \beta_n \hat{I}) = H_e \cdot g_n \beta_n \hat{I} \quad (8-18) \end{aligned}$$

现在将 l 和 s 改成 L 和 S , 则有

$$\begin{aligned} H_s \cdot J &= \frac{g_e \beta}{r^3} \left\{ (\hat{L} - \hat{S}) + \frac{3(\mathbf{r} \cdot \hat{S})\mathbf{r}}{r^2} \right\} (\hat{L} + \hat{S}) \\ &= \frac{g_e \beta}{r^3} \left\{ \hat{L}^2 - \hat{S}^2 + \frac{3(\mathbf{r} \cdot \hat{S})(\mathbf{r} \cdot \hat{L})}{r^2} + \frac{3(\mathbf{r} \cdot \hat{S})^2}{r^2} \right\} \quad (8-19) \end{aligned}$$

括号中的第三项是零, 因为 $(\mathbf{r} \cdot \hat{L})$ 等于零. 由于向量彼此垂直. 第四项是 \hat{S} 在 \mathbf{r} 上投影的平方, 对于一个电子的情形, 这个投影的平方等于 $1/4$. 采用这些数值并对空间波函数进行平均, 即得

$$H_s \cdot J = g_e \beta \langle r^{-3} \rangle L(L+1) \quad (8-20)$$

因此超精细偶合常数为

$$a = \frac{g\beta g_n \beta_n \langle r^{-3} \rangle L(L+1)}{J(J+1)} \quad (8-21)$$

我们令 a' 表示 ${}^2P_{3/2}$ 状态中的偶合常数, a'' 表示 ${}^2P_{1/2}$ 状态中的偶合常数, 则从(8-21)式得

$$a'' = 5a'$$

这个简单的理论和实验比较符合, 如氟原子的 a' 和 a'' 依次为 2099.9 和 10244.2 兆赫^[216]. 一般说来, 超精细偶合常数中还应包括接触项的贡献, 如果包括接触项, 理论就更为复杂^[217].

当核自旋大于 $1/2$, 超精细分裂中还有与核四极矩相互作用的贡献, 这个相互作用的哈密顿算符可写成^[215]

$$\mathcal{H} = b \left\{ \frac{3(\hat{I} \cdot \hat{J})^2 + \left(\frac{3}{2}\right)(\hat{I} \cdot \hat{J}) - (\hat{I}^2 \hat{J}^2)}{2I(I-1)J(2J-1)} \right\} \quad (8-22)$$

其中偶合常数

$$b = e^2 q_J Q \quad (8-23)$$

式中 Q 是核四极矩, q_J 是核处 z 方向上场梯度的平均值

$$q_J = (1/e) \int \frac{3z^2 - r^2}{r^3} \rho_J d\tau = (1/e) \left\langle \frac{\delta^2 V}{\delta z^2} \right\rangle \quad (8-24)$$

式中 ρ_J 是电子密度的分布函数, q_J 是依赖于 J 的. 例如, 对于 ${}^2P_{1/2}$ 态, $q_J = 0$. 对于 ${}^2P_{3/2}$ 态

$$q_J = \frac{2}{5} \langle r^{-3} \rangle.$$

8-2 线型分子的角动量偶合

在讨论原子时, 本书谈的只是 $L-S$ 角动量偶合方案, 它适用于轻原子, 但原子中还有 $j-j$ 偶合方案, 在重原子中更有用, 这就是先把每个电子的轨道和自旋角动量先偶合成角动量 j , 然后再把 j 合成总角动量 J . 事实上这两种偶合方案都只是系统真实描述的一级近似. 在某些情况中, 它们可能是很精确的描述. 但也有许多情况, 真实情况介乎两者之间.

类似的情况也发生在双原子分子, 但在分子中需要考虑更多的角动量, 因此就有更多可能的角动量偶合方案, 基本的偶合方案有五种: 称为 Hund 情况 (a), (b), (c), (d), (e). 但在气相电子共振中只有 (a), (b) 两种, 后三种情况不出现.

对于 Hund 偶合方案 (a), 电子自旋角动量 S 和轨道角动量 L 都强烈地偶合到核间轴上, 它们在轴上的分量记作 Σ 和 Λ , 其和为

$$\Omega = \Sigma + \Lambda \quad (8-25)$$

然后除核自旋外, 总的角动量由分子旋转角动量 N 和 Ω 合成 [图 8-3(a)]. 由于 N 垂直于核间轴, Ω 是 J 在核间轴上的分量. 由于角动量不能大于它的最大分量, 所以 J 的允许值为 $\Omega, \Omega+1, \Omega+2, \dots$. 最后如果体系中还有核自旋, 则 J 和 I 再合成为总角

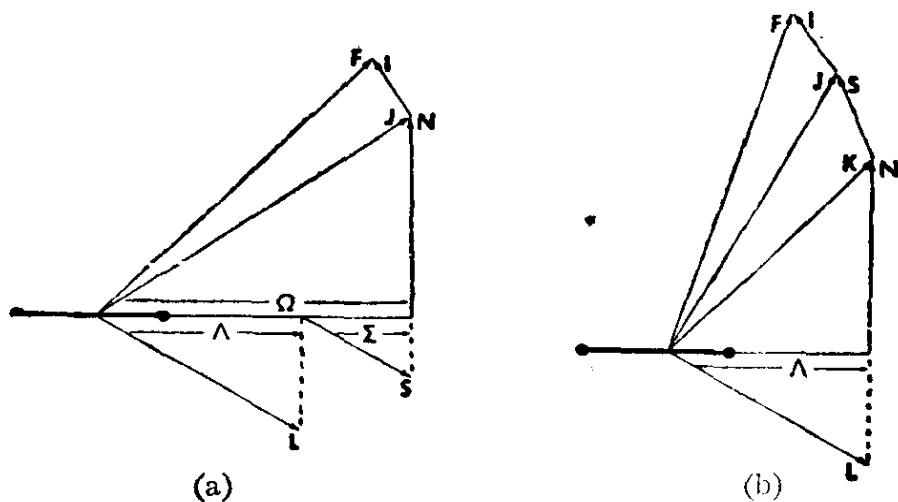


图 8-3 角动量向量的偶合方案图
(a) Hund 情况 (b) Hund 情况

动量 F , 即

$$F = J + I \quad (8-26)$$

F 的允许值为

$$(J+I), \dots, |(J-I)| \quad (8-27)$$

对于 Hund 情况 (b), 向量图示于图 8-3(b). 它和 Hund 情况 (a) 的不同是, S 不再偶合到核间轴, 所以 Ω 是没有定义的, 现在 L 和 N 偶合成向量 K , K 向量的量子数 K 可取 $L, L+1, L+2, \dots$ 数值, 然后 K 和 S 偶合成总角动量向量 J . J 的值可取 $(K+S) \dots |(K-S)|$. 最后如果体系中还有核自旋 I , 则 J 和 I 再偶合成总角动量向量 F .

8-3 双原子分子的电子共振谱

实验看到了处于 ${}^2\Pi, {}^3\Sigma, {}^1\Delta$ 能态中分子的气相电子共振谱, 已经说过, 气相电子共振谱的哈密顿算符的详细推导是很复杂的, 计算矩阵元一般需要更严格的角动量理论^[218]. 这里只作较定性的介绍.

1. NO 分子

已研究的多数分子都处在 ${}^2\Pi$ 态, 例如 ClO, NO 等. NO 分子的未成对电子处在 π 分子轨道, 所以 $L = \pm 1, \Sigma = \pm \frac{1}{2}$. 因此 $\Omega = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$. 这样就有两个能态 ${}^2\Pi_{3/2}$ 和 ${}^2\Pi_{1/2}$, 其中 ${}^2\Pi_{1/2}$ 是基态, ${}^2\Pi_{3/2}$ 比它高 123 厘米^{-1} . 由于 $L = \pm 1$, 每个能态都是二重简并的, 我们称它为“ L 简并度”, 加上强磁场后能级分裂, 其磁哈密顿算符为

$$\mathcal{H} = \beta(\hat{L} + g_e \hat{S}) \cdot H \quad (8-28)$$

但对于 ${}^2\Pi_{1/2}$ 态, 自旋和轨道角动量彼此抵消, 得到一个“非磁性”的基态, 所以它的电子共振谱是 ${}^2\Pi_{3/2}$ 态贡献的. 我们先考虑最低旋转能级 ($N=0$), 由于 ${}^2\Pi_{3/2}$ 态的 $\Omega = \frac{3}{2}, J = \frac{3}{2}. M_J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2},$

$\frac{-1}{2}$, $\frac{-3}{2}$. 分子 g 因子公式是

$$g = \frac{(A+2\Sigma)(A+\Sigma)}{J(J+1)} \quad (8-29)$$

故对 ${}^2\Pi_{3/2}$ 态的 $N=0$ 旋转能级, $g = \frac{4}{5}$. 除 $N=0$ 外, 还要考虑第一旋转能级 $N=1$, 这些能级在磁场中的分裂情况如图 8-4. 对于 $J = \frac{3}{2}$, 它有三个跃迁, 对于 $J = \frac{5}{2}$, 它有五个跃迁, 跃迁的选律是 $\Delta M_J = 1$, 由于存在二级塞曼效应, 这些跃迁的共振磁场是不同的, 从(8-29)式可知, 当 J 增加时, g 值变小(当 $J = \frac{5}{2}$, $g = \frac{12}{35}$). 所以当频率固定时, 需在高磁场观察, 或者用低微波频率波谱仪(S波段)观察.

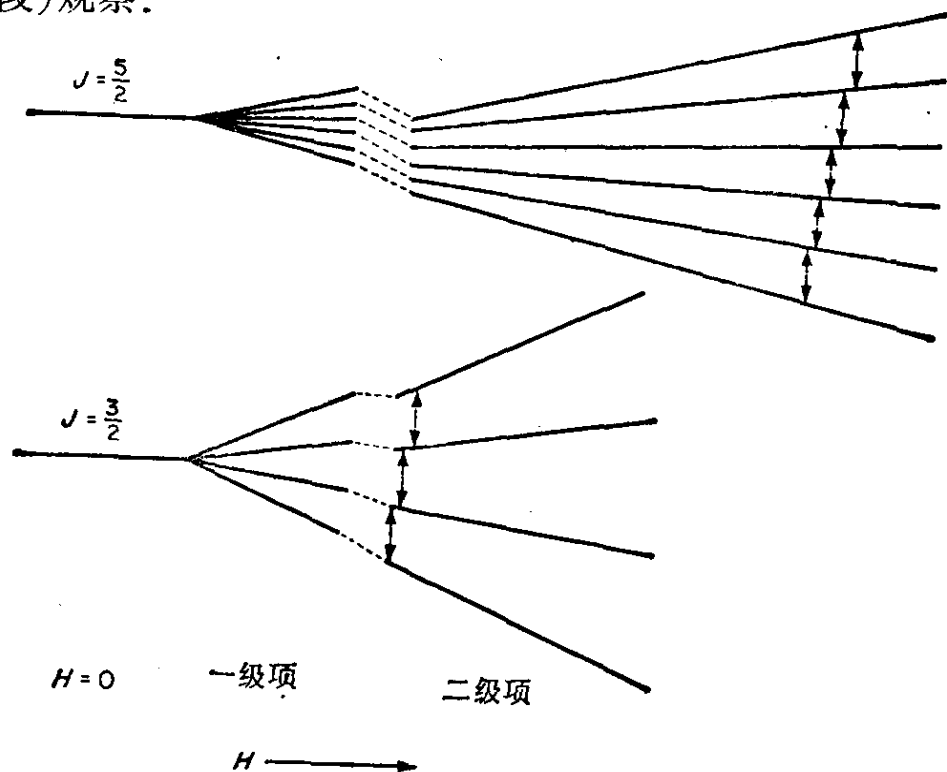


图 8-4 NO 分子的 ${}^2\Pi_{3/2}$ 态的 $J = \frac{3}{2}$ 和 $J = \frac{5}{2}$ 旋转状态
(在磁场中的分裂情况, 图中表示了二级塞曼效应的情况,
因此 NO 分子具有如图 8-6 的复杂波谱)

图 8-5 是 ${}^{15}\text{N}{}^{16}\text{O}$ 和 ${}^{14}\text{N}{}^{16}\text{O}$ 的气相电子共振波谱^[219]. 其各条谱线的磁场精确值见表 8-2. 图 8-5(a)是它们在 ${}^2\Pi_{3/2}$ 的 $J = 3/2$

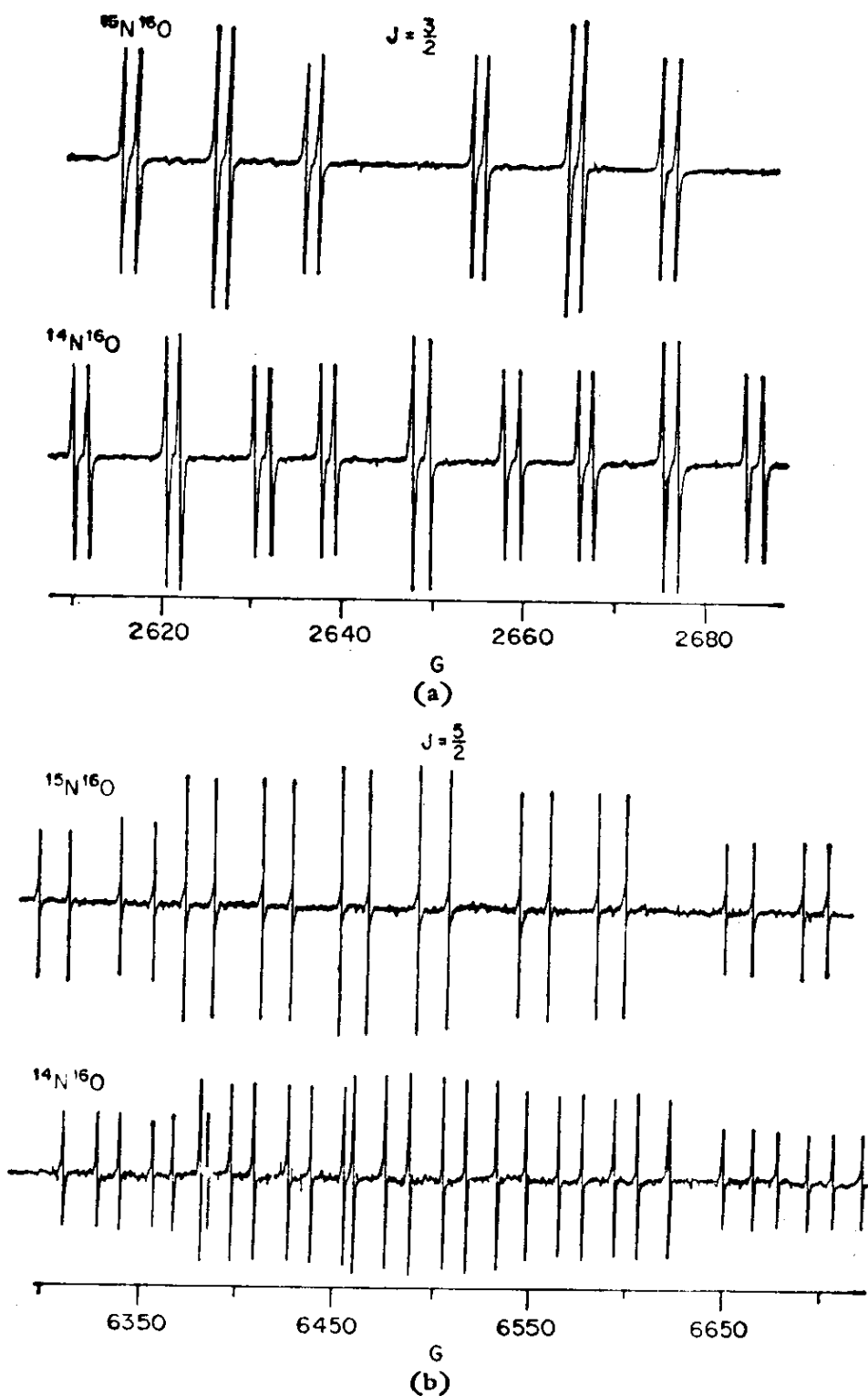


图 8-5 $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 和 $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 的气相电子共振波谱
 $[\nu = 2879.9$ 兆赫(S 波段)]

表 8-2 $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 和 $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 在 s 波段微波频率的实验共振磁场值
 (图 8-5) 跃迁是 $(M_J, M_I, \pm) \leftrightarrow (M_J - 1, M_I, \mp) \Delta J = 0$

共振磁场		共振磁场	
$M_J M_I$	$(M_J, M_I, +)$	$(M_J, M_I, -)$	
$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 在 2879.926 兆赫, $J = \frac{3}{2}$			
$\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$	2614.728	2616.189	
$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$	2652.695	2654.067	
$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2624.641	2626.137	
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	2663.115	2664.599	
$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2634.493	2636.027	
$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	2673.477	2675.097	
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 在 2879.930 兆赫, $J = \frac{3}{2}$			
$\frac{3}{2}, 1$			2609.279
$\frac{3}{2}, 0$			2636.375
$\frac{3}{2}, -1$			2664.786
$1, \frac{1}{2}$			2619.289
$1, 0$			2646.444
$1, -1$			2674.165
$-\frac{1}{2}, 1$			2629.159
$-\frac{1}{2}, 0$			2656.668
$-\frac{1}{2}, -1$			2683.410
			($M_J, M_I, -$)

$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 在 2879.903 兆赫, $J = \frac{5}{2}$

$\frac{5}{2}, -\frac{1}{2}$
 $\frac{5}{2}, \frac{1}{2}$
 $\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$
 $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$
 $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
 $-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
 $-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
 $-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$
 $-\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$

6639.699
 6678.975
 6535.663
 6575.004
 6445.492
 6484.904
 6366.356
 6405.777
 6296.180
 6335.622

6653.994
 6692.521
 6550.013
 6588.857
 6459.970
 6499.233
 6381.000
 6420.675
 6311.083
 6351.201

$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 在 2879.899 兆赫, $J = \frac{5}{2}$

$\frac{5}{2}, \frac{1}{2}$
 $\frac{5}{2}, \frac{0}{2}$
 $\frac{5}{2}, -\frac{1}{2}$
 $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$
 $\frac{3}{2}, \frac{0}{2}$
 $\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$
 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
 $\frac{1}{2}, \frac{0}{2}$
 $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
 $-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
 $-\frac{1}{2}, \frac{0}{2}$
 $-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
 $-\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$
 $-\frac{3}{2}, \frac{0}{2}$
 $-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$

6643.521
 6672.897
 6700.826
 6543.728
 6571.755
 6600.493
 6456.674
 6483.946
 6512.917
 6378.387
 6406.918
 6435.475
 6311.208
 6338.817
 6366.297

6660.022
 6687.927
 6716.138
 6559.601
 6588.124
 6615.693
 6472.373
 6501.077
 6528.474
 6395.776
 6424.161
 6451.890
 6327.917
 6355.415
 6384.091

旋转状态, 其共振磁场在 2650 高斯附近. 对于 $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, 首先由 ^{15}N 核分裂成两条, 然后由于二级塞曼效应每条又分成三条, 三线强度比为 3:4:3. 对于 $\Lambda \neq 0$, 它有残余的轨道简并度称为 Λ 简并度, 轨道角动量和旋转角动量的相互作用会解除 Λ 简并度, 引起所谓“ Λ 双线分裂”, 记作“+”和“-”. 这种 Λ 分裂是随着 J 的增加而增加的, 所以 $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 总共有 $2 \times 3 \times 2 = 12$ 条谱线, 对于 $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 情况也类似, 首先由 ^{14}N 核分裂成三条超精细线, 二级塞曼效应使每条谱线分成三条, 最后每条线又引起 Λ 双线分裂, 故总共有 $3 \times 3 \times 2 = 18$ 条线.

图 8-5(b) 是它们在 $^2\Pi_{3/2}$ 的 $J = \frac{5}{2}$ 旋转状态的谱线, 它们应在 6500 高斯附近, 粗略的估计即知

$$H_2 = \frac{g_1 H_1}{g_2} = \frac{\left(\frac{4}{5}\right) \times 2650}{\left(\frac{12}{35}\right)} \cong 6200 \text{ 高斯}$$

(实际在 6500 高斯附近)

对于 $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, 首先也是由 ^{15}N 核分裂为两条, 其次由于二级塞曼效应每条分成五条, 强度比为 5:8:9:8:5. 最后每条再分裂成 Λ 双线, 从图 8-5 可以看出, 随着 J 值的增加, Λ 分裂是增大了, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 总共有 $2 \times 5 \times 2 = 20$ 条谱线. $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 的情况也类似, 它总共有 $3 \times 5 \times 2 = 30$ 条谱线.

Λ 简并度的完全解除会产生四种可能的跃迁, 其中两个是电分量诱导的, 两个是磁分量诱导的. 由于电偶极跃迁约比磁偶极跃迁强 100—1000 倍, 所以我们只能看到电偶极跃迁产生的双线, 在实验的安排上应当把气体分子暴露在腔内电场 E 很大的地方.

2. ClO 分子

将氯气和氧气的混合物通入微波放电腔中 (75 瓦, 2000 兆赫) 就能合成 ClO 双原子分子, 图 8-6 是 ClO 的电子共振谱^[220], 它包含 12 条强线分成三组它们无疑是 $^2\Pi_{3/2}$ 的 $J = 3/2$ 转动能级中的

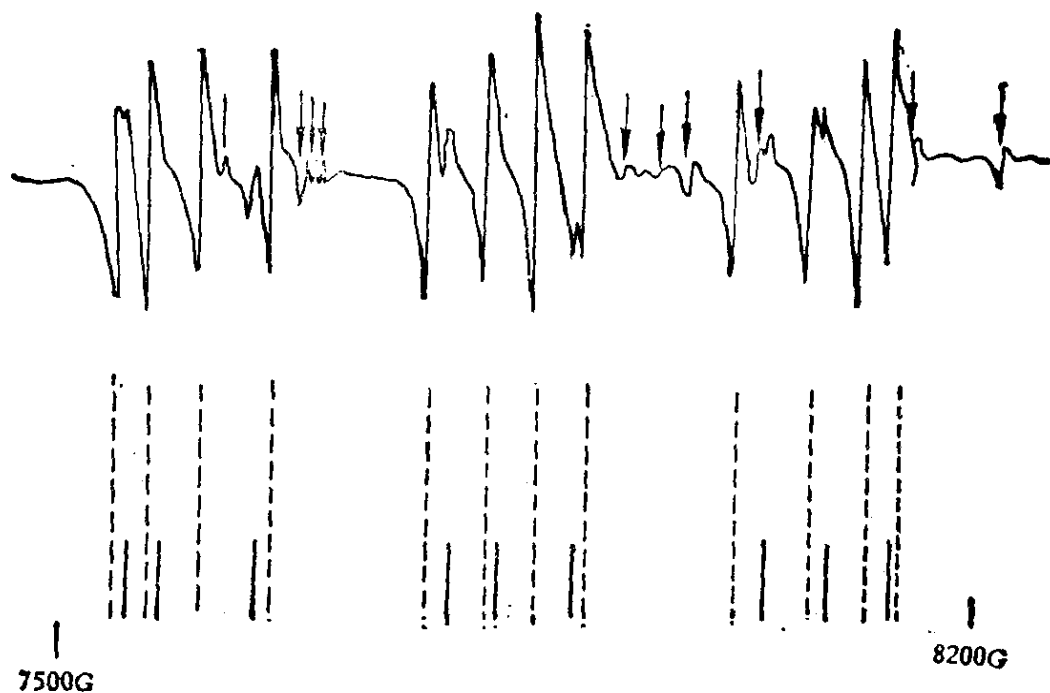


图 8-6 ClO 电子共振谱 (${}^2\Pi_{3/2}, J = \frac{3}{2}$)

图中箭头所示的弱线是 O_2 分子的线

${}^{35}\text{ClO}$ 自由基谱. 图中还有靠得很近的弱谱线, 它们是 ${}^{37}\text{ClO}$ 反映的. 图中的杆谱虚线表示 ${}^{35}\text{ClO}$, 实线表示 ${}^{37}\text{ClO}$, 其相对强度符合自然丰度比, ${}^{35}\text{Cl}$ (75.53%, 0.26212), ${}^{37}\text{Cl}$ (24.47%, 0.21818). g 值为 0.798 ± 0.01 , 符合 ${}^2\Pi_{3/2}$ 的理论估计值. 由于超精细相互作用中包含核四极矩项的贡献, 故四线不是等距的. Carrington 等采用 Hund(a) 方案详细地分析了它的谱^[220]. 总的哈密顿算符包含三项

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_R + \hat{\mathcal{H}}_M + \hat{\mathcal{H}}_H \quad (8-30)$$

而相当于 Hund 情况 (a), 基函数是 $|J, I, F, \Omega, \Sigma, M\rangle$ 其中 M 是 F 在磁场方向的分量.

算符 $\hat{\mathcal{H}}_R$ 包含旋转和自旋-轨道偶合作用的影响, 可写成

$$\hat{\mathcal{H}}_R = B_0(\hat{J} - \hat{L} - \hat{S})^2 + A\hat{L} \cdot \hat{S} \quad (8-31)$$

式中 B_0 是旋转常数, A 是精细结构常数. 把它在分子固定坐标系中展开, 并将 \hat{J}_z, \hat{L}_z 和 \hat{S}_z 用 Ω, Λ, Σ 代替, 则得

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_R = & B_0\{J(J+1) + S(S+1) - 2\Omega\Sigma - \Lambda^2\} - 2B_0\{\hat{J}_x\hat{S}_x + \hat{J}_y\hat{S}_y\} \\ & + A\Lambda\Sigma + (A + 2B_0)\{\hat{L}_x\hat{S}_x + \hat{L}_y\hat{S}_y\} - 2B_0\{\hat{J}_x\hat{L}_x + \hat{J}_y\hat{L}_y\} \\ & + B_0\{\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2\} \end{aligned} \quad (8-32)$$

在分析 ClO 谱中, 这个哈密顿算符的某些项可以略去. 首先是 $B_0\{\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2\}$ 可以略去, 因为它对所有能级贡献一个常量位移, 其次是第四、五两项, 它们只能在 Λ 值差 ± 1 的状态间具有非对角线矩阵元, 这就会引起 Λ 分裂, 但是 ClO 分子的 Λ 双线分裂太小了(没有分开), 这两项也可忽略, 所以 $\hat{\mathcal{H}}_R$ 算符只有前三项.

算符 $\hat{\mathcal{H}}_M$ 是双原子分子的有效磁超精细哈密顿算符, 由 Frosch 和 Foley^[221] 以及 Dousmanis^[222] 等人讨论推导过, 我们只引一下结果, 如果忽略含有 $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{S}_x, \hat{S}_y$ 的项, 则在分子坐标系中, 近似哈密顿是

$$\hat{\mathcal{H}}_M = a\hat{I}_z\hat{L}_z + (b+c)\hat{I}_z\hat{S}_z \quad (8-33)$$

其中偶合常数 a, b 和 c 是

$$a = g_e\beta g_n\beta_n \langle r^{-3} \rangle \quad (8-34a)$$

$$b = - (g_e\beta g_n\beta_n/2) \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right\rangle + \frac{8\pi}{3} g_e\beta g_n\beta_n Q_I(N) \quad (8-34b)$$

$$c = 3 (g_e\beta g_n\beta_n/2) \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right\rangle \quad (8-34c)$$

式中 r 是电子和核间的距离, θ 是电子-核向量和分子轴的夹角, 括号 $\langle \rangle$ 是对空间波函数求平均, $Q_I(N)$ 是核上的自旋密度.

(8-33)式可重新写成下一形式

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_M &= \{a\Lambda + (b+c)\Sigma\}\hat{I}_z \\ &= \{a\Lambda + (b+c)\Sigma\}\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{I}} \end{aligned} \quad (8-35)$$

\mathbf{k} 是核间轴方向上的单位向量, 这个哈密顿算符的矩阵元依赖于 J . 但不需要计算就可知道, 从超精细分裂观察值只能定出

$\left\{a + \frac{1}{2}(b+c)\right\}$. 因此就不可能把偶极贡献和接触项贡献区分开,

原则上如果保留 Σ 中的非对角线项, 各种磁超精细常数是可以分开的, 但在 ClO 情况中则不能, 因为谱线位置测定的不准确程度

和由二级效应引起的校正值, 两者是差不多的。

超精细哈密顿中还要考虑核四极矩项. Carrington 等采用下式^[220], 忽略了含 I_x, I_y 的项

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{e^2 Qq}{4I(2I-1)} \{3\hat{I}_z^2 - I(I+1)\} \quad (8-36)$$

最后一项是塞曼项, 一般形式是

$$\hat{\mathcal{H}}_H = \beta H \cdot (\hat{L} + g_e \hat{S}) + g_n \beta_n H \cdot \hat{I} + g_R \beta H \cdot N \quad (8-37)$$

(8-37)式的第三项是磁场和旋转磁矩的相互作用, 其 g 值用旋转 g 因子 g_R 表征, 在 ClO 中这一项可以忽略, g_R 一般都很小(10^{-4} 数量级), 所以这项总是不重要的. 此外如忽略含有 \hat{L}_x, \hat{L}_y 的项, 故 Hund 情况(a)的塞曼项可写成

$$\hat{\mathcal{H}}_H = \beta H \cdot \{g_e \hat{S}_x i + g_e \hat{S}_y j + (A + g_e \Sigma) k\} + g_n \beta_n H \cdot \hat{I} \quad (8-38)$$

所以分析 ClO 谱的总的哈密顿算符为 (8-32) 式的前三项加上 (8-35), (8-36) 和 (8-38) 式, 详细的计算这里不可能细说, 仅将结果列于表 8-3, 由表可知理论和实验十分符合, 上面所述是 $J=3/2$

表 8-3 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 的气相电子共振谱

Zeeman 调制腔, $\nu=8666.4$ 兆赫		Stark 调制腔, $\nu=9667.0$ 兆赫	
实验值(高斯)	计算值(高斯)	实验值(高斯)	计算值(高斯)
7442.6	7442.7	8284.7	8284.8
7469.6	7469.5	8311.0	8311.3
7509.3	7509.4	8350.3	8351.3
7563.0	7562.9	8405.4	8405.0
7678.4	7678.5	8579.7	8580.6
7720.9	7720.9	8623.2	8623.4
7760.7	7760.9	8664.1	8663.4
7798.5	7798.3	8700.7	8700.4
7906.8	7906.5	8865.3	8865.4
7963.7	7963.6	8923.4	8923.3
8003.4	8003.5	8963.1	8963.3
8025.2	8025.8	8985.0	8984.7
理论计算时采用下列数值 $B_0=0.622 \pm 0.001$ 厘米 ⁻¹ $A=-282 \pm 9$ 厘米 ⁻¹ $\{aA+(b+c)\Sigma\}=111 \pm 2$ 兆赫 $e^2Qq=-86 \pm 6$ 兆赫		理论计算时采用下列数值 $B_0=0.622 \pm 0.001$ 厘米 ⁻¹ $A=-268 \pm 17$ 厘米 ⁻¹ $\{aA+(b+c)\Sigma\}=111 \pm 2$ 兆赫 $e^2Qq=-90 \pm 6$ 兆赫	

能态, ClO 也看到了第二旋转能态 $J=5/2$ 的波谱, 对于 X 波段谱仪, 它在 16—19 千高斯范围内.

3. SO 分子的电子共振谱

多数双原子分子的气相电子共振谱都属于 Hund 情况(a), 但是 SO 分子的 $^3\Sigma$ 态的谱是用 Hund 情况(b)分析的, 将氧气通入微波放电腔中进行放电, 得到的产物和 COS 相混即可生成 SO 自由基, 它的电子共振谱显示出复杂的结构, 图 8-8 是它的示意图^[223], 图中线的高度表示相对强度, 五条带“*”号的强线是 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ 基态($^3\Sigma$)的谱线, 图 8-7 是 SO 分子的磁能级图, 五条强跃迁就是 $K=1, J=1$ 能级和 $K=2, J=1$ 能级间的跃迁. 采用 X 波段的微波频率, 它们分布在 3000—12000 高斯的范围内. 用来分析这个谱的零场哈密顿如下:

$$\mathcal{H}_0 = B(K-L)^2 + A\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} + \gamma\mathbf{K}\cdot\mathbf{S} + \left(\frac{2\lambda}{3}\right)\{3S_z^2 - S^2\} \quad (8-39)$$

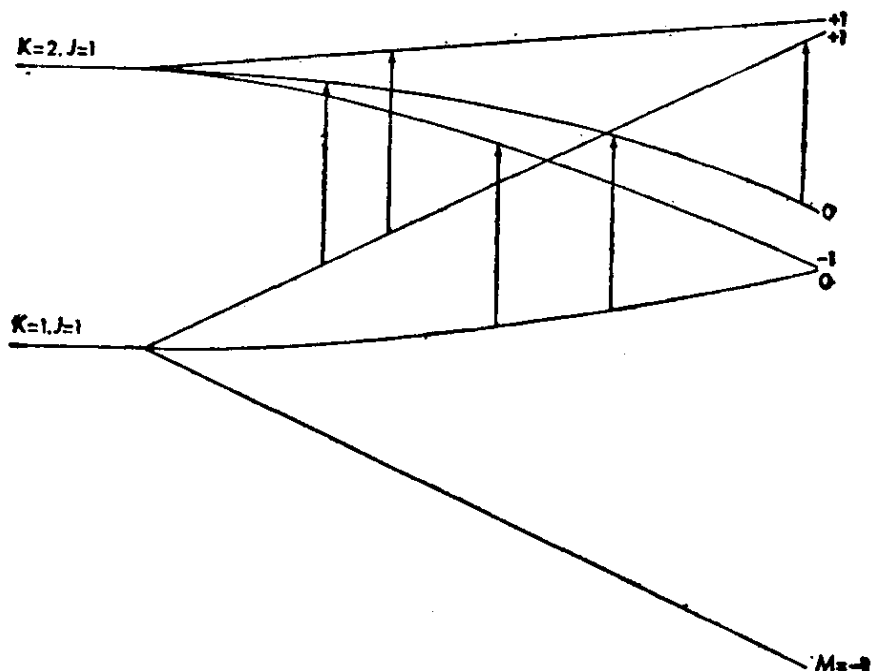


图 8-7 SO 分子的磁能级图 (箭头表示在 X 波段中观察到的五条强跃迁, 其最高场的跃迁发生在 12000 高斯以上)

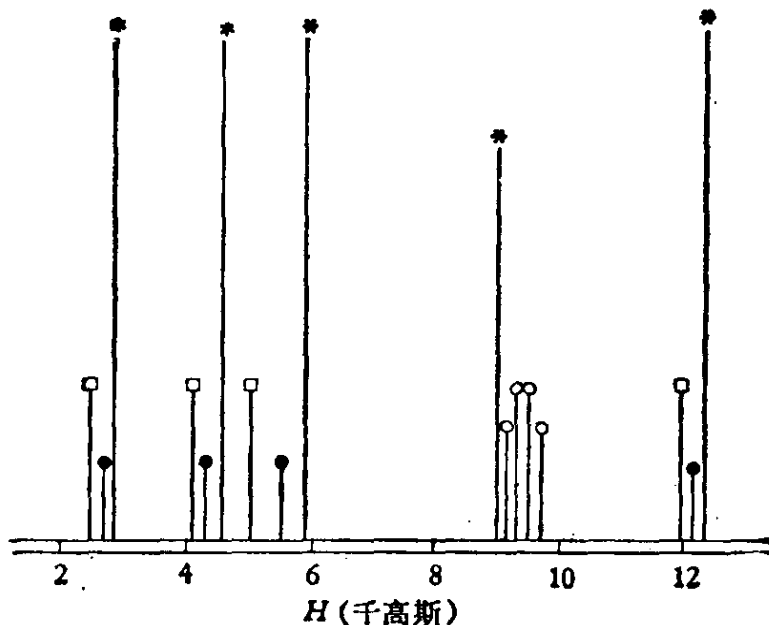


图 8-8 SO 自由基的气相电子共振波谱

式中第一项代表旋转能，第二项是自旋-轨道偶合项，第三项是自旋-旋转相互作用，第四项是自旋-自旋相互作用，在自旋-旋转项中采用 K 而不是 N 可简化计算，并且它不是一个严重的近似，其塞曼相互作用包含三项，即轨道角动量、自旋角动量和旋转角动量

$$\mathcal{H}_z = \beta H \cdot (g_L L + g_S S + g_R K) \quad (8-40)$$

这里再次用 K 代替 N 可以简化能级的计算，对于 Hund 情况 (b)，合适的基函数是 $|J, K, A, S, M\rangle$ ，其中 M 是 J 在磁场方向的投影。

分析 SO 谱可得零场分子常数，并且可以区分一级和二级的贡献。以后又从 $^{33}\text{S}^{16}\text{O}$ 卫线的研究中，可以将超精细常数 b 和 c 分开。由于 ^{33}S 的自然丰度很小 ($I = \frac{3}{2}$ ，丰度 0.76%， $\gamma_n = 0.20517$)，卫线很弱，所以没有表示在图 8-8 中，分别得到 b 和 c 后就可区分偶极项和接触项各自对超精细相互作用的贡献。一个有趣的结论是，硫的 d 轨道对成键的贡献不大。

Carrington 等还研究了 SO 在最低 $^1\Delta$ 态的气相电子共振谱^[224]，这体系是很有趣的，因为它没有总的电子自旋角动量¹⁾，但

1) 这就是为什么在这章中称为“气相电子共振”而不是“电子自旋共振”的原因。

它也有四条相当于 $\Delta M_J = 1$ 跃迁的谱线。图 8-8 的 8-10 千高斯中有四条带“○”号的弱线就是 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ 的 $^1\Delta$ 态谱线。产生四线分裂的原因是二级塞曼效应。

图 8-8 中还有四条带“•”的弱线，是 $^3\Sigma^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ 在第一激发振动态中引起的谱线，此外还有四条带“□”的谱线是 $^3\Sigma^{34}\text{S}^{16}\text{O}$ 引起的。

$^1\Delta$ 态的谱线可以用下一哈密顿算符描述 [属于 Hund 情况 (a)]

$$\mathcal{H} = B_0\{\hat{J}^2 - A^2\} + \beta H \cdot \hat{L} \quad (8-41)$$

这里也是略去了一些项，如对所有能级都贡献一个常量位移的项以及对解除 A 简并度有贡献的项，旋转常数表明，当从 $^3\Sigma$ 基态激发到 $^1\Delta$ 态后，键长增加 0.009 埃。这个增长是我们预料到的，因为氧分子 O_2 在激发时也有相同的效应。

异核双原子分子具有电偶极矩，所以它们的电子共振谱会显示出 Stark 效应，即当加恒电场后谱线会分裂，分裂的大小依赖于电场强度和电偶极矩的大小，因此可以从 Stark 效应计算出电偶极矩。如 ClO 分子就看到 Stark 分裂得到电偶极矩为 1.26D。存在有非零的电偶极矩就提供了一种新的技术去观察电子共振波谱，即我们可以采用调制电场的方法以代替调制磁场的方法。表 8-3 也列出了 Stark 调制腔的结果，这个技术对于研究含有分子氧的体系中的弱谱线是很有利的，因为许多氧的跃迁是看不到的。

8-4 三原子分子的电子共振谱

双原子分子和双原子气相自由基研究得不多 (OH , SH , SeH , TeH , $\text{SO}(^1\Delta)$, $\text{SO}(^3\Sigma)$, ClO , BrO , NS , SF , $\text{SeO}(^1\Delta)$, $\text{SeO}(^3\Sigma)$, SeH 等)，三原子分子就更少了，只有 NO_2 , NF_2 , NCO 和 $\text{NCS}\cdot\text{NO}_2$ 是个稳定分子。实验发现，随着压力的减少，它会出现愈来愈多的谱线，它的波谱是非常复杂的，直至今日它的谱线仍没有完全被分辨开来，因此它的波谱还没有分析出来。

NF_2 看来和四氟代肼 $\text{F}_2\text{N}-\text{NF}_2$ 之间有化学平衡，气压比较

高因此只看到一条宽线，所以它的谱已经不是气相波谱。真正的三原子分子只有 NCO 和 NCS 两个，它们都是线型分子，基态是 ${}^2\Pi_{3/2}$ ，它们的谱类似双原子分子^[225-227]。但有一个特点是新的，即它们的线型基态和非线型激发振动态之间有状态的混合，这种状态混合会解除轨道简并基态的简并度，称为 Renner 效应^[228]。它类似于对称多原子体系中的 Jahn-Teller 效应。

正因为存在 Renner 效应，线型三原子分子谱的分析就比 ${}^2\Pi_{3/2}$ 双原子分子复杂得多，虽则基本的波谱特征是相同的。对于 NCO 和 NCS 的最低能态，波谱都是三条超精细线，每条线又由于二级塞曼效应再分裂成三条线。除基态的波谱外，还看到了 NCO 和 NCS ${}^2\Delta_{5/2}$ 激发态的谱以及 NCO 在 ${}^2\Phi_{7/2}$ 态的谱。

附 录

A. 数学准备知识

1. 复数

复数的定义是

$$u = x + iy = r \exp(i\phi) \quad (\text{A-1})$$

式中, $i^2 = -1$. x, y, r, ϕ 是实数, 而且

$$\exp(i\phi) = \cos \phi + i \sin \phi \quad (\text{A-2})$$

r 称为复数 u 的模, 即 $r = |u|$. ϕ 称为相角, 复数 u 的共轭复数记作 u^* , 其中

$$u^* = x - iy = r \exp(-i\phi) \quad (\text{A-3})$$

我们可以把复数 u 及其共轭复数 u^* 表示在复平面中(如图 A-1). 应当注意

$$u^* u = r e^{-i\phi} r e^{i\phi} = r^2 \quad (\text{A-4})$$

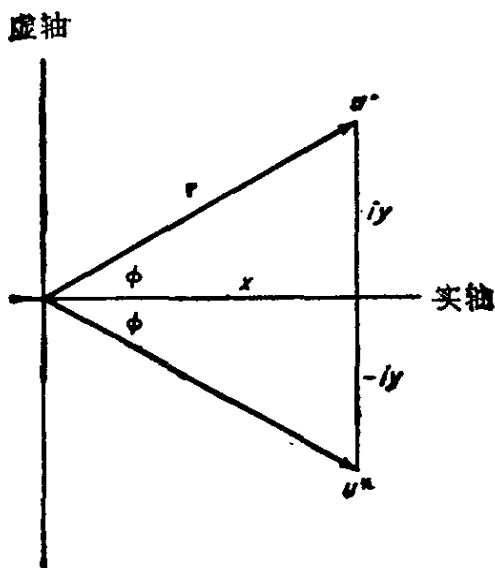
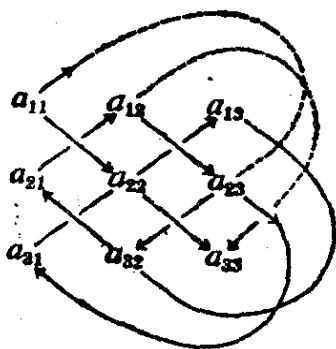


图 A-1 复数 u 及其共轭复数 u^* 在复平面的表示

2. 行列式

行列式是个标量, 它代表一些乘积的线性组合, 二阶和三阶行列式的展开式为

$$|A_2| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} \quad (\text{A-5})$$



$$|A_3| = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{13}a_{22}a_{31} \quad (\text{A-6})$$

行列式的一般形式是(k 阶行列式)

$$|A_k| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1k} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2k} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{k1} & a_{k2} & \cdots & a_{kk} \end{vmatrix} \quad (\text{A-7a})$$

它的一般展开公式是

$$|A_k| = \sum_{j=1}^k (-1)^{i+j} a_{ij} |A_{k-1}|_{ij} \quad (\text{A-7b})$$

其中 $|A_{k-1}|_{ij}$ 是划去包含 a_{ij} 元素在内的行和列后剩下的子行列式。

行列式有下列重要性质:

- (1) 行列式中若有两行(或两列)元素相等,则此行列式为零。
- (2) 行列式若交换两行(或两列)元素,则行列式值变号。
- (3) 行列式中若有一行(或一列)元素乘上一个常数 λ ,则整个行列式值乘常数 λ 。

行列式常用来解联立方程。例如

$$y_1 = c_{11}x_1 + c_{12}x_2 + c_{13}x_3$$

$$y_2 = c_{21}x_1 + c_{22}x_2 + c_{23}x_3$$

$$y_3 = c_{31}x_1 + c_{32}x_2 + c_{33}x_3$$

则其解为

$$x_1 = \frac{|\Delta_1|}{|\Delta|} \quad x_2 = \frac{|\Delta_2|}{|\Delta|} \quad x_3 = \frac{|\Delta_3|}{|\Delta|} \quad (\text{A-8})$$

式中

$$|\Delta| = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{vmatrix} \quad |\Delta_1| = \begin{vmatrix} y_1 & c_{12} & c_{13} \\ y_2 & c_{22} & c_{23} \\ y_3 & c_{32} & c_{33} \end{vmatrix} \quad |\Delta_2| = \begin{vmatrix} c_{11} & y_1 & c_{13} \\ c_{21} & y_2 & c_{23} \\ c_{31} & y_3 & c_{33} \end{vmatrix} \quad (\text{A-9})$$

等。

行列式常用来表示反对称波函数, 因为交换两个电子相当于交换行列式的两行, 按照性质(2), 它应改变符号, 这正是 Pauli 原理所要求的. 例如, 两个电子波函数为

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi(1)\alpha(1) & \psi(1)\beta(1) \\ \psi(2)\alpha(2) & \psi(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \psi(1)\psi(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\end{aligned}\quad (\text{A-10})$$

(A-10)式常常简写成

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \|\psi(1)\alpha(1)\psi(2)\beta(2)\| \quad (\text{A-11})$$

或

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \|\psi\bar{\psi}\| \quad (\text{A-12})$$

ψ 上加一横线表示其自旋为 β .

3. 向量代数

向量的运算请看一般向量分析的书, 这里只作极粗略的说明, 选定一组正交坐标系 x, y, z , 在 x, y, z 方向上的单位向量为 i, j, k , 则向量 A, B 可表成

$$\mathbf{A} = a_x i + a_y j + a_z k \quad (\text{A-13a})$$

$$\mathbf{B} = b_x i + b_y j + b_z k \quad (\text{A-13b})$$

向量的加(减)法如下:

$$\mathbf{A} \pm \mathbf{B} = (a_x \pm b_x) i + (a_y \pm b_y) j + (a_z \pm b_z) k \quad (\text{A-14})$$

关于向量的乘法有下列三种

(1) 向量的标量积(或点乘积), 其定义为

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = AB \cos \theta_{AB} \quad (\text{A-15})$$

因此

$$i \cdot i = j \cdot j = k \cdot k = 1 \quad (\text{A-16a})$$

$$i \cdot j = j \cdot k = k \cdot i = 0 \quad (\text{A-16b})$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z \quad (\text{A-17})$$

如果 A 和 B 是复数量, 则标量积的定义应为 $A^* \cdot B$

(2) 向量积(或叉乘积), 其定义为. 若, $\mathbf{C} = \mathbf{A} \times \mathbf{B}$, 则 C 为一向量, 它垂直于 A 和 B 所做成的平面, 方向按右手规则, 其大小为 $AB \sin \theta_{AB}$. 根据此定义, 即知

$$i \times i = j \times j = k \times k = 0 \quad (\text{A-18a})$$

$$i \times j = k \quad j \times k = i \quad k \times i = j \quad (\text{A-18b})$$

$$j \times i = -k \quad k \times j = -i \quad i \times k = -j \quad (\text{A-18c})$$

$$\begin{aligned} C &= A \times B = (a_x i + a_y j + a_z k) \times (b_x i + b_y j + b_z k) \\ &= i(a_y b_z - a_z b_y) + j(a_z b_x - a_x b_z) + k(a_x b_y - a_y b_x) \\ &= \begin{vmatrix} i & j & k \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A-19})$$

(3) 向量的第三种乘法规则称为“外积”，其定义为

$$[A_1 A_2 A_3][B_1 B_2 B_3] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{A-20a})$$

或记作

$$AB = C \quad (\text{A-20b})$$

4. 矩阵

在本书中矩阵是用得较多，为此作较详细的介绍。

(1) 矩阵的定义及其运算规则

把 $n \times m$ 个数排列成 n 行 m 列的长方形数阵就称它为矩阵，在本书中只用到两类矩阵：第一种是 $1 \times n$ 的矩阵，称为“行向量”，以及 $n \times 1$ 的矩阵，称为“列向量”，即

$$C = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} \quad R = [r_1 \quad r_2 \quad \cdots \quad r_n] \quad (\text{A-21})$$

第二种是 $n \times n$ 的方阵，习惯称它为 n 阶(或 n 维)矩阵，如

$$B = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ b_{n1} & b_{n2} & \cdots & b_{nn} \end{bmatrix} \quad (\text{A-22})$$

我们书中常用黑体字 A 或 $A = (a_{ij})$ 表示它。

对于具有相同维数的矩阵，可以定义矩阵的加(减)法规则为

$$D = A \pm B \quad (\text{A-23a})$$

意即

$$d_{ij} = a_{ij} \pm b_{ij} \quad (\text{A-23b})$$

例如

$$\begin{bmatrix} 3 & -2 & 7 \\ -2 & 5 & -4 \\ 7 & -4 & 8 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 6 & 4 & -2 \\ 4 & 2 & 3 \\ -2 & 3 & -5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 9 & 2 & 5 \\ 2 & 7 & -1 \\ 5 & -1 & 3 \end{bmatrix}$$

如果有两个矩阵,其中 A 的行数等于 B 的列数,则可以定义矩阵 B 和 A 的乘积为

$$C = BA \quad (\text{A-24a})$$

意即

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^n B_{ik} A_{kj} \quad (\text{A-24b})$$

例如

$$[3 \ 5 \ -4] \begin{bmatrix} 3 & -2 & 7 \\ -2 & 5 & -4 \\ 7 & -4 & 8 \end{bmatrix} = [-29, 35, -31]$$

$$\begin{bmatrix} 3 & -2 & 7 \\ -2 & 5 & -4 \\ 7 & -4 & 8 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 6 & 4 & -2 \\ 4 & 2 & 3 \\ -2 & 3 & -5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -4 & 29 & -47 \\ 16 & -10 & 39 \\ 10 & 44 & -66 \end{bmatrix}$$

矩阵的乘法满足结合律,一般说来,它不满足交换律,即

$$(AB)C = A(BC) \quad (\text{A-25})$$

但

$$AB \neq BA \quad (\text{A-26})$$

如果

$$AB = BA \quad (\text{A-27})$$

我们称矩阵 A 和 B 是“可对易的”(或“可交换的”).

(2) 与矩阵 A 有关的一些矩阵

有些矩阵是从矩阵 A 派生出来的,它们的定义和名称列于表 A-1 中.这里需要说明,逆矩阵只有方阵才能存在,并且它的行列式不能等于零,关于符号 $\partial|A|/\partial a_{ij}$ 的意义如下:以 2×2 行列式为例,设

$$|A| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

则

$$\frac{\partial|A|}{\partial a_{21}} = -a_{12}$$

关于这些矩阵有下列一些简单定理.

表 A-1 与矩阵 A 有关的一些矩阵

矩阵符号	矩阵元	实例
A	a_{ij}	$\begin{bmatrix} 2 & 3+i \\ 4i & 5 \end{bmatrix}$
转置矩阵 \tilde{A}	$(\tilde{A})_{ij} = a_{ji}$	$\begin{bmatrix} 2 & 4i \\ 3+i & 5 \end{bmatrix}$
复共轭矩阵 A^*	$(A^*)_{ij} = a_{ij}^*$	$\begin{bmatrix} 2 & 3-i \\ -4i & 5 \end{bmatrix}$
转置共轭矩阵 A^\dagger	$(A^\dagger)_{ij} = a_{ji}^*$	$\begin{bmatrix} 2 & -4i \\ 3-i & 5 \end{bmatrix}$
逆矩阵 A^{-1}	$(A^{-1})_{ij} = \frac{1}{ A } \frac{\partial A }{\partial a_{ji}}$	$\frac{14+12i}{340} \begin{bmatrix} 5 & -3-i \\ -4i & 2 \end{bmatrix}$

定理 1 $(\tilde{A}\tilde{B}) = (\tilde{B})(\tilde{A})$

证 $(\tilde{A}\tilde{B})_{ij} = (AB)_{ji} = \sum_k A_{jk} B_{ki} = \sum_k (\tilde{B})_{ik} (\tilde{A})_{kj} = [(\tilde{B})(\tilde{A})]_{ij}$

定理 2 $(AB)^* = (A^*)(B^*)$

证 $(AB)^*_{ij} = \sum_k A_{ik}^* B_{kj}^* = (A^* B^*)_{ij}$

定理 3 $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$

证 $(AB)^\dagger = (\tilde{A}\tilde{B})^* = (\tilde{B}\tilde{A})^* = B^\dagger A^\dagger$

定理 4 $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$

证 因 $(B^{-1}A^{-1})(AB) = B^{-1}(A^{-1}A)B = B^{-1}B = E$

我们需要对逆矩阵的求法多说几句。已知行列式有下列性质。

$$|A| = \sum_{i \text{ 或 } j} (-1)^{i+j} a_{ij} A_{ij} \equiv \sum_{i \text{ 或 } j} a_{ij} \Delta_{ij}$$

并且 $\sum_i a_{ij} \Delta_{ik} = 0 \quad \text{当 } j \neq k$

$$\sum_j a_{ij} \Delta_{kj} = 0 \quad \text{当 } i \neq k$$

因此

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\Delta_{11}}{|A|} & \frac{\Delta_{21}}{|A|} & \cdots & \frac{\Delta_{n1}}{|A|} \\ \frac{\Delta_{12}}{|A|} & \frac{\Delta_{22}}{|A|} & \cdots & \frac{\Delta_{n2}}{|A|} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\Delta_{1n}}{|A|} & \frac{\Delta_{2n}}{|A|} & \cdots & \frac{\Delta_{nn}}{|A|} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & & & 0 \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & 1 \end{bmatrix}$$

因此

$$(A^{-1})_{ij} = \frac{A_{ji}}{|A|} = \frac{(-1)^{i+j} A_{ji}}{|A|} \quad (\text{A-28})$$

这是求逆矩阵元另一表达式, 现举一例, 设

$$A = \begin{bmatrix} 5 & 1 & -1 \\ 1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & 3 \end{bmatrix}$$

则

$$|A| = 36$$

$$A_{11} = \begin{vmatrix} 3 & -1 \\ -1 & 3 \end{vmatrix} = 8 \quad A_{12} = - \begin{vmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 3 \end{vmatrix} = -2$$

$$A_{13} = \begin{vmatrix} 1 & 3 \\ -1 & -1 \end{vmatrix} = 2 \quad A_{21} = - \begin{vmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 3 \end{vmatrix} = -2$$

$$A_{22} = \begin{vmatrix} 5 & -1 \\ -1 & 3 \end{vmatrix} = 14 \quad A_{23} = - \begin{vmatrix} 5 & 1 \\ -1 & -1 \end{vmatrix} = 4$$

$$A_{31} = \begin{vmatrix} 1 & -1 \\ 3 & -1 \end{vmatrix} = 2 \quad A_{32} = - \begin{vmatrix} 5 & -1 \\ 1 & -1 \end{vmatrix} = 4$$

$$A_{33} = \begin{vmatrix} 5 & 1 \\ 1 & 3 \end{vmatrix} = 14$$

故

$$A^{-1} = \frac{1}{36} \begin{bmatrix} 8 & -2 & 2 \\ -2 & 14 & 4 \\ 2 & 4 & 14 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{2}{9} & -\frac{1}{18} & \frac{1}{18} \\ -\frac{1}{18} & \frac{7}{18} & \frac{1}{9} \\ \frac{1}{18} & \frac{1}{9} & \frac{7}{18} \end{bmatrix}$$

验证一下

$$AA^{-1} = \frac{1}{36} \begin{bmatrix} 5 & 1 & -1 \\ 1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 8 & -2 & 2 \\ -2 & 14 & 4 \\ 2 & 4 & 14 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

(3) 一些重要的特殊矩阵

有的矩阵具有一些特殊性质, 其名称和定义列于表 A-2 中, 这些矩阵在量子力学中是很重要的, 这里也列出一些重要定理, 更多的内容需看专著。

表 A-2 一些重要的特殊矩阵

矩阵名称	符号和定义	
单位矩阵	$\mathbf{1}$ 或 \mathbf{E}	$a_{ii}=1, a_{ij}=0$ 当 $i \neq j$
对角形矩阵	$a\mathbf{A}$	$a_{ij}=0$ 若 $i \neq j$
对称矩阵	$\bar{\mathbf{A}}=\mathbf{A}$	$a_{ij}=a_{ji}$
反对称矩阵	$\bar{\mathbf{A}}=-\mathbf{A}$	$a_{ij}=-a_{ji}$
实矩阵	$\mathbf{A}^*=\mathbf{A}$	$a_{ij}^*=a_{ij}$
正交矩阵	$\mathbf{A}^{-1}=\mathbf{A}$	
厄米矩阵	$\mathbf{A}^\dagger=\mathbf{A}$	$a_{ji}^*=a_{ij}$
么正矩阵	$\mathbf{A}^{-1}=\mathbf{A}^\dagger$	

定理 1 厄米矩阵的和(或差)是厄米矩阵

$$\text{证 } (\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2)^\dagger = \mathbf{H}_1^\dagger + \mathbf{H}_2^\dagger = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2$$

定理 2 若两个厄米矩阵乘法满足对易律 $\mathbf{H}_1\mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_2\mathbf{H}_1$, 则 $\mathbf{H}_1\mathbf{H}_2$ 是厄米矩阵

$$\text{证 } (\mathbf{H}_1\mathbf{H}_2)^\dagger = \mathbf{H}_2^\dagger\mathbf{H}_1^\dagger = \mathbf{H}_2\mathbf{H}_1 = \mathbf{H}_1\mathbf{H}_2$$

定理 3 若厄米矩阵 \mathbf{H} 左右依次乘上么正矩阵 \mathbf{U}^{-1} 和 \mathbf{U} 后得到新矩阵 $\mathbf{U}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{U}$, 则 $\mathbf{U}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{U}$ 也是厄米的.

$$\text{证 } (\mathbf{U}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{U})^\dagger = \mathbf{U}^\dagger\mathbf{H}^\dagger(\mathbf{U}^{-1})^\dagger = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{U}$$

定理 4 若 $\mathbf{H}_1, \mathbf{H}_2$ 为厄米矩阵, 则矩阵 $(\mathbf{H}_1\mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_2\mathbf{H}_1)$ 和矩阵 $i(\mathbf{H}_1\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_2\mathbf{H}_1)$ 也是厄米的.

$$\begin{aligned} \text{证 } (\mathbf{H}_1\mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_2\mathbf{H}_1)^\dagger &= (\mathbf{H}_2^\dagger\mathbf{H}_1^\dagger + \mathbf{H}_1^\dagger\mathbf{H}_2^\dagger) = \mathbf{H}_2\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_1\mathbf{H}_2 \\ &= \mathbf{H}_1\mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_2\mathbf{H}_1 \end{aligned}$$

$$[i(\mathbf{H}_1\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_2\mathbf{H}_1)]^\dagger = (-i)(\mathbf{H}_2^\dagger\mathbf{H}_1^\dagger - \mathbf{H}_1^\dagger\mathbf{H}_2^\dagger) = i(\mathbf{H}_1\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_2\mathbf{H}_1)$$

(4) n 维线性空间和 n 维向量

三维空间和三维向量的概念可以推广到 n 维空间, 正象三维空间有单位向量 i, j, k , n 维空间也可以有基向量 $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n)$, 则任一向量可表成它的线性组合, 如

$$\mathbf{X} = \sum x_i \mathbf{e}_i \quad \mathbf{Y} = \sum y_i \mathbf{e}_i \quad (\text{A-29})$$

这里 x_i, y_i 就是坐标, n 维向量有下列运算规则, 如

$$\mathbf{X} \pm \mathbf{Y} = \sum_i (x_i \pm y_i) \mathbf{e}_i \quad (\text{A-30})$$

$$\lambda \mathbf{X} = \sum_i (\lambda x_i) \mathbf{e}_i \quad (\text{A-31})$$

式中 λ 为一常数.

关于乘法, 三维向量有标量积, 类此, 我们可以定义“内积”, 若在基向量 $\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$ 中, X 的坐标为 (x_1, x_2, \dots, x_n) , Y 的坐标为 (y_1, y_2, \dots, y_n) , 则内积定义为

$$(X, Y) = x_1^* y_1 + x_2^* y_2 + \dots + x_n^* y_n \equiv \sum_i x_i^* y_i \quad (\text{A-32})$$

因此内积有下列性质

$$(X, Y) = (Y, X)^* \quad (\text{A-33})$$

$$(Y, \lambda X) = \lambda (Y, X) \quad (\text{A-34})$$

$$(\lambda Y, X) = \lambda^* (Y, X) \quad (\text{A-35})$$

$$(Y, X+Z) = (Y, X) + (Y, Z) \quad (\text{A-36})$$

$$(X, X) \geq 0 \quad \text{只当 } X \text{ 为零向量时才为零} \quad (\text{A-37})$$

有了内积定义后, 就有所谓“正交归一化基向量”, 它的定义是

$$(e_i, e_j) = \delta_{ij} \quad (\text{A-38})$$

在三维空间中我们学过坐标变换, 在 n 维空间中也可以坐标变换, 这里有几条重要定理.

定理 1 正交归一化基向量间的变换矩阵一定是么正矩阵

证 现设两组正交归一化基向量

$$\{e_1, e_2, \dots, e_n\} \longrightarrow \{e'_1, e'_2, \dots, e'_n\}$$

则以旧基为基向量, 新基可表成旧基的线性组合, 即

$$e'_k = \sum_i a_{ik} e_i \quad (\text{A-39})$$

因此

$$\begin{aligned} (e'_k, e'_j) &= \left(\sum_i a_{ik} e_i, \sum_m a_{mj} e_m \right) = \sum_i \sum_m a_{ik}^* a_{mj} (e_i, e_m) \\ &= \sum_i \sum_m a_{ik}^* a_{mj} \delta_{im} = \sum_i a_{ik}^* a_{ij} \end{aligned} \quad (\text{A-40})$$

另一方面 $(e'_k, e'_j) = \delta_{kj}$, 这就说明

$$\sum_i a_{ik}^* a_{ij} = \delta_{kj}$$

用矩阵表示, 即为

$$\begin{bmatrix} a_{11}^* & a_{21}^* & \cdots & a_{n1}^* \\ a_{12}^* & a_{22}^* & \cdots & a_{n2}^* \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{1n}^* & a_{2n}^* & \cdots & a_{nn}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & & & 0 \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{A-41})$$

即

$$(\tilde{A})^* (A) = 1 \quad \text{即} \quad A^\dagger A = 1$$

因此 $A^\dagger = A^{-1}$, A 为么正矩阵.

定理 2 若基向量按 $(e'_1, e'_2, \dots, e'_n) = (e_1, e_2, \dots, e_n) A$ 形式变换, 则向量 X 的坐标有如下变换

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \vdots \\ x'_n \end{bmatrix} \quad (\text{A-42})$$

证 因

$$\mathbf{X} = \sum_i x_i \mathbf{e}_i = \sum_i x'_i \mathbf{e}'_i$$

用矩阵表示为

$$[\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 \cdots \mathbf{e}_n] \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = (\mathbf{e}'_1 \mathbf{e}'_2 \cdots \mathbf{e}'_n) \begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \vdots \\ x'_n \end{bmatrix} = [\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 \cdots \mathbf{e}_n] A \begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \vdots \\ x'_n \end{bmatrix}$$

故

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \vdots \\ x'_n \end{bmatrix}$$

(5) 线性变换

我们说有一个变换 A , 当它作用到向量 \mathbf{X} 后把 \mathbf{X} 变成一新向量 \mathbf{Y} , 记作

$$\mathbf{Y} = A\mathbf{X} \quad (\text{A-43})$$

如果这个变换满足下列两个条件, 则称为线性变换

$$A(\mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_2) = A\mathbf{X}_1 + A\mathbf{X}_2 \quad (\text{A-44})$$

$$A(\lambda\mathbf{X}) = \lambda A\mathbf{X} \quad (\text{A-45})$$

当选定基向量后, 线性变换可以用矩阵表示出来, 因为若 $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \cdots, \mathbf{e}_n\}$ 为基向量, 向量 \mathbf{X}, \mathbf{Y} 为 $\sum_i x_i \mathbf{e}_i, \sum_i y_i \mathbf{e}_i$

$$A\mathbf{X} = A \sum_i x_i \mathbf{e}_i = \sum_i x_i (A\mathbf{e}_i) = \sum_i x_i \sum_k a_{ki} \mathbf{e}_k$$

而

$$\mathbf{Y} = \sum_k y_k \mathbf{e}_k$$

则

$$y_k = \sum_i a_{ki} x_i$$

用矩阵表示, 即为

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \quad (\text{A-46})$$

这就说明线性变换可以用矩阵表示, 所以它的运算和矩阵运算相同。

需要注意线性变换的矩阵表示依赖于基向量的选择, 当基向量变化时矩阵形式亦随之变化, 它有下列两条定理。

定理 1 若线性变换 T 在 $\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$ 中的矩阵表示为 (a_{ik}) , 在 $\{e'_1, e'_2, \dots, e'_n\}$ 中的矩阵表示为 (b_{ik}) . 而 $\{e'_1, e'_2, \dots, e'_n\} \cdots = \{e_1, e_2, \dots, e_n\} C$, 则 $B = C^{-1}AC$

证 因 $Y = TX$, 则在基 $\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$ 中 T 的表示为

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \quad (\text{A-47})$$

但在基 $\{e'_1, e'_2, \dots, e'_n\}$ 中, 它有

$$\begin{bmatrix} y'_1 \\ y'_2 \\ \vdots \\ y'_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ b_{n1} & b_{n2} & \cdots & b_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \vdots \\ x'_n \end{bmatrix} \quad (\text{A-48})$$

由于 $(e'_1, e'_2, \dots, e'_n) = (e_1 \cdots e_n) C$ 故(A-47)式变成

$$C \begin{bmatrix} y'_1 \\ y'_2 \\ \vdots \\ y'_n \end{bmatrix} = AC \begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \vdots \\ x'_n \end{bmatrix} \quad (\text{A-49})$$

和(A-48)比较, 即知 $B = C^{-1}AC$

定理 2 若 $\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$ 和 $\{e'_1, e'_2, \dots, e'_n\}$ 都是正交归一化基向量, 则 $B = U^t A U$

证 这是上面定理的推论, 因此时 C 为么正矩阵(记作 U), 则

$$U^{-1} = U^t$$

(6) 本征值和本征向量

若有线性变换 T 及向量 X 满足 $TX = \lambda X$, 则称 X 为 T 的本征向量, λ 为属于本征向量 X 的本征值, 当选定基向量 $\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$ 后, 则据(A-47)式即有

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \quad (\text{A-50})$$

这是一组联立方程

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n = \lambda x_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n = \lambda x_2 \\ \vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n = \lambda x_n \end{cases} \quad (\text{A-51})$$

要使这组方程有不全等于零的解, 必要条件为

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A-52})$$

这就是我们熟知的久期行列式.

关于本征值和本征向量也有下列定理.

定理 1 本征值和基向量的选择无关.

证 设 T 在 (e_1, e_2, \dots, e_n) 基向量中矩阵表示为 A , 在 $(e'_1, e'_2, \dots, e'_n)$ 基向量中矩阵表示为 $B = C^{-1}AC$. 在 (e_1, e_2, \dots, e_n) 基向量中, 本征值 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ 应从

$$|A - \lambda I| = 0 \quad (\text{A-53})$$

解出, 而在 $(e'_1, e'_2, \dots, e'_n)$ 中本征值应从

$$|B - \lambda I| = 0 \quad (\text{A-54})$$

解出, 但是

$$\begin{aligned} |B - \lambda I| &= |C^{-1}AC - \lambda I| = |C^{-1}(A - \lambda I)C| \\ &= |C^{-1}| |A - \lambda I| |C| = |A - \lambda I| \end{aligned} \quad (\text{A-55})$$

故本征值和基向量选择无关.

定理 2 厄米矩阵的本征值是实数.

$$\text{证} \quad (\mathbf{X}, \mathbf{HX}) = (\mathbf{X}, \lambda \mathbf{X}) = \lambda (\mathbf{X}, \mathbf{X}) \quad (\text{A-56})$$

另一方面

$$\begin{aligned} (\mathbf{X}, \mathbf{HX}) &= (\mathbf{H}^\dagger \mathbf{X}, \mathbf{X}) = (\mathbf{HX}, \mathbf{X}) = (\lambda \mathbf{X}, \mathbf{X}) \\ &= \lambda^* (\mathbf{X}, \mathbf{X}) \end{aligned} \quad (\text{A-57})$$

因此

$$(\lambda - \lambda^*) (\mathbf{X}, \mathbf{X}) = 0 \quad (\text{A-58})$$

由于 $(\mathbf{X}, \mathbf{X}) > 0$ 故 $\lambda = \lambda^*$, 即 λ 为实数.

定理 3 对于厄米矩阵 H , 属于不同本征值的本征向量彼此正交

$$\text{证 设} \quad \mathbf{HX} = \lambda \mathbf{X}, \mathbf{HY} = \lambda' \mathbf{Y}$$

则

$$(\mathbf{Y}, \mathbf{HX}) = (\mathbf{Y}, \lambda \mathbf{X}) = \lambda (\mathbf{Y}, \mathbf{X}) \quad (\text{A-59})$$

另一方面

$$\begin{aligned} (\mathbf{Y}, \mathbf{HX}) &= (\mathbf{H}^\dagger \mathbf{Y}, \mathbf{X}) = (\mathbf{HY}, \mathbf{X}) \\ &= \lambda' (\mathbf{Y}, \mathbf{X}) = \lambda' (\mathbf{Y}, \mathbf{X}) \end{aligned} \quad (\text{A-60})$$

因此

$$(\lambda - \lambda')(Y, X) = 0 \quad (\text{A-61})$$

由于已知 $\lambda \neq \lambda'$, 故 $(Y, X) = 0$

定理 4 若列向量 u_1, u_2, \dots, u_n 为厄米矩阵 H 的 n 个归一化本征向量, 相应的本征值是 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$, 则 $U^{-1}HU = \Lambda$, 其中 U 是么正矩阵, Λ 为对角形矩阵

$$U = (u_1 u_2 \dots u_n) = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & \dots & u_{1n} \\ u_{21} & u_{22} & \dots & u_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_{n1} & u_{n2} & \dots & u_{nn} \end{bmatrix}, \quad \Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \lambda_2 & \\ 0 & & \dots \\ & & & \lambda_n \end{bmatrix} \quad (\text{A-62})$$

证 因为

$$Hu_i = \lambda_i u_i$$

故

$$H \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & \dots & u_{1n} \\ u_{21} & u_{22} & \dots & u_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_{n1} & u_{n2} & \dots & u_{nn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 u_{11} & \lambda_2 u_{12} & \dots & \lambda_n u_{1n} \\ \lambda_1 u_{21} & \lambda_2 u_{22} & \dots & \lambda_n u_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \lambda_1 u_{n1} & \lambda_2 u_{n2} & \dots & \lambda_n u_{nn} \end{bmatrix} \\ = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & \dots & u_{1n} \\ u_{21} & u_{22} & \dots & u_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_{n1} & u_{n2} & \dots & u_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \lambda_2 & \\ 0 & & \dots \\ & & & \lambda_n \end{bmatrix} \quad (\text{A-63})$$

我们已知 u_1, u_2, \dots, u_n 均为彼此正交的归一化向量, 故矩阵 U 是么正矩阵.

定理 5 两个么正矩阵的和(或差)不再是么正矩阵, 但两个么正矩阵的积是么正的.

$$\text{证 } (U_1 + U_2)^\dagger = U_1^\dagger + U_2^\dagger = U_1^{-1} + U_2^{-1} \neq (U_1 + U_2)^{-1}$$

$$(U_1 U_2)^\dagger = U_2^\dagger U_1^\dagger = U_2^{-1} U_1^{-1} = (U_1 U_2)^{-1}$$

定理 6 么正矩阵的本征值具有 $e^{i\theta}$ 的形式.

证 设 λ 和 X 为么正矩阵 U 的本征值和本征向量, 即 $UX = \lambda X$, 则

$$(UX, UX) = (\lambda X, \lambda X) = \lambda^* \lambda (X, X)$$

另一方面

$$(UX, UX) = (U^\dagger UX, X) = (U^{-1}UX, X) = (X, X)$$

故 $\lambda^* \lambda = 1$, 即

$$\lambda = \exp(i\theta) \quad (\text{A-64})$$

定理 7 对于任一么正矩阵 U , 存在另一么正矩阵 V , 使 $V^{-1}UV = \Lambda$,

其中 Λ 为对角形矩阵。

这条定理不给以证明，关于矩阵的基础知识我们就讲这一些，更多内容需看专著。

B. 量子力学中的定态微扰理论

在用量子力学解具体物理问题时，常要求解哈密顿算符的本征值和本征函数，但由于哈密顿算符一般都比较复杂往往不能严格求解，只有一些简单的物理体系才有严格解，因此在多数的情况下只能采用近似方法。对于定态问题，即哈密顿算符不是时间的显函数，定态微扰理论就是常用的一种近似方法，为此这里介绍这种近似的理论，具体应用书中有关章节已经涉及。

我们要求解的是下一本征值问题

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')\Psi = E\Psi \quad (\text{B-1})$$

其中 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ 不明显的包含时间 t ，所以体系有确定的能量。 \hat{H}_0 表示体系在未受到外界微扰时的哈密顿算符，它的本征函数 $|n, \alpha\rangle$ 和本征值 E_n^0 是可严格求解的，即

$$\hat{H}_0|n, \alpha\rangle = E_n^0|n, \alpha\rangle \quad (\text{B-2})$$

算符 \hat{H}' 是一个微扰项。和 \hat{H}_0 相比，它对体系的影响只是一个小的微扰影响。

已经说过，(B-1)的严格解是得不到的，它只能近似求解，(B-1)式可改写成

$$\hat{H}'\Psi = (E - \hat{H}_0)\Psi \quad (\text{B-3})$$

或者

$$(E - \hat{H}_0)^{-1}\hat{H}'\Psi = \Psi \quad (\text{B-4})$$

假设 \hat{H}_0 的本征函数 $\{|n, \alpha\rangle\}$ 已经是完整正交归一化集合，所以 Ψ 可对它作展开，即

$$\Psi = \sum_{m, \beta} \langle m, \beta | \Psi \rangle |m, \beta\rangle \quad (\text{B-5})$$

同理，函数 $\hat{H}'\Psi$ 和 $(E - \hat{H}_0)^{-1}\hat{H}'\Psi$ 也可展开如下：

$$\begin{aligned} \hat{H}'\Psi &= \sum_{m, \beta} \langle m, \beta | \Psi \rangle \hat{H}' |m, \beta\rangle \\ &= \sum_{m, \beta} \sum_{n, \alpha} \langle m, \beta | \Psi \rangle \langle n, \alpha | \hat{H}' |m, \beta\rangle |n, \alpha\rangle \end{aligned} \quad (\text{B-6})$$

$$\begin{aligned} (E - \hat{H}_0)^{-1}\hat{H}'\Psi &= \sum_{m, \beta} \sum_{n, \alpha} \langle m, \beta | \Psi \rangle \langle n, \alpha | \hat{H}' |m, \beta\rangle (E - \hat{H}_0)^{-1} |n, \alpha\rangle \\ &= \sum_{m, \beta} \sum_{n, \alpha} \langle m, \beta | \Psi \rangle \langle n, \alpha | \hat{H}' |m, \beta\rangle (E - E_n^0)^{-1} |n, \alpha\rangle \end{aligned} \quad (\text{B-7})$$

将(B-7)和(B-5)式代入(B-4)式, 由于求和指标是哑指标, 可以随便换成别的符号, 故

$$\sum_{n, \alpha} \{ \langle n, \alpha | \Psi \rangle (E - E_n^0) - \sum_{m, \beta} \langle n, \alpha | \hat{\mathcal{H}}' | m, \beta \rangle \langle m, \beta | \Psi \rangle \} | n, \alpha \rangle = 0 \quad (\text{B-8})$$

由于已知 $\{|n, \alpha\rangle\}$ 是完整的正交归一化集合, 它们之间必定是线性无关的, 因此要使(B-8)式成立, 其系数必定均为零, 亦即

$$\sum_{m, \beta} \langle n, \alpha | \hat{\mathcal{H}}' | m, \beta \rangle \langle m, \beta | \Psi \rangle = \langle n, \alpha | \Psi \rangle (E - E_n^0) \quad (\text{B-9})$$

下面我们将分别讨论两种情况: 第一种情况是 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 的本征值, 是非简并的, 即对应于一个能量本征值只有一个本征函数, 这种情况比较简单. 第二种情况是 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 有简并的本征值, 即对应于某一能量 E_i^0 可以有 S_i 个本征函数与之对应, 这种情况比较复杂, 本书多数是非简并情况.

1. 非简并情况的定态微扰理论

由于 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 的所有能级都是非简并的, 因此本征函数只要用一个指标标记它就行了. 故(B-9)式为

$$\sum_m \langle n | \hat{\mathcal{H}}' | m \rangle \langle m | \Psi \rangle = \langle n | \Psi \rangle (E - E_n^0) \quad (\text{B-10})$$

现在我们考虑第 l 个能级 E_l , 在没有微扰项 $\hat{\mathcal{H}}'$ 时, 它的能级为 E_l^0 , 相应的本征函数为 $|l\rangle$. 当存在微扰项 $\hat{\mathcal{H}}'$ 后, 它的能级为 E_l , 相应的本征函数为 Ψ_l . 但由于 $\hat{\mathcal{H}}'$ 是个很小的微扰项, 可以理解 E_l 必定很接近 E_l^0 , Ψ_l 也必接近 $|l\rangle$. 将 Ψ_l 对 $\{|n\rangle\}$ 作展开, 得

$$\Psi_l = \sum_n \langle n | \Psi_l \rangle |n\rangle = \langle l | \Psi_l \rangle |l\rangle + \sum_{n \neq l} \langle n | \Psi_l \rangle |n\rangle \quad (\text{B-11})$$

现在开始作近似, 作为一级近似, 令

$$\langle l | \Psi_l \rangle \approx 1, \quad \langle n | \Psi_l \rangle \approx 0 \quad \text{当 } n \neq l \quad (\text{B-12})$$

因此

$$\Psi_l \approx |l\rangle \quad (\text{B-13})$$

从(B-10)式可知

$$\begin{aligned} (E_l - E_l^0) \langle l | \Psi_l \rangle &= \sum_m \langle l | \hat{\mathcal{H}}' | m \rangle \langle m | \Psi_l \rangle \\ &= \langle l | \hat{\mathcal{H}}' | l \rangle \langle l | \Psi_l \rangle + \sum_{m \neq l} \langle l | \hat{\mathcal{H}}' | m \rangle \langle m | \Psi_l \rangle \end{aligned} \quad (\text{B-14})$$

这里 $\langle l | \hat{\mathcal{H}}' | m \rangle$ 是一级微小项, $\langle m | \Psi_l \rangle$ 也是一级微小项, 所以它的乘积为二级微小项, 可以忽略. 故得

$$(E_l - E_l^0) \langle l | \Psi_l \rangle \approx \langle l | \hat{\mathcal{H}}' | l \rangle \langle l | \Psi_l \rangle$$

或

$$E_i \cong E_i^0 + \langle l | \hat{\mathcal{H}}' | l \rangle = \langle l | \hat{\mathcal{H}}_0 | l \rangle + \langle l | \hat{\mathcal{H}}' | l \rangle = \langle l | \hat{\mathcal{H}} | l \rangle \quad (\text{B-15})$$

(B-15)和(B-13)式就是一级近似下的能级和波函数的表达式。

现在考虑二级近似,从(B-10)出发,对于 $n \neq l$, 有

$$\begin{aligned} \langle n | \Psi_i \rangle (E - E_i^0) &= \sum_m \langle n | \hat{\mathcal{H}}' | m \rangle \langle m | \Psi_i \rangle \\ &= \langle n | \hat{\mathcal{H}}' | l \rangle \langle l | \Psi_i \rangle + \sum_{m \neq l} \langle n | \hat{\mathcal{H}}' | m \rangle \langle m | \Psi_i \rangle \end{aligned}$$

这里 $\langle l | \Psi_i \rangle \approx 1$, 后一项 $\sum_{m \neq l} \langle n | \hat{\mathcal{H}}' | m \rangle \langle m | \Psi_i \rangle$ 是二级微小项可以忽略, 此外 $E \approx E_n^0$. 因此, 对于 $n \neq l$

$$\begin{aligned} \langle n | \Psi_i \rangle &\approx (E_n^0 - E_i^0)^{-1} \langle n | \hat{\mathcal{H}}' | l \rangle \langle l | \Psi_i \rangle \\ &\approx (E_n^0 - E_i^0)^{-1} \langle n | \hat{\mathcal{H}}' | l \rangle \end{aligned} \quad (\text{B-16})$$

将它代入(B-11)式, 即得

$$\begin{aligned} \Psi_i &= \langle l | \Psi_i \rangle | l \rangle + \sum_{n \neq l} \langle n | \Psi_i \rangle | n \rangle \\ &\cong | l \rangle + \sum_{n \neq l} \frac{1}{(E_n^0 - E_i^0)} \langle n | \hat{\mathcal{H}}' | l \rangle | n \rangle \end{aligned} \quad (\text{B-17})$$

对于能级, 可将(B-16)代入(B-14)式, 得

$$\begin{aligned} (E_i - E_i^0) \langle l | \Psi_i \rangle &= \langle l | \hat{\mathcal{H}}' | l \rangle \langle l | \Psi_i \rangle + \sum_{m \neq l} \langle l | \hat{\mathcal{H}}' | m \rangle \langle m | \Psi_i \rangle \\ E_i - E_i^0 &= \langle l | \hat{\mathcal{H}}' | l \rangle + \sum_{m \neq l} \frac{\langle l | \hat{\mathcal{H}}' | m \rangle \langle m | \hat{\mathcal{H}}' | l \rangle}{E_m^0 - E_i^0} \end{aligned} \quad (\text{B-18})$$

这就是非简并情况下的结果, 应当注意, 在一级近似下能量加上一级修正项而波函数就是零级波函数, 在二级近似下能量加上二级修正项, 而波函数加上一级修正项, 这就是说波函数的近似程度要比能级的近似程度低一级。

2. 简并情况下的定态微扰理论

对于能级有简并的情况, 问题要复杂得多, 我们从(B-9)式出发

$$\sum_{m, \beta} \langle n, \alpha | \hat{\mathcal{H}}' | m, \beta \rangle \langle m, \beta | \Psi \rangle = \langle n, \alpha | \Psi \rangle (E - E_n^0) \quad (\text{B-9})$$

现在考虑第 l 个能级, 则

$$\begin{aligned} (E - E_l^0) \langle l, \alpha | \Psi_i \rangle &= \sum_{\beta} \langle l, \alpha | \hat{\mathcal{H}}' | l, \beta \rangle \langle l, \beta | \Psi_i \rangle \\ &\quad + \sum_{m \neq l} \langle l, \alpha | \hat{\mathcal{H}}' | m, \beta \rangle \langle m, \beta | \Psi_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{B-19})$$

这后一项是二级微小项可忽略, 因此上式可写成

$$\sum_{\beta} \{ \langle l, \alpha | \hat{\mathcal{H}}' | l, \beta \rangle - (E - E_l^0) \delta_{\alpha\beta} \} \langle l, \beta | \Psi_i \rangle = 0 \quad (\text{B-20})$$

由于 $\langle l, \beta | \Psi_l \rangle$ 一定不能全等于零, 所以要使上式成立, 其系数必须等于零, 注意(B-20)式所代表的不是只有一个式子, 设 l 能级的简并度为 s_l , 则指标 α, β 可以是 $1, 2, \dots, s_l$. 因此(B-20)式代表的是一组线性代数方程组, 要使 $\langle l, \beta | \Psi_l \rangle$ 有不全等于零的解, 其系数所做成的行列式必须等于零, 即

$$|\langle l, \alpha | \hat{H}' | l, \beta \rangle - (E - E_l^0) \delta_{\alpha\beta}| = 0 \quad (\alpha, \beta = 1, 2, \dots, s_l) \quad (\text{B-21})$$

这是一个 s 维的久期行列式, 展开这个行列式, 即可得 $\Delta E_l \equiv (E - E_l^0)$ 的 s_l 次代数方程, 因而可得 ΔE_l 的 s_l 个根, 这就得到 s_l 个微扰后的能级

$$E_l^{(k)} = E_l^0 + \Delta E_l^{(k)} \quad (k = 1, 2, \dots, s_l) \quad (\text{B-22})$$

如果这 s_l 个根中没有重根, 那么原来的第 l 个能级 E_l^0 是 s_l 重简并的, 现在由于受到 \hat{H}' 的微扰作用, 这 s_l 重能级简并度就全部被解除. 如果这 s_l 个根中还有一部分重根, 那么 \hat{H}' 的微扰作用只是部分地解除了第 l 能级的简并度.

现在看波函数, 在没有微扰时, 能级 E_l^0 有 s 个波函数 $|l, 1\rangle, |l, 2\rangle, \dots, |l, s_l\rangle$, 在受到 \hat{H}' 微扰作用后, 它变成 $\Psi_l^{(1)} \Psi_l^{(2)} \dots \Psi_l^{(s_l)}$ 这些波函数是原来这 s_l 个函数的线性组合

$$\Psi_l^{(k)} = \sum_{\alpha=1}^{s_l} \langle l, \alpha | \Psi_l \rangle^{(k)} |l, \alpha\rangle \quad (k = 1, 2, \dots, s_l) \quad (\text{B-23})$$

这里我们将 ΔE_l 的第 k 个根代入(B-20)式, 加上归一化条件, 即可求得一组系数

$$\langle l, 1 | \Psi_l \rangle^{(k)}, \langle l, 2 | \Psi_l \rangle^{(k)}, \dots, \langle l, s_l | \Psi_l \rangle^{(k)}$$

将这些系数代入(B-23)式, 即得 $\Psi_l^{(k)}$, 这就是简并情况下的一级近似结果.

对于二级近似, 从(B-9)式出发, 若 $n \neq l$

$$\begin{aligned} \langle n, \alpha | \Psi_l \rangle (E - E_n^0) &= \sum_{\beta} \langle n, \alpha | \hat{H}' | l, \beta \rangle \langle l, \beta | \Psi_l \rangle \\ &+ \sum_{m \neq l} \langle n, \alpha | \hat{H}' | m, \beta \rangle \langle m, \beta | \Psi_l \rangle \end{aligned}$$

后一项可以忽略, 而 $E \approx E_l^0$, 因此

$$\langle n, \alpha | \Psi_l \rangle \cong (E_l^0 - E_n^0)^{-1} \sum_{\beta} \langle n, \alpha | \hat{H}' | l, \beta \rangle \langle l, \beta | \Psi_l \rangle \quad (\text{B-24})$$

对于 $n=l$, 则有

$$\begin{aligned} \langle l, \alpha | \Psi \rangle (E_l - E_l^0) &= \sum_{\beta} \langle l, \alpha | \hat{H}' | l, \beta \rangle \langle l, \beta | \Psi \rangle \\ &+ \sum_{\substack{m \neq l \\ m, \beta}} \langle l, \alpha | \hat{H}' | m, \beta \rangle \langle m, \beta | \Psi_l \rangle \end{aligned} \quad (\text{B-25})$$

将(B-24)式代入(B-25)式, 即得

$$(E_l - E_l^0) \langle l, \alpha | \Psi_l \rangle = \sum_{\beta} \langle l, \alpha | \hat{H}' | l, \beta \rangle \langle l, \beta | \Psi_l \rangle$$

$$+ \sum'_{\substack{m, \beta \\ m \neq l}} \sum_{\gamma} \frac{\langle l, \alpha | \hat{H}' | m, \beta \rangle \langle m, \beta | \hat{H}' | l, \gamma \rangle \langle l, \gamma | \Psi_l \rangle}{E_l^0 - E_m^0}$$
(B-26)

这个式子可以改写一下, 因求和指标是哑指标, 在最后一项, 将指标 β 和 γ 对换一下, 则

$$\sum_{\beta} \left\{ \langle l, \alpha | \hat{H}' | l, \beta \rangle + \sum'_{\substack{m, \gamma \\ m \neq l}} \frac{\langle l, \alpha | \hat{H}' | m, \gamma \rangle \langle m, \gamma | \hat{H}' | l, \beta \rangle}{(E_l^0 - E_m^0)} - (\Delta E_l) \delta_{\alpha\beta} \right\}$$

$$\langle l, \beta | \Psi_l \rangle = 0$$
(B-27)

要使上式有不全为零的解, 其系数做成的行列式必须等于零, 故

$$\left| \langle l, \alpha | \hat{H}' | l, \beta \rangle + \sum'_{\substack{m, \gamma \\ m \neq l}} \frac{\langle l, \alpha | \hat{H}' | m, \gamma \rangle \langle m, \gamma | \hat{H}' | l, \beta \rangle}{E_l^0 - E_m^0} - (\Delta E_l) \delta_{\alpha\beta} \right| = 0$$
(B-28)

同样, 这是 s_l 维的久期行列式, 可以解出 ΔE_l 的 s_l 个根, 而对应于每个根可得一套系数, 因此

$$\Psi_l^k = \sum_{n, \alpha} \langle n, \alpha | \Psi_l \rangle |n, \alpha \rangle$$

$$= \sum_{\alpha} \langle l, \alpha | \Psi_l \rangle^k |l, \alpha \rangle + \sum'_{\substack{n, \alpha \\ n \neq l}} \langle n, \alpha | \Psi_l \rangle^k |n, \alpha \rangle$$
(B-29)

将(B-24)式代入(B-29)式, 则得

$$\Psi_l^k = \sum_{\alpha} \langle l, \alpha | \Psi_l \rangle^k |l, \alpha \rangle$$

$$+ \sum'_{\substack{n, \alpha \\ n \neq l}} \frac{1}{(E_l^0 - E_n^0)} \left(\sum_{\beta} \langle n, \alpha | \hat{H}' | l, \beta \rangle \langle l, \beta | \Psi_l \rangle^k \right) |n, \alpha \rangle$$
(B-30)

这就是波函数的近似表达式。

C. 量子力学中的角动量理论

在 ESR 中, 角动量理论是十分重要的, 因此有必要作一概要的介绍。

1. 角动量算符

在经典力学中, 角动量 L 由下一公式给出:

$$L = r \times P = \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$
(C-1)

所以

$$\left. \begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y \\ L_y &= zp_x - xp_z \\ L_z &= xp_y - yp_x \end{aligned} \right\} \quad (\text{C-2})$$

根据对应原理, 在量子力学中, 轨道角动量的定义和经典力学中有相同的形式, 两者的区别只在于把(C-2)式中的各个物理量都用相应的算符代替, 即

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{C-3})$$

角动量平方的算符是

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (\text{C-4})$$

以上是在直角坐标中的情况, 在球坐标中, 根据直角坐标和球坐标的关系

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta \quad (\text{C-5a})$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad \cos \theta = \frac{z}{r} \quad \text{tg } \phi = \frac{y}{x} \quad (\text{C-5b})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned} \quad (\text{C-6a})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ &= \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned} \quad (\text{C-6b})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} &= \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \end{aligned} \quad (\text{C-6c})$$

将这些式子代入(C-3), (C-4)式中, 即得到用球坐标表示的算符

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \text{ctg } \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (\text{C-7a})$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \text{ctg } \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (\text{C-7b})$$

$$\hat{L}_\phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{C-7c})$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (\text{C-7d})$$

2. 角动量算符的对易关系

在量子力学中, 角动量算符之间有下列对易关系式. 令符号 $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$, 则

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \quad (\text{C-8})$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (\text{C-9a})$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_+] = [\hat{L}^2, \hat{L}_-] = 0 \quad (\text{C-9b})$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_-] = -\hbar \hat{L}_-, \quad [\hat{L}_x, \hat{L}_+] = \hbar \hat{L}_+ \quad (\text{C-10a})$$

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar \hat{L}_z \quad (\text{C-10b})$$

为了证明以上公式, 先证明下列三种基本对易关系式

$$[q_i, q_j] = 0 \quad \text{其中 } q_i, q_j = x, y, z \quad (\text{C-11})$$

$$[p_i, p_j] = 0 \quad (\text{C-12})$$

$$[q_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij} \quad (\text{C-13})$$

这里只需证明一个式子就够了. 例如

$$\begin{aligned} [x, \hat{p}_x] \psi &= (x \hat{p}_x - \hat{p}_x x) \psi = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} x \right) \psi \\ &= -i\hbar \left(x \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} (x\psi) \right) \\ &= -i\hbar \left(x \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial x}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = i\hbar \psi \end{aligned}$$

所以

$$[x, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (\text{C-14})$$

根据基本对易关系式就易证明(C-8)—(C-10)式

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [y \hat{p}_z - z \hat{p}_y, z \hat{p}_x - x \hat{p}_z] \\ &= [y \hat{p}_z, z \hat{p}_x] - [z \hat{p}_y, z \hat{p}_x] - [y \hat{p}_z, x \hat{p}_z] + [z \hat{p}_y, x \hat{p}_z] \\ &= y [\hat{p}_z, z] \hat{p}_x + x [z, \hat{p}_z] \hat{p}_y \\ &= -i\hbar y \hat{p}_x + i\hbar x \hat{p}_y = i\hbar (x \hat{p}_y - y \hat{p}_x) = i\hbar \hat{L}_z \\ [\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \\ &= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \\ &= \hat{L}_x [\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_x, \hat{L}_z] \hat{L}_x + \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y, \hat{L}_z] \hat{L}_y \\ &= \hat{L}_x (-i\hbar \hat{L}_y) + (-i\hbar \hat{L}_y) \hat{L}_x + \hat{L}_y (i\hbar \hat{L}_x) + (i\hbar \hat{L}_x) \hat{L}_y \equiv 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_+, \hat{L}_-] &= [\hat{L}_x + i\hat{L}_y, \hat{L}_x - i\hat{L}_y] \\
&= [\hat{L}_x, \hat{L}_x] + i[\hat{L}_y, \hat{L}_x] - i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] + [\hat{L}_y, \hat{L}_y] \\
&= i(-i\hbar\hat{L}_z) - i(i\hbar\hat{L}_z) = 2\hbar\hat{L}_z
\end{aligned}$$

为了便于记忆, 这种对易关系式可写成一更简洁的式子, 即

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar\hat{\mathbf{L}} \quad (\text{C-15})$$

因为

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \hat{L}_x & \hat{L}_y & \hat{L}_z \\ \hat{L}_x & \hat{L}_y & \hat{L}_z \end{vmatrix} \\
&= i[\hat{L}_y, \hat{L}_z] + j[\hat{L}_z, \hat{L}_x] + k[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \quad (\text{C-16})
\end{aligned}$$

因此有 $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$ 等, 这就是(C-8)式。

讨论至此, 我们需要指出两点:

(1) 在经典力学中, 角动量的大小和方向都是完全确定的, 但在量子力学中, 只有总角动量向量和其中一个分量的大小可以同时有确定值, 其它两个分量的大小不能同时有确定值, 原因是在算符 $\hat{L}^2, \hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ 中, $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ 三者之间是不能对易的。

(2) 角动量算符的对易关系具有更基本更深刻的内容, 以后我们不用 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 来定义角动量, 因为这种定义只适用于轨道角动量。为了适用于一般角动量(例如自旋), 今后我们就用角动量分量之间的对易关系作为角动量的定义, 这就是说, 凡力学量算符 $\hat{\mathbf{J}}$ 满足下一对易关系式者

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar\hat{\mathbf{J}} \quad (\text{C-17})$$

我们就称 $\hat{\mathbf{J}}$ 为一个角动量算符。例如自旋算符 $\hat{\mathbf{S}}$, 它就满足对易关系

$$\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{S}} = i\hbar\hat{\mathbf{S}} \quad (\text{C-18})$$

3. \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的本征值

由于 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 可对易, 因此它们必存在有共同本征函数, 记作 $|j, m\rangle$, 即

$$\hat{J}^2|j, m\rangle = \lambda_j|j, m\rangle \quad (\text{C-19})$$

$$\hat{J}_z|j, m\rangle = \lambda_m|j, m\rangle \quad (\text{C-20})$$

这里 λ_j, λ_m 是它们相应的本征值, 这段的任务就是要证明, $\lambda_j = j(j+1)$, $\lambda_m = m$ 。

首先要说明, 对于固定的 λ_j, λ_m 有一个上限和一个下限, 它们应满足

$$\lambda_j - \lambda_m^2 \geq 0 \quad (\text{C-21})$$

这是因为

$$\langle j, m | \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 | j, m \rangle = \langle j, m | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 | j, m \rangle = \lambda_j - \lambda_m^2 \quad (\text{C-22})$$

而

$$\langle j, m | \hat{J}_x^2 | j, m \rangle = (\hat{J}_x | j, m \rangle, \hat{J}_x | j, m \rangle) \geq 0 \quad (\text{C-23})$$

同理,有

$$\langle j, m | \hat{J}_y^2 | j, m \rangle \geq 0$$

这就证明

$$\lambda_j - \lambda_m^2 \geq 0$$

其次要说明, λ_m 值之间只能差一个整数, 因为

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_+] = \hat{J}_+$$

所以

$$\langle j, m' | \hat{J}_x \hat{J}_+ - \hat{J}_+ \hat{J}_x | j, m \rangle = \langle j, m' | \hat{J}_+ | j, m \rangle \quad (\text{C-24})$$

另一方面, 此式左边又等于

$$\langle j, m' | \hat{J}_x \hat{J}_+ - \hat{J}_+ \hat{J}_x | j, m \rangle = (\lambda_{m'}^* - \lambda_m) \langle j, m' | \hat{J}_+ | j, m \rangle \quad (\text{C-25})$$

由于 \hat{J}_x 算符是厄米的, 故 $\lambda_{m'}^* = \lambda_{m'}$, 因此得

$$(\lambda_{m'} - \lambda_m - 1) \langle j, m' | \hat{J}_+ | j, m \rangle = 0 \quad (\text{C-26})$$

由 (C-26) 式可知, 如果 $\lambda_{m'} \neq \lambda_m + 1$, 则 $\langle j, m' | \hat{J}_+ | j, m \rangle$ 必须等于零, 反之, 如果 $\langle j, m' | \hat{J}_+ | j, m \rangle$ 不等于零, 则 $\lambda_{m'}$ 必须等于 $\lambda_m + 1$, 这就说明

$$\hat{J}_+ | j, m \rangle = x_m | j, m+1 \rangle \quad (\text{C-27})$$

同理有

$$\hat{J}_- | j, m \rangle = y_m | j, m-1 \rangle \quad (\text{C-28})$$

这里 x_m 和 y_m 可以是复数, 因为它们可以包括一个相因子 $e^{i\phi}$. 从 (C-27) (C-28) 式来看, 可知 \hat{J}_+ 的作用就是把波函数 $|j, m\rangle$ 提升到 $|j, m+1\rangle$, 因此称它为“升算符”, 而 \hat{J}_- 的作用是把 $|j, m\rangle$ 下降到 $|j, m-1\rangle$, 故称它为“降算符”, 这就说明 $|j, m\rangle$ 的本征值应为

$$\dots, \lambda_{m-2}, \lambda_{m-1}, \lambda_m, \lambda_{m+1}, \lambda_{m+2}, \dots \quad (\text{C-29})$$

这个序列两端必须终止, 因为它必须满足 $\lambda_m^2 \leq \lambda_j$, 由于 λ_m 值之间只能差个整数. 而对于给定的 j 值, 量子数 m 就是按整数递进(或递减)的. 因此就可令 $\lambda_m = m$. m 有个最大值(记作 \bar{m}), 也有个最小值(记作 \underline{m}), 则

$$\hat{J}_+ | j, \bar{m} \rangle = 0 \quad (\text{C-30})$$

$$\hat{J}_- | j, \underline{m} \rangle = 0 \quad (\text{C-31})$$

由于

$$\begin{aligned} \hat{J}_- \hat{J}_+ &= (\hat{J}_x - i\hat{J}_y)(\hat{J}_x + i\hat{J}_y) = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i(\hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x) \\ &= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - \hat{J}_z^2 = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \end{aligned}$$

所以

$$\mathcal{J}_-\mathcal{J}_+|j, \bar{m}\rangle = (\mathcal{J}^2 - \mathcal{J}_z^2 - \mathcal{J}_z)|j, \bar{m}\rangle = (\lambda_j - \bar{m}^2 - \bar{m})|j, \bar{m}\rangle \quad (\text{C-32})$$

另一方面

$$\mathcal{J}_-\mathcal{J}_+|j, \bar{m}\rangle = 0 \quad (\text{C-33})$$

所以

$$\lambda_j = \bar{m}(\bar{m} + 1) \quad (\text{C-34})$$

同理由于

$$\mathcal{J}_+\mathcal{J}_-|j, \underline{m}\rangle = (\mathcal{J}^2 - \mathcal{J}_z^2 + \mathcal{J}_z)|j, \underline{m}\rangle = (\lambda_j - \underline{m}^2 + \underline{m})|j, \underline{m}\rangle = 0$$

所以

$$\lambda_j = \underline{m}(\underline{m} - 1) \quad (\text{C-35})$$

要使(C-34)和(C-35)式同时成立, 只有 $\bar{m} = -\underline{m}$, 所以令 m 的最大值 \bar{m} 为 j , 则 m 的序列就是

$$j, j-1, j-2, \dots, -j+1, -j \quad (\text{C-36})$$

即

$$\lambda_j = j(j+1) \quad (\text{C-37})$$

这就得到

$$\mathcal{J}^2|j, m\rangle = j(j+1)|j, m\rangle \quad (\text{C-38})$$

$$\mathcal{J}_z|j, m\rangle = m|j, m\rangle \quad (\text{C-39})$$

我们再看

$$\begin{aligned} \langle j, m | \mathcal{J}_-\mathcal{J}_+ | j, m \rangle &= x_m \langle j, m | \mathcal{J}_- | j, m+1 \rangle = x_m \langle j, m+1 | \mathcal{J}_+ | j, m \rangle^* \\ &= x_m x_m^* \langle j, m+1 | j, m+1 \rangle = x_m x_m^* \end{aligned} \quad (\text{C-40})$$

另一方面

$$\begin{aligned} \langle j, m | \mathcal{J}_-\mathcal{J}_+ | j, m \rangle &= \langle j, m | \mathcal{J}^2 - \mathcal{J}_z^2 - \mathcal{J}_z | j, m \rangle = j(j+1) - m^2 - m \\ &= (j-m)(j+m+1) \end{aligned} \quad (\text{C-41})$$

所以

$$x_m = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \quad (\text{C-42})$$

同理, 可证

$$y_m = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \quad (\text{C-43})$$

因此, 得

$$\mathcal{J}_+|j, m\rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)}|j, m+1\rangle \quad (\text{C-44})$$

$$\mathcal{J}_-|j, m\rangle = \sqrt{(j+m)(j-m+1)}|j, m-1\rangle \quad (\text{C-45})$$

4. 角动量算符的矩阵表象

由上节可知,如果我们选择 \hat{J}^2, \hat{J}_z 的共同本征函数 $|j, m\rangle$ 作为基函数,则 $\hat{J}^2\hat{J}_z$ 的矩阵表象为对角形矩阵,其对角线矩阵元为

$$\langle j, m | \hat{J}^2 | j, m \rangle = j(j+1) \quad (\text{C-46})$$

$$\langle j, m | \hat{J}_z | j, m \rangle = m \quad (\text{C-47})$$

对于 \hat{J}_+, \hat{J}_- 或 \hat{J}_x, \hat{J}_y 没有对角线矩阵元它们的非零矩阵元为

$$\langle j, m+1 | \hat{J}_+ | j, m \rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \quad (\text{C-48})$$

$$\langle j, m-1 | \hat{J}_- | j, m \rangle = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \quad (\text{C-49})$$

$$\langle j, m+1 | \hat{J}_x | j, m \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \quad (\text{C-50})$$

$$\langle j, m-1 | \hat{J}_x | j, m \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \quad (\text{C-51})$$

$$\langle j, m+1 | \hat{J}_y | j, m \rangle = -\frac{i}{2} \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \quad (\text{C-52})$$

$$\langle j, m-1 | \hat{J}_y | j, m \rangle = \frac{i}{2} \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \quad (\text{C-53})$$

下面写出几个常用矩阵,对于 $j = \frac{1}{2}$, 基函数只有 $\alpha \equiv \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \beta \equiv \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$

两个,其矩阵为

$$J_i = \frac{1}{2} \sigma_i \quad (i=x, y, z) \quad (\text{C-54})$$

其中 σ_i 为 pauli 矩阵,其定义为

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{C-55})$$

它们乘法满足下列对易关系

$$\left. \begin{aligned} [\sigma_x, \sigma_y] &= 2i\sigma_z \\ [\sigma_y, \sigma_z] &= 2i\sigma_x \\ [\sigma_z, \sigma_x] &= 2i\sigma_y \end{aligned} \right\} \quad (\text{C-56})$$

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x &= 0 \\ \sigma_y\sigma_z + \sigma_z\sigma_y &= 0 \\ \sigma_z\sigma_x + \sigma_x\sigma_z &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{C-57})$$

$$\sigma_x\sigma_y\sigma_z = i \quad (\text{C-58})$$

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1 \quad (\text{C-59})$$

在三重态中用到 $j=1$, 基函数为 $|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle$, 按(C-50—53)式得

$$J_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad J_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix} \quad J_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{C-60})$$

5. 两个角动量的相加

我们常常会遇到两个角动量偶合的问题, 这两个角动量可以是一个粒子(电子)的轨道角动量和自旋角动量, 也可以是两个不同粒子的角动量偶合, 作为一般的考虑, 我们设 \hat{J}_1, \hat{J}_2 为体系的两个角动量算符, 它们满足对易关系式

$$\hat{J}_1 \times \hat{J}_1 = i\hat{J}_1 \quad (\text{C-61a})$$

$$\hat{J}_2 \times \hat{J}_2 = i\hat{J}_2 \quad (\text{C-61b})$$

\hat{J}_1 和 \hat{J}_2 是可对易的, 这一点对于不同粒子的角动量来说, 当然不成问题, 对于同一粒子(如电子), 由于 \hat{J}_1 代表轨道运动 \hat{J}_2 代表自旋运动, 它们分别代表两类不同的运动, 所以 \hat{J}_1 和 \hat{J}_2 也是可以对易的.

我们定义 \hat{J}_1 和 \hat{J}_2 的和为总角动量 \hat{J} , 即

$$\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2 \quad (\text{C-62})$$

首先要证明, 这个 \hat{J} 也确实是个角动量, 因为它确实能满足 $\hat{J} \times \hat{J} = i\hat{J}$, 因为

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= [\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y}] \\ &= [\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{1y}] + [\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1y}] + [\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{2y}] + [\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{2y}] \\ &= i\hat{J}_{1z} + i\hat{J}_{2z} = i\hat{J}_z \end{aligned} \quad (\text{C-63})$$

由于 \hat{J} 是角动量, 所以 \hat{J}^2 和 $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ 中任一个都可对易.

其次我们要说明, \hat{J}^2 还和 \hat{J}_1^2 及 \hat{J}_2^2 可对易, 但它和 $J_{1x}, J_{1y}, J_{1z}, J_{2x}, J_{2y}, J_{2z}$ 都不可对易, 因为

$$\hat{J}^2 = (\hat{J}_1 + \hat{J}_2)^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2 \quad (\text{C-64})$$

故

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{J}_1^2] &= [\hat{J}_1^2, \hat{J}_1^2] + [\hat{J}_2^2, \hat{J}_1^2] + 2\{[\hat{J}_{1x}, \hat{J}_1^2]\hat{J}_{2x} \\ &\quad + [\hat{J}_{1y}, \hat{J}_1^2]\hat{J}_{2y} + [\hat{J}_{1z}, \hat{J}_1^2]\hat{J}_{2z}\} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C-65})$$

这样, 这 12 个算符中可以选出四个互相可对易的算符. 而且选择的方法有两类, 一种选法如 $(\hat{J}^2 \hat{J}_1^2 \hat{J}_2^2 \hat{J}_z)$, 另一种如 $(\hat{J}_1^2 \hat{J}_{1x} \hat{J}_2^2 \hat{J}_{2z})$.

对于 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{1x}, \hat{J}_{2z}$, 它们存在一组共同本征函数

$$|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \equiv |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$$

并且它们组成完全的正交归一化集合, 用这些函数作为基函数的表象, 我们

称为“无偶表象”

$$\hat{J}_1^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = j_1(j_1+1) |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad (C-66)$$

$$\hat{J}_2^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = j_2(j_2+1) |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad (C-67)$$

$$\hat{J}_{1z} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = m_1 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad (C-68)$$

$$\hat{J}_{2z} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = m_2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad (C-69)$$

这里

$$\left. \begin{aligned} m_1 &= j_1, j_1-1, j_1-2, \dots, -j_1+1, -j_1 \\ m_2 &= j_2, j_2-1, j_2-2, \dots, -j_2+1, -j_2 \end{aligned} \right\} \quad (C-70)$$

对固定的 j_1, j_2 , 基函数 $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ 共有 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 个.

对于 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 这组互相可对易算符, 它们必定也存在一组共同本征函数, 记作 $|j, m, j_1, j_2\rangle$, 我们称为“偶合表象”基函数.

$$\hat{J}^2 |j_1, j_2, j, m\rangle = j(j+1) |j_1, j_2, j, m\rangle \quad (C-71)$$

$$\hat{J}_z |j_1, j_2, j, m\rangle = m |j_1, j_2, j, m\rangle \quad (C-72)$$

$$\hat{J}_1^2 |j_1, j_2, j, m\rangle = j_1(j_1+1) |j_1, j_2, j, m\rangle \quad (C-73)$$

$$\hat{J}_2^2 |j_1, j_2, j, m\rangle = j_2(j_2+1) |j_1, j_2, j, m\rangle \quad (C-74)$$

这里 m 的值可以是下列 $2j+1$ 个值中的任一个

$$j, j-1, j-2, \dots, -j+1, -j \quad (C-75)$$

而 j 可取的值为

$$j_1+j_2, j_1+j_2-1, \dots, |j_1-j_2| \quad (C-76)$$

现在我们来证明这一点, 令 j 的最大值和最小值依次为 \bar{j} 和 \underline{j} , 则由于线性无关的基函数数目不应当因基向量之间的变换而改变, 故

$$\sum_{j=\underline{j}}^{\bar{j}} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1) \quad (C-77)$$

而

$$\begin{aligned} \sum_{j=\underline{j}}^{\bar{j}} (2j+1) &= 2 \sum_{j=\underline{j}}^{\bar{j}} j + \sum_{j=\underline{j}}^{\bar{j}} 1 = 2(\bar{j} - \underline{j} + 1) \left(\frac{\bar{j} + \underline{j}}{2} \right) + (\bar{j} - \underline{j} + 1) \\ &= (\bar{j} - \underline{j} + 1) (\bar{j} + \underline{j} + 1) \end{aligned} \quad (C-78)$$

要使(C-77)和(C-78)式成立必须 $\bar{j} = j_1 + j_2$, $\underline{j} = j_1 - j_2$ 或 $j_2 - j_1$ 视 $j_1 > j_2$ 或 $j_2 > j_1$ 而定, 这就证明了(C-76)式.

讨论至此, 我们有两种选择基函数的方法, 因此在确定一种基函数后(例如选 $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ 为基), 另一种基函数就可对它展开, 即

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \quad (C-79)$$

这里展开系数就称为“向量偶合系数”或称 Clebsch-Gordon 系数或 Wigner 系数. 这个系数有个解析的封闭表达式, 但很复杂这里就不推导了. (C-79) 式常写成下一更简洁形式

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) |m_1, m_2\rangle \quad (\text{C-80})$$

它有两条简单性质.

(1) 若 $m \neq m_1 + m_2$, 则

$$C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) = 0 \quad (\text{C-81})$$

证 将 $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$ 作用到 (C-80) 式两边, 即得

$$m |j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} (m_1 + m_2) C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) |m_1, m_2\rangle$$

故

$$\sum_{m_1, m_2} (m - m_1 - m_2) C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) |m_1, m_2\rangle = 0 \quad (\text{C-82})$$

由于 $|m_1, m_2\rangle$ 是线性无关的, 因此要使上式成立, 系数必须等于零, 即

$$(m - m_1 - m_2) C(j_1 j_2 j, m_1 m_2 m) = 0$$

所以如果 $m \neq m_1 + m_2$, 则 $C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) = 0$ 根据这条性质, 则 (C-81) 式可写成.

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1} C(j_1 j_2 j; m_1, m - m_1) |j_1, j_2, m_1, m - m_1\rangle \quad (\text{C-83})$$

这里只要用一个求和号就行了.

(2) 对于 $m_1 = j_1, m_2 = j_2$, 则有

$$|j_1 j_2, j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = |j_1 j_2, j_1 j_2\rangle \quad (\text{C-84a})$$

同理有

$$|j_1 j_2, j_1 + j_2, -j_1 - j_2\rangle = |j_1 j_2, -j_1 - j_2\rangle \quad (\text{C-84b})$$

关于偶合表象函数和无偶表象函数间的关系, 也可以用升、降算符一步一步求之. 这种方法比较繁琐, 但并不难. 现举一例, 如 $j_2 = 2, j_1 = 1$, 则从性质 (2) 可知

$$|3, 3\rangle = |2, 1\rangle \quad (\text{C-85})$$

两边用 \hat{J}_- 作用之, 则左边为

$$\hat{J}_- |3, 3\rangle = \sqrt{(3+3)(3-3+1)} |3, 2\rangle = \sqrt{6} |3, 2\rangle \quad (\text{C-86})$$

而右边为

$$\begin{aligned} \hat{J}_- |2, 1\rangle &= (\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}) |2, 1\rangle \\ &= \sqrt{(2+2)(2-2+1)} |1, 1\rangle + \sqrt{(1+1)(1-1+1)} |2, 0\rangle \\ &= 2|1, 1\rangle + \sqrt{2}|2, 0\rangle \end{aligned} \quad (\text{C-87})$$

因此

$$|3, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (2|1, 1\rangle + \sqrt{2}|2, 0\rangle) \quad (\text{C-88})$$

我们再用 J_- 作用到(C-88)式两边, 则

$$J_- |3, 2\rangle = \sqrt{(3+2)(3-2+1)} |3, 1\rangle = \sqrt{10} |3, 1\rangle \quad (\text{C-89})$$

$$\begin{aligned} & (J_{1-} + J_{2-}) \left\{ \frac{2}{\sqrt{6}} |1, 1\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{6}} |2, 0\rangle \right\} \\ &= \frac{2}{\sqrt{6}} \{ \sqrt{(2+1)(2-1+1)} |0, 1\rangle + \sqrt{(1+1)(1-1+1)} |1, 0\rangle \} \\ &+ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{6}} \{ \sqrt{(2+2)(2-2+1)} |1, 0\rangle + \sqrt{(1+0)(1-0+1)} |2, -1\rangle \} \end{aligned} \quad (\text{C-90})$$

因此整理之, 即得

$$|3, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{30}} \{ 2\sqrt{3} |0, 1\rangle + 4|1, 0\rangle + \sqrt{2} |2, -1\rangle \} \quad (\text{C-91})$$

这样依次做下去, 即可得到全部 $|3, m\rangle$ 函数

偶合表象 $ j, m\rangle$	无 偶 表 象 $ m_1, m_2\rangle$
$ 3, \pm 3\rangle$	$ \pm 2, \pm 1\rangle$
$ 3, \pm 2\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \{ 2 \pm 1, \pm 1\rangle + \sqrt{2} \pm 2, 0\rangle \}$
$ 3, \pm 1\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{30}} \{ 2\sqrt{3} 0, \pm 1\rangle + 4 \pm 1, 0\rangle + \sqrt{2} \pm 2, \mp 1\rangle \}$
$ 3, 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{15}} \{ \sqrt{3} 1, -1\rangle + 3 0, 0\rangle + \sqrt{3} -1, +1\rangle \}$
$ 2, \pm 2\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \{ \sqrt{2} \pm 1, \pm 1\rangle - 2 \pm 2, 0\rangle \}$
$ 2, \pm 1\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \{ \sqrt{3} 0, \pm 1\rangle - \pm 1, 0\rangle - \sqrt{2} \pm 2, \mp 1\rangle \}$
$ 2, 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ -1, 1\rangle - 1, -1\rangle \}$
$ 1, \pm 1\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{10}} \{ 10 \pm 1, \pm 1\rangle - \sqrt{3} \pm 1, 0\rangle + \sqrt{6} \pm 2, \mp 1\rangle \}$
$ 1, 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{10}} \{ \sqrt{3} 1, -1\rangle - 2 0, 0\rangle + \sqrt{3} -1, 1\rangle \}$

关于 $|2, 2\rangle$ 的求法如下: 令

$$|2, 2\rangle = c_1|1, 1\rangle + c_2|2, 0\rangle \quad (\text{C-92})$$

注意: 用 \hat{J}_z 作用两边就证明此式两边的确均为 \hat{J}_z 的本征函数, 其本征值为 2. 根据函数的正交归一化性质可知

$$\begin{aligned} 0 &= \langle 3, 2|2, 2\rangle = c_1 \frac{2}{\sqrt{6}} + c_2 \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{6}} \\ 1 &= \langle 2, 2|2, 2\rangle = c_1^2 + c_2^2 \end{aligned} \quad (\text{C-93})$$

解此联立方程, 即得

$$c_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = -\sqrt{\frac{2}{3}}$$

因此

$$|2, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}|1, 1\rangle - 2|2, 0\rangle) \quad (\text{C-94})$$

有了 $|2, 2\rangle$ 以后, 用 \hat{J}_- 作用两边, 即得全部 $|2, m\rangle$ 函数, 最后只需求函数 $|1, 1\rangle$, 令

$$|1, 1\rangle = c_1|0, 1\rangle + c_2|1, 0\rangle + c_3|2, -1\rangle \quad (\text{C-95})$$

则

$$\begin{aligned} \langle 3, 1|1, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{30}}(2\sqrt{3}c_1 + 4c_2 + \sqrt{2}c_3) = 0 \\ \langle 2, 1|1, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{3}c_1 - c_2 - \sqrt{2}c_3) = 0 \\ \langle 1, 1|1, 1\rangle &= c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1 \end{aligned} \quad (\text{C-96})$$

解此方程组, 即得

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{10}}, \quad c_2 = \frac{-\sqrt{3}}{\sqrt{10}}, \quad c_3 = \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{10}} \quad (\text{C-97})$$

有了 $|1, 1\rangle$ 以后即可得 $|1, 0\rangle, |1, -1\rangle$, 这就得到表中全部结果. 在本书中 j_1, j_2 的数值均不会很大, 因此读者只要掌握此方法也就可以求得偶合表象函数和无偶表象函数之间的关系了.

6. 几个有用的表格

我们令 \hat{l}^2, \hat{l}_z 代表轨道角动量算符, 其共同本征函数记作 $|l, m\rangle$, 则 p 轨道和 d 轨道函数为

$$p_x = \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\{|1, 1\rangle - |1, -1\rangle\}$$

表 C-1 $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$ 作用到 p, d 轨道后得到的新函数

函数符号	\hat{l}_x	\hat{l}_y	\hat{l}_z
$ p_x\rangle \equiv x\rangle$	0	$-i z\rangle$	$i y\rangle$
$ p_y\rangle \equiv y\rangle$	$i z\rangle$	0	$-i x\rangle$
$ p_z\rangle \equiv z\rangle$	$-i y\rangle$	$i x\rangle$	0
$ d_{x^2-y^2}\rangle \equiv x^2-y^2\rangle$	$-i yz\rangle$	$-i xz\rangle$	$2i xy\rangle$
$ d_{xy}\rangle \equiv xy\rangle$	$i xz\rangle$	$-i yz\rangle$	$-2i x^2-y^2\rangle$
$ d_{yz}\rangle \equiv yz\rangle$	$i x^2-y^2\rangle + i\sqrt{3} z^2\rangle$	$i xy\rangle$	$-i xz\rangle$
$ d_{xz}\rangle \equiv xz\rangle$	$-i xy\rangle$	$i x^2-y^2\rangle - i\sqrt{3} z^2\rangle$	$i yz\rangle$
$ d_{z^2}\rangle \equiv z^2\rangle$	$-i\sqrt{3} yz\rangle$	$i\sqrt{3} xz\rangle$	0

表 C-2 以实 p 轨道为基时 $\hat{l} \cdot \hat{s}$ 的矩阵表象

	$ x, \alpha\rangle$	$ y, \alpha\rangle$	$ z, \alpha\rangle$	$ x, \beta\rangle$	$ y, \beta\rangle$	$ z, \beta\rangle$
$\langle x, \alpha $	0	$-\frac{i}{2}$	0	0	0	$\frac{1}{2}$
$\langle y, \alpha $	$\frac{i}{2}$	0	0	0	0	$-\frac{i}{2}$
$\langle z, \alpha $	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{i}{2}$	0
$\langle x, \beta $	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{i}{2}$	0
$\langle y, \beta $	0	0	$-\frac{i}{2}$	$-\frac{i}{2}$	0	0
$\langle z, \beta $	$\frac{1}{2}$	$\frac{i}{2}$	0	0	0	0

表 C-3 以实 d 轨道为基时, $l \cdot s$ 的矩阵表象

	$ x^2-y^2, \alpha\rangle$	$ xy, \alpha\rangle$	$ yz, \alpha\rangle$	$ xz, \alpha\rangle$	$ x^2, \alpha\rangle$	$ x^2-y^2, \beta\rangle$	$ xy, \beta\rangle$	$ yz, \beta\rangle$	$ xz, \beta\rangle$	$ x^2, \beta\rangle$
$\langle x^2-y^2, \alpha $	0	$-i$	0	0	0	0	0	$\frac{i}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
$\langle xy, \alpha $	i	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{i}{2}$	0
$\langle yz, \alpha $	0	0	0	$\frac{i}{2}$	0	$-\frac{i}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{i\sqrt{3}}{2}$
$\langle xz, \alpha $	0	0	$-\frac{i}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{i}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
$\langle x^2, \alpha $	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{i\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
$\langle x^2-y^2, \beta $	0	0	$\frac{i}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	i	0	0	0
$\langle xy, \beta $	0	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{i}{2}$	0	$-i$	0	0	0	0
$\langle yz, \beta $	$-\frac{i}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{i\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	$-\frac{i}{2}$	0
$\langle xz, \beta $	$\frac{1}{2}$	$\frac{i}{2}$	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$\frac{i}{2}$	0	0
$\langle x^2, \beta $	0	0	$i\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0	0	0

$$\begin{aligned}
p_y &= \frac{i}{\sqrt{2}} \{|1, 1\rangle + |1, -1\rangle\} \\
p_x &= |1, 0\rangle \\
d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{|2, 2\rangle + |2, -2\rangle\} \\
d_{xy} &= -\frac{i}{\sqrt{2}} \{|2, 2\rangle - |2, -2\rangle\} \\
d_{xz} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \{|2, 1\rangle - |2, -1\rangle\} \\
d_{yz} &= \frac{i}{\sqrt{2}} \{|2, 1\rangle + |2, -1\rangle\} \\
d_{z^2} &= |2, 0\rangle
\end{aligned}$$

则它有下列有用的表格, 今举几例说明之

$$\begin{aligned}
\hat{l}_z |yz\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} \frac{1}{2} \{ \sqrt{(2-1)(2+1+1)} |2, 2\rangle \\
&\quad + 2\sqrt{(2+1)(2-1+1)} |2, 0\rangle + \sqrt{(2-1)(2+1+1)} |2, -2\rangle \} \\
&= \frac{i}{\sqrt{2}} \{ |2, 2\rangle + |2, -2\rangle \} + \sqrt{3} i |2, 0\rangle \\
&= i |x^2 - y^2\rangle + i \sqrt{3} |z^2\rangle \\
\langle x, \alpha | \hat{l} \cdot \hat{s} | z, \beta \rangle &= \langle x, \alpha | \frac{1}{2} (\hat{l}_+ \hat{s}_- + \hat{l}_- \hat{s}_+) + l_z s_z | z, \beta \rangle \\
&= \frac{1}{2} \langle x | \hat{l}_- | z \rangle = \frac{1}{2} \{ \langle x | \hat{l}_x | z \rangle - i \langle x | \hat{l}_y | z \rangle \} \\
&= \frac{1}{2} \{ 0 - i^2 \} = \frac{1}{2}
\end{aligned}$$

D. 超精细分裂的取向依赖性

当超精细分裂比较大时, 如金属的超精细分裂, 就需要有更精确处理超精细相互作用的方法, 这里介绍一下 Bleaney 的方法, 我们在讲 ENDOR 时就用过它。

我们只考虑轴对称情形, 并设 g 和 A 的主轴坐标系彼此重合, 核塞曼能很小, 核 g_n 因子是各向同性的, 则对于 $S = \frac{1}{2}$ 体系, 在主轴坐标系中的自旋哈密顿为

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}} &= g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A S_z \hat{I}_z + B (S_x \hat{I}_x + S_y \hat{I}_y) \\
&\quad - g_n \beta_n (H_x \hat{I}_x + H_y \hat{I}_y + H_z \hat{I}_z) \tag{D-1}
\end{aligned}$$

其中(X, Y, Z)为 g 和 A 的主轴坐标系. 不失普遍性, 可设磁场 H 在 XZ 平面并和 Z 轴夹 θ 角, 即

$$H_x = H \cos \theta, \quad H_y = H \sin \theta, \quad H_z = 0 \quad (D-2)$$

我们的目的就是要求出(D-1)式的本征值.

假设电子自旋和核自旋的量子化坐标系和主轴坐标系的关系如图 D-1,

则

$$\begin{aligned} S_x &= S_z \sin \phi + S_x \cos \phi \\ S_y &= S_y \\ S_z &= S_z \cos \phi - S_x \sin \phi \end{aligned} \quad (D-3)$$

以及

$$\begin{aligned} I_x &= I_x \sin \psi + I_x \cos \psi \\ I_y &= I_y \\ I_z &= I_z \cos \psi - I_x \sin \psi \end{aligned} \quad (D-4)$$

一般说来, S 的量子化方向和 I 的量子化方向是不一致的, 将(D-3)和(D-4)式代入(D-1)式, 即得

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \beta H (g_{\parallel} \cos \theta \cos \phi + g_{\perp} \sin \theta \sin \phi) S_z \\ &+ \beta H (g_{\perp} \sin \theta \cos \phi - g_{\parallel} \cos \theta \sin \phi) S_x \\ &+ (A \cos \phi \cos \psi + B \sin \phi \sin \psi) S_z I_x \\ &+ (B \sin \phi \cos \psi - A \cos \phi \sin \psi) S_x I_x \\ &+ (B \cos \phi \sin \psi - A \sin \phi \cos \psi) S_x I_x \\ &+ (A \sin \phi \sin \psi + B \cos \phi \cos \psi) S_x I_x \\ &+ B S_y I_y - g_n \beta_n H (\sin \theta \sin \psi + \cos \theta \cos \psi) I_x \end{aligned} \quad (D-5)$$

这里我们忽略了核塞曼项中的非对角线部分, 即有关 I_x 和 I_y 的部分, Bleaney 方法的技巧就在于, 我们可以适当选择 ϕ 和 ψ 角使上式简化, 首先我们选择 ϕ 使含有 S_x 的系数为零, 因为电子塞曼项的非对角矩阵元贡献最大. 如果这项为零, 其它非对角元较小, 可以运用微扰理论处理它们, 所以令

$$g_{\perp} \sin \theta \cos \phi - g_{\parallel} \cos \theta \sin \phi = 0 \quad (D-6)$$

即得

$$\cos \phi = (g_{\parallel}/g) \cos \theta, \quad \sin \phi = (g_{\perp}/g) \sin \theta \quad (D-7)$$

式中

$$g = \{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta\}^{1/2} \quad (D-8)$$

将(D-7)式代入(D-5)式第一项即得

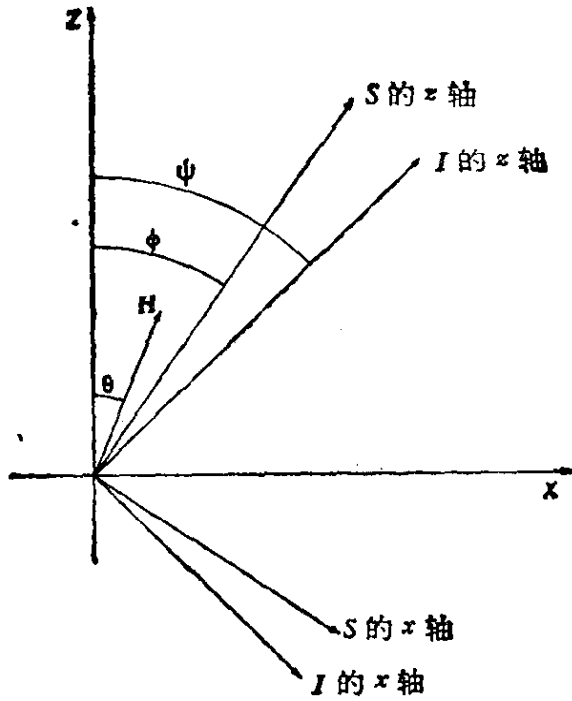


图 D-1 电子自旋和核自旋的量子化坐标轴

$$\begin{aligned} & \beta H(g_{\parallel} \cos \theta \cos \phi + g_{\perp} \sin \theta \sin \phi) S_z \\ & = \beta H \left(\frac{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}{g} \right) S_z = \beta H g S_z \end{aligned} \quad (D-9)$$

这就是说,只要 ϕ 角满足(D-7)式,电子的塞曼项即为

$$\mathcal{H} = g\beta H S_z \quad (D-9)$$

关于超精细项的大小次序应为

$$S_z I_x > S_x I_z > S_y I_z \text{ 和 } S_y I_x \quad (D-10)$$

所以我们应选择 ψ 使其最大非对角项 $S_x I_x$ 为零,即令

$$B \sin \phi \cos \psi - A \cos \phi \sin \psi = 0 \quad (D-11)$$

因

$$\cos^2 \psi + \sin^2 \psi = 1 \quad (D-12)$$

解(D-11)和(D-12)两式,即得

$$\left. \begin{aligned} \sin \psi &= \frac{B \sin \phi}{\sqrt{A^2 \cos^2 \phi + B^2 \sin^2 \phi}} = \frac{B g_{\perp} \sin \theta}{\sqrt{A^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + B^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}} \\ &\equiv \frac{B g_{\perp} \sin \theta}{gK} \\ \cos \psi &= \frac{A \cos \phi}{\sqrt{A^2 \cos^2 \phi + B^2 \sin^2 \phi}} = \frac{A g_{\parallel} \cos \theta}{\sqrt{A^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + B^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}} \\ &\equiv \frac{A g_{\parallel} \cos \theta}{gK} \end{aligned} \right\} (D-13)$$

将(D-13)式代入 $S_z I_z$ 项的系数, 即为

$$A \cos \phi \cos \psi + B \sin \phi \sin \psi \equiv K \quad (\text{D-14})$$

因此(D-5)式的超精细对角项为

$$\hat{\mathcal{H}} = K S_z I_z \quad (\text{D-15})$$

把(D-7)和(D-13)式再代入 $S_x I_x, S_y I_y$ 的系数后, 则为

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & g\beta H S_z + K S_z I_z - G_I I_z + (g_{\perp} g_{\parallel} \sin 2\theta / 2g^2 K) (B^2 - A^2) S_x I_x \\ & + (AB/K) S_x I_x + B S_y I_y \end{aligned} \quad (\text{D-16})$$

式中

$$G_I \equiv (g_n \beta_n H / gK) (A g_{\parallel} \cos^2 \theta + B g_{\perp} \sin^2 \theta) \quad (\text{D-17})$$

现在(D-5)式可以写成是

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 \quad (\text{D-18})$$

式中

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = g\beta H S_z \quad (\text{D-16a})$$

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = K S_z I_z - G_I I_z \quad (\text{D-16b})$$

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = (g_{\perp} g_{\parallel} \sin 2\theta / 2g^2 K) (B^2 - A^2) S_x I_x + (AB/K) S_x I_x + B S_y I_y \quad (\text{D-16c})$$

现在可以应用微扰理论, 因为 ϕ 和 ψ 恰当选择后, 已经没有大的非对角线矩阵元了. 由于零级波函数是 $|M_S, M_I\rangle$, 所以一级微扰结果为

$$\langle M_S, M_I | \hat{\mathcal{H}} | M_S, M_I \rangle = g\beta H M_S + K M_S M_I - G_I M_I \quad (\text{D-19})$$

现在我们计算二级微扰项, 为书写方便起见, 令

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_2 = & P S_x I_x + Q S_y I_y + R S_z I_z \\ = & (P/2) (S_+ I_x + S_- I_x) + \left(\frac{R-Q}{4} \right) (S_+ I_+ + S_- I_-) \\ & + \left(\frac{R+Q}{4} \right) (S_+ I_- + S_- I_+) \end{aligned} \quad (\text{D-20})$$

现分别逐项计算之.

按照微扰理论

$$E^{(2)}\left(+\frac{1}{2}, M_I\right) = \sum_n' \frac{\left\langle \frac{1}{2}, M_I \left| \hat{\mathcal{H}} \right| M'_n, M_I \right\rangle \left\langle M'_n, M_I \left| \hat{\mathcal{H}} \right| \frac{1}{2}, M_I \right\rangle}{E\left(\frac{1}{2}, M_I\right) - E(M'_n, M_I)} \quad (\text{D-21})$$

其第一项为

$$\begin{aligned} & \left(\frac{P}{2}\right)^2 \frac{\left\langle \frac{1}{2}, M_I \left| S_+ I_+ \right| -\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \left\langle -\frac{1}{2}, M_I \left| S_- I_- \right| \frac{1}{2}, M_I \right\rangle}{E\left(\frac{1}{2}, M_I\right) - E\left(-\frac{1}{2}, M_I\right)} \\ & = \left(\frac{P}{2}\right)^2 \frac{M_I^2}{g\beta H} = \left(\frac{g_1 g_1 \sin 2\theta}{2g^2 K}\right)^2 \frac{(B^2 - A^2)^2}{4g\beta H} M_I^2 \end{aligned} \quad (D-22)$$

其第二项为

$$\begin{aligned} & \left(\frac{R-Q}{4}\right)^2 \frac{\left\langle \frac{1}{2}, M_I \left| S_+ I_+ \right| -\frac{1}{2}, M_I - 1 \right\rangle \left\langle -\frac{1}{2}, M_I - 1 \left| S_- I_- \right| \frac{1}{2}, M_I \right\rangle}{E\left(\frac{1}{2}, M_I\right) - E\left(-\frac{1}{2}, M_I - 1\right)} \\ & \cong \left(\frac{R-Q}{4}\right)^2 \frac{(I + M_I)(I - M_I + 1)}{g\beta H} \end{aligned} \quad (D-23)$$

其第三项为

$$\begin{aligned} & \left(\frac{R+Q}{4}\right)^2 \frac{\left\langle \frac{1}{2}, M_I \left| S_+ I_- \right| -\frac{1}{2}, M_I + 1 \right\rangle \left\langle -\frac{1}{2}, M_I + 1 \left| S_- I_+ \right| \frac{1}{2}, M_I \right\rangle}{E\left(\frac{1}{2}, M_I\right) - E\left(-\frac{1}{2}, M_I + 1\right)} \\ & = \left(\frac{R+Q}{4}\right)^2 \frac{(I - M_I)(I + M_I + 1)}{g\beta H} \end{aligned} \quad (D-24)$$

合并第二项和第三项, 即得

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{(R-Q)^2 + (R+Q)^2}{16} \right\} \left\{ \frac{I(I+1) - M_I^2}{g\beta H} \right\} \\ & + \left\{ \frac{(R-Q)^2 - (R+Q)^2}{16} \right\} \left\{ \frac{M_I}{g\beta H} \right\} \\ & = \frac{B^2(A+K^2)}{8K^2 g\beta H} [I(I+1) - M_I^2] - \frac{AB^2}{4Kg\beta H} M_I \end{aligned} \quad (D-25)$$

因此

$$\begin{aligned} E\left(\frac{1}{2}, M_I\right) & = \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} KM_I - G_I M_I - \frac{AB^2}{4Kg\beta H} M_I \\ & + \frac{B^2(A^2 + K^2)}{8K^2 g\beta H} [I(I+1) - M_I^2] \\ & + \frac{(A^2 - B^2)^2}{4g\beta H} \left[\frac{g_1 g_1 \sin 2\theta}{2g^2 K} \right]^2 M_I^2 \end{aligned} \quad (D-26)$$

同理可得

$$\begin{aligned} E\left(-\frac{1}{2}, M_I\right) & = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} KM_I - G_I M_I - \frac{AB^2}{4g\beta HK} M_I \\ & - \frac{B^2(A^2 + K^2)}{8g\beta HK^2} [I(I+1) - M_I^2] \\ & - \frac{(A^2 - B^2)^2}{4g\beta H} \left[\frac{g_1 g_1 \sin 2\theta}{2g^2 K} \right]^2 M_I^2 \end{aligned} \quad (D-27)$$

对于 ESR 跃迁, 选律是 $\Delta M_S = 1$, $\Delta M_I = 0$, 因此

$$h\nu = g\beta H + KM_I + \frac{B^2(A^2 + K^2)}{4g\beta HK^2} [I(I+1) - M_I^2] + \frac{(A^2 - B^2)^2}{2g\beta H} \left[\frac{g_{\parallel}g_{\perp} \sin 2\theta}{2g^2K} \right]^2 M_I^2 \quad (\text{D-28})$$

这里有两个特例值得注意: (1) 当 $\theta = 0^\circ$, $g = g_{\parallel}$, $K = A$, 则

$$h\nu = g_{\parallel}\beta H + AM_I + \frac{B^2}{2g_{\parallel}\beta H} [I(I+1) - M_I^2] \quad (\text{D-29})$$

(2) 当 $\theta = 90^\circ$, $g = g_{\perp}$, $K = B$, 则

$$h\nu = g_{\perp}\beta H + BM_I + \frac{(A^2 + B^2)}{4g_{\perp}\beta H} [I(I+1) - M_I^2] \quad (\text{D-30})$$

因此当 $\theta = 0^\circ$

$$h\nu(M_I) - h\nu(-M_I) = 2AM_I \quad (\text{D-31})$$

而当 $\theta = 90^\circ$

$$h\nu(M_I) - h\nu(-M_I) = 2BM_I \quad (\text{D-32})$$

所以立刻可以从这两个取向的谱中得到 A 和 B 值。

E. 实验方法

关于 ESR 的实验方法以及怎样才能使 ESR 仪处在最佳的操作状态, 这需要看这方面的专著^[229-231]。这里只能简略说一些实验方法, 当然是极不详尽的。

1. 灵敏度

作为一个成功的 ESR 实验, 我们总希望仪器具有最佳的信噪比, 而要做到这一点首先就必须熟悉影响噪声电平和信号电平的各种因素。理论可证明, 在 ESR 腔中, 如果信噪比等于 1, 最少可检察的顺磁中心数 $N_{\text{最小}}$ 有下一关系式:

$$N_{\text{最小}} = \frac{3V_0 k T_s \Gamma}{2\pi g^2 \beta^2 S(S+1) H_r Q'_u} \left(\frac{F k T_d b}{P_0} \right)^{1/2} \quad (\text{E-1})$$

式中

V_0 = 谐振腔的体积 (假设腔是 TE_{102} 场型)

k = Boltzmann 常数

T_s = 样品温度

Γ = 吸收线的半-半-宽度 (单位高斯)

H_r = 吸收线中心处的磁场

Q_u = 谐振腔的无负载的有效 Q 因子

T_d = 检波器温度

b = 整个检波和放大系统的带宽(单位秒⁻¹)

P_0 = 入射到腔上的微波功率(尔格·秒⁻¹)

F = 除了检波器热噪声外, 由其它噪声源引起的噪声指数 (>1), 理想波谱仪 $F=1$.

此式的推导可看 Poole 一书. 在推导此式时, 假定吸收线型是 Lorentz 线型, 可以应用居里定律, 并且没有发生微波饱和.

根据下列典型的数值, 可以估计一下 $N_{\text{最小}}$. 其结果为 $N_{\text{最小}} \approx 10^{11}$, 所以对于标准样品、顺磁中心的最少可检测浓度约为 $\approx 10^{-9}$ 克分子. 估计所用的典型参数为

$$\begin{array}{ll} Q_u = 5000 & S = \frac{1}{2} \\ T_s = T_d = 300\text{K} & V_c = 11 \text{ 厘米}^3 \text{ (对于 X 波段的 TE}_{102} \text{ 腔)} \\ H_r = 3400 \text{ 高斯} & F = 100 \\ \Gamma = 1 \text{ 高斯} & b = 1 \text{ 秒}^{-1} \\ g = 2.00 & P_0 = 10^6 \text{ 尔格秒}^{-1} \approx 100 \text{ 毫瓦} \end{array}$$

有的商品仪器就标有 $N_{\text{最小}}$ 数字, 但应当注意它是在什么实验条件下测定的, 特别是有的样品很易饱和, 所以 P_0 不可能超过 1 毫瓦, 在这种情况下, $N_{\text{最小}}$ 就应比估计的数字大 10 倍.

当 ESR 谱中含有超精细线时, 超精细线的强度只是总强度的一部分, 所以超精细分裂对 $N_{\text{最小}}$ 要增加一个因子

$$R = \frac{\sum_j D_j}{D_k} \quad (\text{E-2})$$

式中 D_k 是最强线的简并度, $\sum_j D_j$ 是谱中所有线简并度的总和. 例如对苯半醌负离子 $R_1 = 2.67$, 萘负离子基 $R_2 = 7.11$, 因为

$$R_1 = \frac{1+4+6+4+1}{6} = \frac{16}{6} = 2.67 \quad R_2 = \frac{256}{36} = 7.11$$

2. 影响灵敏度和分辨率的因素

上节只是单纯的考虑了灵敏度, 但如果波谱具有丰富的超精细结构, 则往往需要求得最佳的分辨率, 然而, 增加分辨率往往导致灵敏度的降低, 有时

为了得到所需的分辨率不得不牺牲一些灵敏度,影响灵敏度和分辨率的因素共有六个,今分述如下:

(1) 调制幅度

现在多数的仪器都是采用高频小调场的方式,因为小幅度场调制技术可以大大改进灵敏度,但是调制幅度过大会引起谱线畸变,过高的调制频率也会导致谱线畸变.一般情况下,调制幅度 H_m 只能是峰-对-峰微分线宽 ΔH_{pp} 的一小部分.

关于应当怎样选择 H_m , 这要看需要,如果分辨率和真实线型是我们的主要目的, H_m 必须很小,一般 $H_m \leq 0.2\Delta H_{pp}$, 但如果灵敏度是主要目的,为了求得高的灵敏度,即使谱线畸变也可以容忍,那就应当增加 H_m 直到能得到最大微分线幅 A_{pp} . 对 Lorentz 线来说, $H_m \approx 3.5\Delta H_{pp}$. 对 Gauss 线来说, $H_m \approx 1.8\Delta H_{pp}$. 在这些数值时,谱线已严重增宽(对于 Lorentz 线约增加 3 倍,对 Gauss 线约增宽 1.6 倍)如果灵敏度和分辨率两方面都要兼顾一下,那末一个合理的选择是采用上述数值的 $1/4 \sim 1/5$. 这样谱线不致严重增宽而影响分辨率,灵敏度也较高.对于很狭的线如 $\Delta H_{pp} < 0.1$ 高斯,要使谱线不畸变, H_m 只能保持在很小数值.表 E-1 列出了一次微分线和调制幅度的

表 E-1 一次微分吸收线参数和相对调制幅度的函数关系

Lorentz 线型			Gauss 线型		
$\frac{H_m}{\Delta H_{pp}}$	$\frac{\Delta H_{pp}(\text{观察})}{\Delta H_{pp}(H_m \rightarrow 0)}$	A_{pp} (归一化)	$\frac{H_m}{\Delta H_{pp}}$	$\frac{\Delta H_{pp}(\text{观察})}{\Delta H_{pp}(H_m \rightarrow 0)}$	A_{pp} (归一化)
0.000	1.000	0.000	0.000	1.000	0.000
0.173	1.006	0.130	0.141	1.001	0.148
0.346	1.029	0.248	0.282	1.007	0.291
0.694	1.114	0.478	0.564	1.039	0.551
1.388	1.432	0.784	1.128	1.178	0.887
2.08	1.903	0.930	1.692	1.454	0.993
2.78	2.387	0.987	1.848	1.560	1.000
3.46	3.000	1.000	1.974	1.645	0.995
4.16	3.564	0.992	2.26	1.862	0.983
4.86	4.221	0.974	2.82	2.343	0.943
5.56	4.884	0.952	3.38	2.856	0.898
6.24	5.537	0.929	3.94	3.384	0.857
6.94	6.288	0.905	4.52	3.922	0.819
10.40	9.55	0.800	5.08	4.465	0.785
13.84	13.0	0.721	5.64	5.013	0.755
17.34	16.4	0.659	8.46	7.786	0.639
27.72	26.5	0.541	11.28	10.6	0.564
34.64	33.7	0.488	14.10	13.5	0.497
69.4	68.2	0.353	∞	∞	0.000
∞	∞	0.000			

关系. 表中 H_m 是调制幅度, ΔH_{pp} 是峰-对-峰微分线宽度, $\Delta H_{pp}(H_m \rightarrow 0)$ 是 H_m 趋于零时的 ΔH_{pp} 极限值, $\Delta H_{pp}(\text{观察})$ 是观测到的 ΔH_{pp} 值, A_{pp} 是归一化的峰-对-峰微分线幅度. 图 E-1 和图 E-2 是将表 E-1 中的结果再用图形表示出来. 从图 E-1 可知, 随着 H_m 的增加 A_{pp} 迅速增加, 最后到达一极大值而随之缓慢下降. 从图 E-2 可知, 随着 H_m 的增加 ΔH_{pp} 也增加, H_m 大时谱线严重畸变. 图 E-3 表示非常狭谱线的线型随 H_m 增大的情形, H_m 增大谱线严重畸变. 但当 $H_m \gg \Delta H_{pp}$ 时, 则 H_m 可以直接从峰-对-峰间隔中测定出来[见图 E-3(j)].

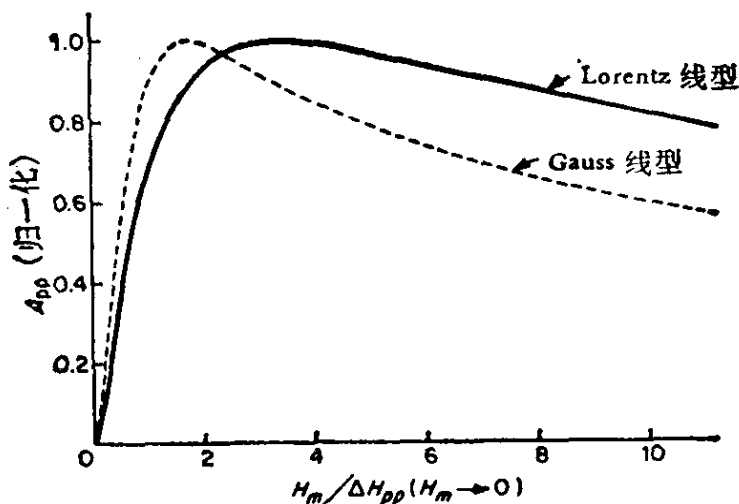


图 E-1 归一化的一次微分线峰-对-峰幅度 (A_{pp}) 和调制幅度 (H_m) 的函数关系 [$\Delta H_{pp}(H_m \rightarrow 0)$ 是 H_m 趋近于零时的 ΔH_{pp} 值]

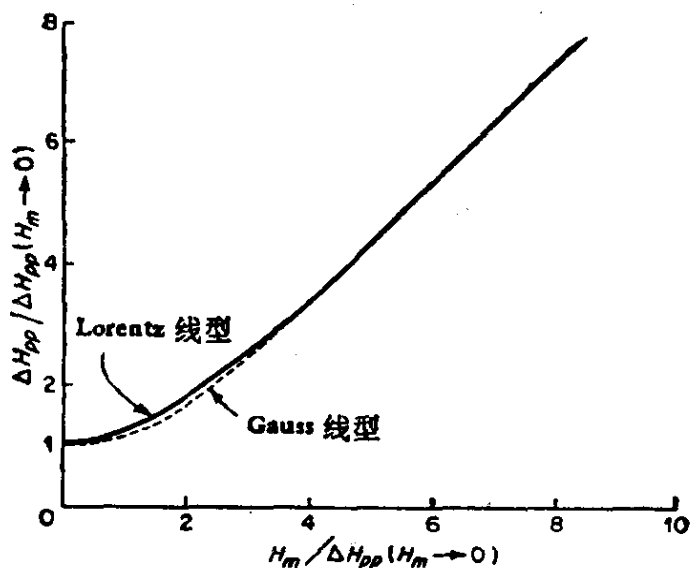


图 E-2 相对一次微分线宽 [$\Delta H_{pp} / \Delta H_{pp}(H_m \rightarrow 0)$] 和相对调制幅度 [$H_m / \Delta H_{pp}(H_m \rightarrow 0)$] 的函数关系

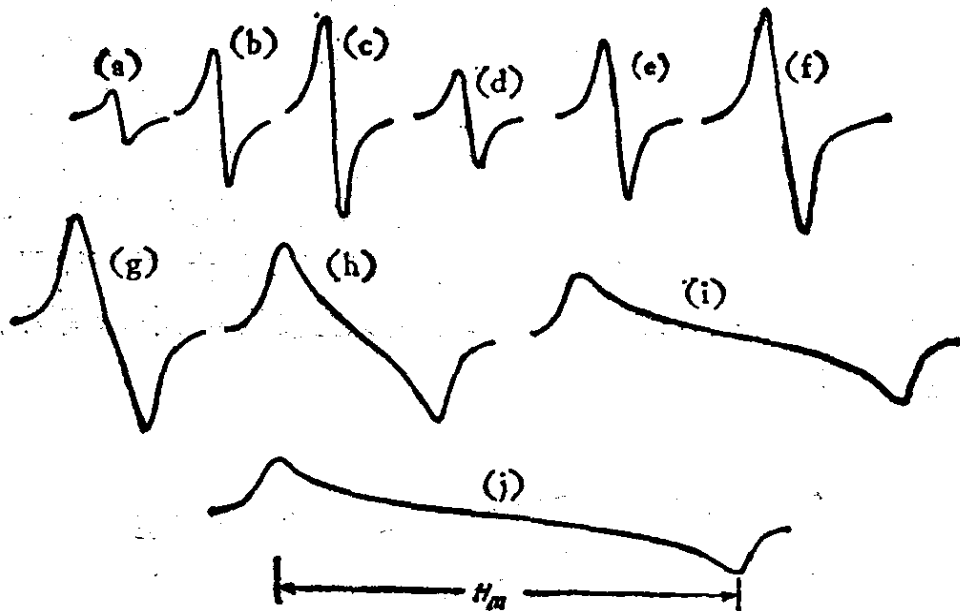


图 E-3 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液的质子宽线 NMR 信号和调制幅度 H_m 的函数关系 ($\Delta H_{pp} = 0.19\text{G}$) 每张图的场扫描是相同的 $H_m/\Delta H_{pp} (H_m \rightarrow 0)$ 值如下:

(a) 0.150, (b) 0.398, (c) 0.552, (d) 0.552, (e) 1.052, (f) 2.28, (g) 4.94, (h) 10.14, (i) 20.6, (j) 28.8.

(a) 到 (c) 增益是 (d) 到 (j) 增益的两倍

(2) 调制频率

如果调制频率接近于线宽大小时, 即若 $\omega_m = \frac{g\beta}{h} \Delta H_{pp}$, 观察到的谱线也将严重畸变. 因为晶体检波器是一个非线性元件, 它的输出含有微波频率和调制频率的和数和差数, 其结果就会产生边带共振线, 间距为 ω_m/γ_e . 图 E-4 表示 CaO 中 F 中心的调制边带情形. 对于 100 千赫调制频率, $\omega_m/\gamma_e = 36$ 毫高斯, 由于 F 中心的线宽很狭 (小于 20 毫高斯), 所以调制边带表现得十分清楚, 从图 E-4 中 (d) 可以看出, 这两条第一调制边带间距正好为 36 毫高斯. 调制增宽现象是高频小调场波仪的一个缺点, 因此要研究超精细线非常丰富的自由基谱, 必须把调制频率减小, 或用超外差式波谱仪.

(3) 微波功率电平

当功率电平超过 10^{-4} 瓦时, 从反射式腔 ESR 谱仪的晶体检波器输出的输出信号电压将正比于 $P_0^{1/2}$, 即它正比于入射到样品腔上功率的平方. 这是假定微波功率很低, 没有发生饱和的情形.

对于均匀增宽线, 线型通常是 Lorentz 型, 如果包括微波磁场 H_1 的饱和和效应, 则吸收线型函数和一次微分函数为

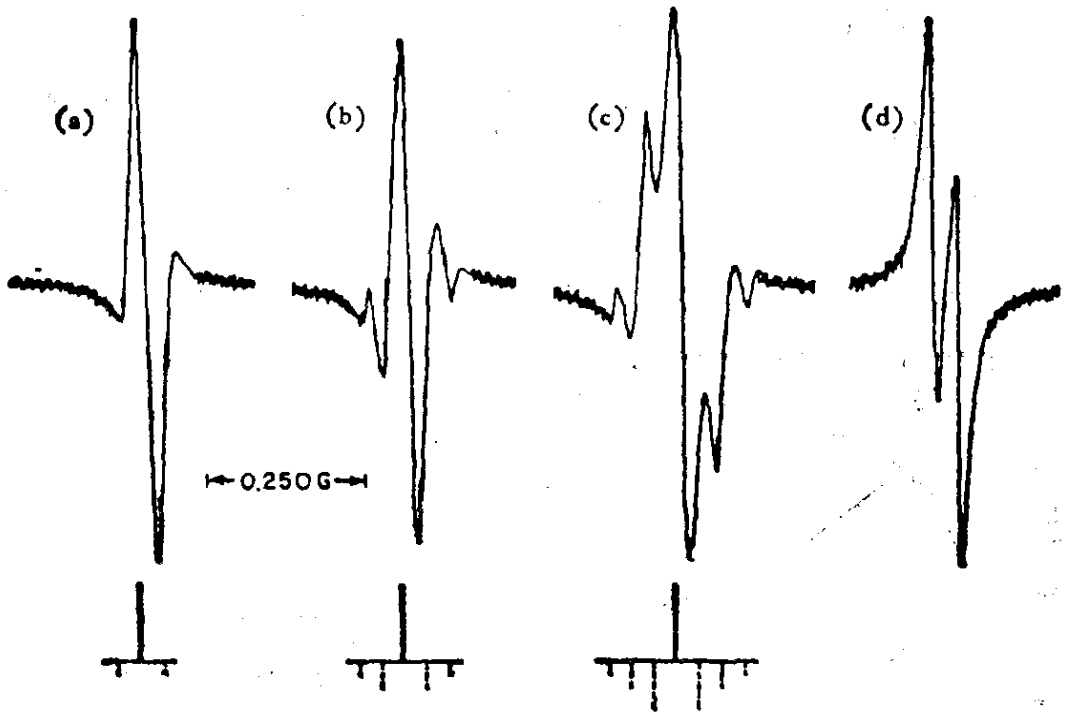


图 E-4 CaO 中 F 中心 ESR 谱上的调制边带(此谱线宽小于 20 毫高斯)

(a) 调制幅度 4 毫高斯 (b) 20 毫高斯 (c) 50 毫高斯
 (d) 调整了一下相位, 所以中央线看不到了, 这两条线是第一调制边带, 调制边带的相位和中央线的相位正好是相反的, 其位置示于虚线中, 对于 100 千赫的调制频率边带

间隔为 $\frac{\omega_m}{\gamma_e} = 36$ 毫高斯

$$Y = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{H_1 T_2}{[1 + (H - H_r)^2 \gamma^2 T_2^2 + H_1^2 \gamma^2 T_1 T_2]} \quad (\text{E-3})$$

$$Y' = -\frac{2}{\pi} \cdot \frac{H_1 T_2^2 \gamma^2 (H - H_r)}{[1 + (H - H_r)^2 \gamma^2 T_2^2 + H_1^2 \gamma^2 T_1 T_2]^2} \quad (\text{E-4})$$

如果 $H_1^2 \gamma^2 T_1 T_2 \ll 1$, 饱和项可以忽略, Y 和 Y' 都正比于 H_1 (或 $P_0^{1/2}$), 当 $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ 吸收线强烈地被饱和, Y' 也将随着微波功率的增加而减少。

容易证明, 当自旋晶格弛豫时间 T_1 满足

$$T_1 = \frac{1}{2H_1^2 \gamma^2 T_2} \quad (\text{E-5})$$

时, 归一化微分线幅度 A_{pp} 具有极大值, 对于微分线峰-对-峰宽度, 它有下列关系式:

$$(\Delta H_{pp})^2 = \frac{4}{3\gamma^2 T_2^2} + \frac{4H_1^2 T_1}{3T_2} \quad (\text{E-6})$$

即随着 H_1 (或 $P_0^{1/2}$) 的增大而增大。

值得注意, 当微分线幅度到达最大值时, 线宽不过比未饱和时的线宽增

加了 1.2 倍,所以在最大微分线幅度时,微波饱和引起的线宽增加并不严重,它不象调制幅度过大时会导致谱线的严重增宽,所以在实际操作时,我们总把微波功率电平调到能得到最大微分线幅度的程度.如果分辨率是主要考虑的因素,则在调到最大微分线幅以后,再把 P_0 减少到此值的 75% 左右以避免由饱和引起的谱线增宽.

对于非均匀增宽线,通常是 Gauss 线型,理论上微分线幅度随着微波功率电平的增加而单调地增加(图 E-5(a)中虚线所示).

实际上,即使是非均匀增宽线,随着微波功率电平的增加,微分线幅度也会有一极大值,某些波谱仪可以观察 ESR 的色散信号,这是射频磁化率的实数部分(即 χ'),这种色散信号不象吸收信号那样容易被饱和,所以对于容易被饱和的 ESR 信号,最好观察它的色散信号,特别是在液氮温度下工作的样品,由于自旋晶格弛豫时间 T_1 很长,非常容易饱和,此时最好观察色散信号.

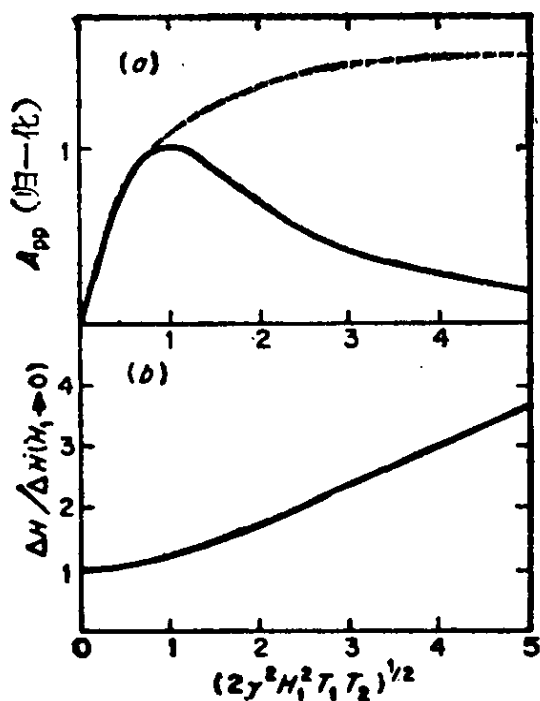


图 E-5 (a) 对于均匀增宽的 ESR 线归一化微分线幅度和 H_1 (正比于 $P_0^{1/2}$) 的函数关系(虚线是非均匀增宽线)
(b) 归一化峰-对-峰线宽和 H_1 的函数关系(均匀增宽线)

顺磁中心的浓度,而峰-对-峰微分线幅度反比于线宽的平方,所以如果调制幅度固定不变,而且线宽主要由自旋交换作用决定.当浓度减少时,微分线幅度确实会增加,当然,它会有一个最大值,进一步减少浓度,整个信号强度就要减弱,微分线幅度当然亦必减弱,对于溶液自由基的 ESR 谱,线宽为 ~ 50 毫高斯是常见的、要避免自旋-自旋交换引起的增宽作用,浓度必须低于 10^{-4} 克分子浓度.

对于溶液中的自由基,样品管中常有浓度梯度存在,这时可以采用把样品管拉上或拉下的方法来凑合腔中心的样品浓度直到满足我们的需要为止.

(4) 顺磁中心的浓度

我们知道,当样品较浓时,分子间的电子自旋-自旋交换作用对 $1/T_2$ 有贡献.在通常浓度中,这种交换作用对线宽的贡献直接正比于

如果自由基和逆磁分子间存在着电子转移, 它也对线宽有贡献. 要减少这种增宽, 可以减少所有顺磁物的总浓度.

在固体中, 主要增宽因素是邻近电子自旋间的偶极-偶极相互作用, 要减少这种增宽只能将顺磁中心稀释到合适的逆磁基质中做成共晶. 由于固体样品的极限线宽通常总 ≥ 1 高斯, 所以如果不存在顺磁离子有形成离子对或离子聚集态的倾向时, 采用 10^{-2} 或 10^{-3} 克分子的浓度是可以允许的.

(5) 温度

即使是样品温度对线宽没有影响, 为了得到最大灵敏度, 最好也在低温下工作, 因为按照居里定律, 信号幅度反比于绝对温度, 而且在许多情况下, 温度对于线宽也是有影响的. 对于每一体系往往有一最佳温度, 在这个温度时线宽最小, 这个最佳温度通常低于室温, 所以减少样品温度往往能改善实验波谱.

在过渡金属离子中, T_1 很短, 线宽就是被 T_1 决定的, 这时减低温度对 ESR 谱有强烈的影响, 原因是 T_1 和样品温度有强烈的依赖关系. 在某些情

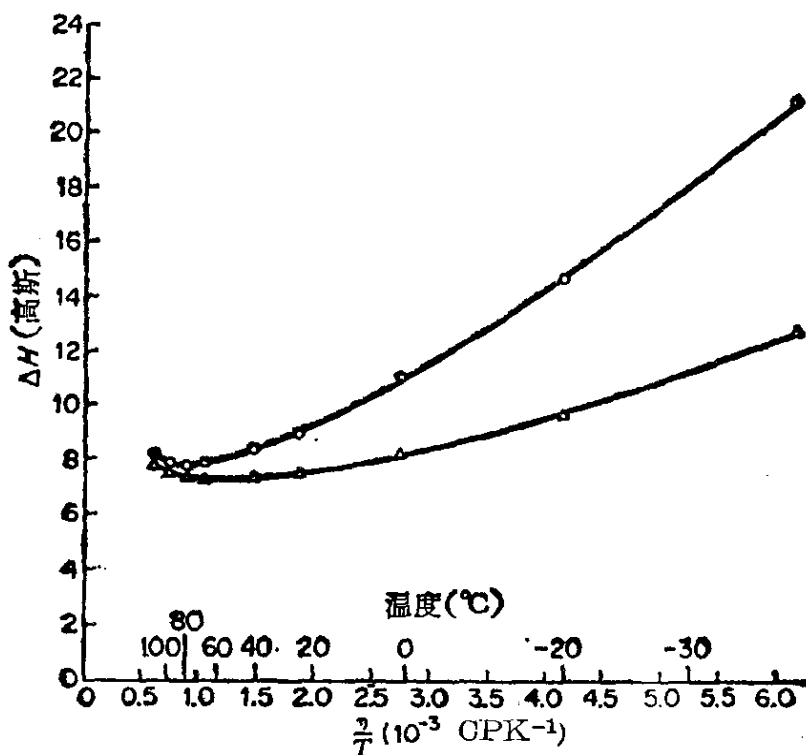


图 E-6 乙酰基丙酮钒的甲苯溶液的 ESR 谱

线宽: (O) 表示 $M_I = -\frac{7}{2}$ 线的峰-对-峰线宽

(Δ) 表示 $M_I = -\frac{1}{2}$ 线的峰-对-峰线宽

浓度为 5×10^{-4} 克分子, 这种增宽是自旋-旋转相互作用的弛豫机理引起的^[232]

况中, T_1 正比于样品温度的负七次方, 有时 T_1 随着温度的降低而指数地增加. 为了得到足够狭的谱线, 对于某些样品必须工作在液氮温度 (4K 或更低), 特别是许多稀土离子或铜系离子尤其是这样.

(6) 腔的 Q 因子

Q 因子的定义是

$$Q = \frac{2\pi(\text{储存在腔中的最大微波能量})}{\text{每周所消耗的能量}} \quad (\text{E-7})$$

如果只考虑到腔内壁的电阻损耗, 这个 Q 因子称为“无负载时的 Q 因子”记作 Q_u . 但是谐振腔必须和波导相连接, 连接处必须有耦合孔, 这就有额外的损耗, 因而进一步降低了 Q 值, 这个耦合损耗可表示如下:

$$\frac{1}{Q_r} = \frac{\text{每周通过耦合孔的能量损耗}}{2\pi(\text{储存能量})} \quad (\text{E-8})$$

比值 $\beta = Q_u/Q_r$ 称为耦合参数.

对于最佳的耦合(即有最大功率传输到腔中), $\beta = 1$. 所以, 总的或有负载时的品质因子 Q_L 的定义应为

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_u} \quad (\text{E-9})$$

所以, 当 $\beta = 1$ 时,

$$Q_L = \frac{1}{2} Q_u$$

如果在腔中装有某些材料, 它们的介电常数的虚数部分不等于零, 这就会进一步引起额外损耗, 为了定量的表示这种损耗, 可定义一个介电 Q 因子

$$Q_e = \frac{2\pi(\text{储存在腔中的最大微波功率})}{\text{每周由于介电损耗引起的能量损失}} \quad (\text{E-10})$$

这样, 就应定义一种品质因子 Q'_u

$$\frac{1}{Q'_u} = \frac{1}{Q_e} + \frac{1}{Q_u} \quad (\text{E-11})$$

Q'_u 是我们用在计算灵敏度时所用的品质因子. 多数的介电损耗通常发生在样品或样品管中, 所以十分重要的一点是要把样品管放在腔中微波电场最弱的地方. 特别是如水溶液样品等, 它们全引起很大的介电损耗, 位置尤其显得重要. 通常要采用扁平的高纯度石英样品管, 它可以精确地放在沿着电场 E 的节面方向, 使介电损耗减少到最低限度. 可以证明, 当 $Q_u = Q_e$ 时, 它具有最佳的灵敏度, 即 Q_L 减少到没有介电损耗时的 Q_L 值的一半.

对于水溶液样品, 这要求样品管中石英片的间距为 ~ 0.3 毫米 (对于 X 波段 ESR 仪). 在更高的频率时, 水的介电损耗更为严重. 对于 $\epsilon < 10$ 的有

机溶剂,采用内径约为 3 毫米的圆柱形样品管是允许的。

由于多数玻璃和石英材料会有强的 ESR 信号,它们不适宜作样品管材料,高纯度的熔融石英可以克服这个困难。这个材料还有一个优点,因它具有很低的介电损耗,所以它是做插入式杜瓦瓶的理想材料。不过应当知道,在紫外线, X 或 γ 线辐照下,多数的材料包括高纯度的熔融石英在内都会产生辐照缺陷而显示出 ESR 信号。

用 TE_{011} 场型的圆柱型谐振腔通常比 TE_{102} 场型的长方形腔具有更大的 Q 值。因此,如果样品具有很低的介电损耗,采用 TE_{011} 场型的圆柱型腔就更为有利。

(7) 微波频率

在多数 ESR 工作中,微波频率是个可变参数,不过它的变化很小,主要原因是,对多数波谱仪来说,频率变化范围不允许超过速调管中心频率的 $\pm 10\%$ 。但是有许多情况,增加微波频率可以大大增加灵敏度。这有下列几种情况。

(a) 如果填充因子、微波功率、介电损耗等因子保持不变。

当微波频率增加时,腔的体积必须减小。如果填充因子不变,并且样品具有低的介电损耗,则灵敏度随 $\nu_0^{3/2}$ 而增加,其中 ν_0 是微波频率,如果介电损耗较大,则这个因子就小些,甚至还可能出现负指数。由于在一个小体积内操作样品是困难的,所以在这种情况中提高微波频率没有什么好处。

(b) 如果样品大小,微波功率不变,并且微波损耗很小。

例如象单晶样品,样品大小是固定的,那么增加微波频率往往会大大改善灵敏度,在这情况下灵敏度的提高为 $\nu_0^{3/2}$,这是因为对于固定的样品体积,填充因子随 ν_0^3 而增加。如果所有其它因子都相等,那么从 X 波段变到 Q 波段会使灵敏度提高 500 倍!

(c) 水溶液样品

不幸的是,水的介电损耗随频率而增加,所以从 X 波段增到 Q 波段,虽则灵敏度增加了,但 Q 因子大大降低,它完全抵消了灵敏度的增加,甚至比 X 波段更糟糕,所以对水溶液样品,几乎都是在 X 波段或更低微波频率中进行的。

(8) 信号平均

如果样品的信噪比很低,可以用信号平均方法来改善信噪比。这有两种方法,第一种方法是在相敏检波器输出端加一个 RC 滤波器,如果 R 单位是兆欧, C 的单位是微法, RC 的单位是秒,这种 RC 滤波器能压低频率大于

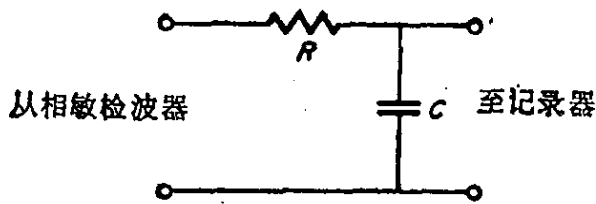


图 E-7 RC 滤波器

$\sim (RC)^{-1}$ 的噪声分量, 但是采用这种滤波器必须放慢扫描速率. 如果 τ 代表扫过微分线峰-峰间距离所需的时间, 则 τ 应当大于 $(10RC)$, 扫描时间小于这个数值会导致谱线的畸变. 如果灵敏度是主要因素, 则 $\tau \sim RC$ 给出最佳的灵敏度. 所以一般仪器 RC 滤波器有许多挡数 (例如从 10^{-3} —100 秒) 视需要而定, 采用这种滤波器, 信噪比可提高 \sqrt{RC} 倍. 这是因为谱仪的有效通频带宽度通常受输出滤波器的时间常数所控制, 即 $b = (RC)^{-1}$.

用提高 RC 的方法来提高信噪比在实用上有两个不可克服的困难. 第一是当顺磁物是短寿命的, 这就不行. 因为不能用慢扫描. 第二是仪器总有许多不稳定因素, 不允许进行长时间扫描. 例如基线漂移, 速调管频率和输出功率的漂移, 磁场漂移等总是存在的, 所以只有当电子计算机出现后才从根本上解决提高信噪比的问题.

图 E-8 是用电子计算机提高信噪比的示意图 (简称 CAT 技术). 图中可以看出其信号湮没在噪声中, 现在方法是进行连续重复扫描, 并把每次扫描

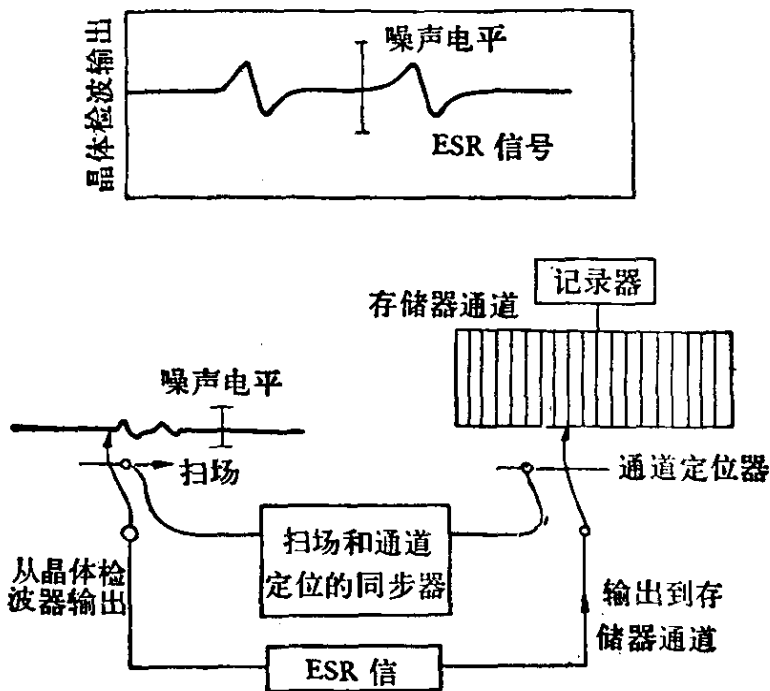


图 E-8 用电子计算机方法提高信噪比的原理示意图^[233]

得到信号存储在多通道储存器中，即把扫场分成许多等距区间，每一区间正好一一对应于储存器的一个通道，用同步器将每一区间得到的信号和噪声放在一个指定的通道中（典型的储存器通道有 $2^{11}=2048$ 或 $2^{12}=4096$ 个）通道当然愈多愈好，这样磁场区间的分割就愈细，储存器就把每次扫描结果累加起来。对于信号，累加结果就增加 n 倍，而噪声是无规的，理论证明它只增加 \sqrt{n} 倍，因此信噪比就会增加 $n/\sqrt{n}=\sqrt{n}$ 倍。

图 E-9 是个实例，从图可以明显地看出信号累加的效果。

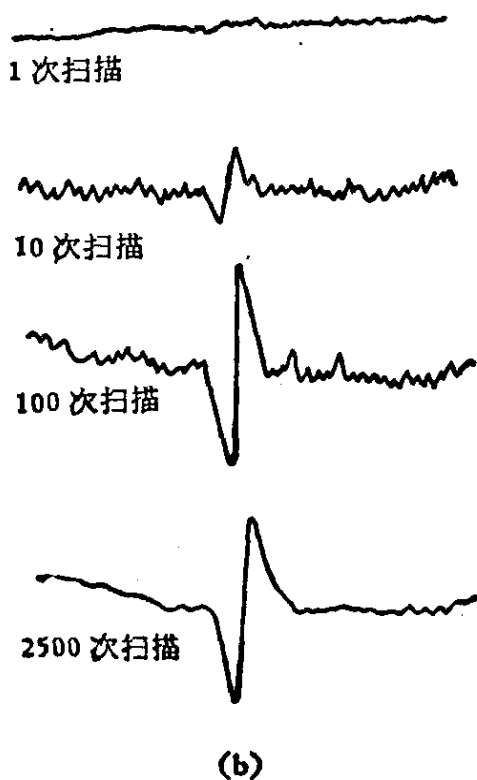
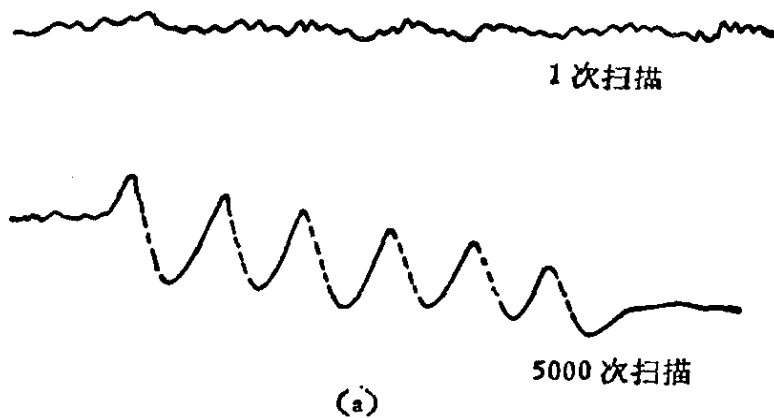


图 E-9 计算机累加的 ESR 信号^[233]

(a) Mn^{2+} 在水中的很稀溶液

(b) 有机自由基的信号

CAT 技术另一重要应用是记录快速变化的 ESR 波谱,这在以前是根本办不到的,因为信号快速变化就要求快速记录,由于变化非常快一般是无法记录的,退一步讲即使能记录,它也有一个基本矛盾,因为要灵敏度高,带宽就要狭时间常数要长,而要快速记录带宽就要宽,时间常数要短,灵敏度就愈低。

图 E-10 表示了利用 CAT 技术记录快速变化 ESR 信号的方法,图中纵坐标代表 ESR 线中心强度,横坐标代表时间,信号曲线代表中心强度的增长和衰减情况,实验时必须把磁场和微波频率按 $h\nu = g\beta H$ 条件固定在吸收线中心位置上,然后研究中心强度随时间的变化规律,原则上虽可用示波器或高频记录器来画这条曲线,但必须用宽带放大器,噪声很大信号常湮没在噪声中,现在有了 CAT 技术就易解决此问题,不同的是现在不是把扫场范围分成许多小区间,而是把变化时间分成许多“时间小区间”,再用同步器将这

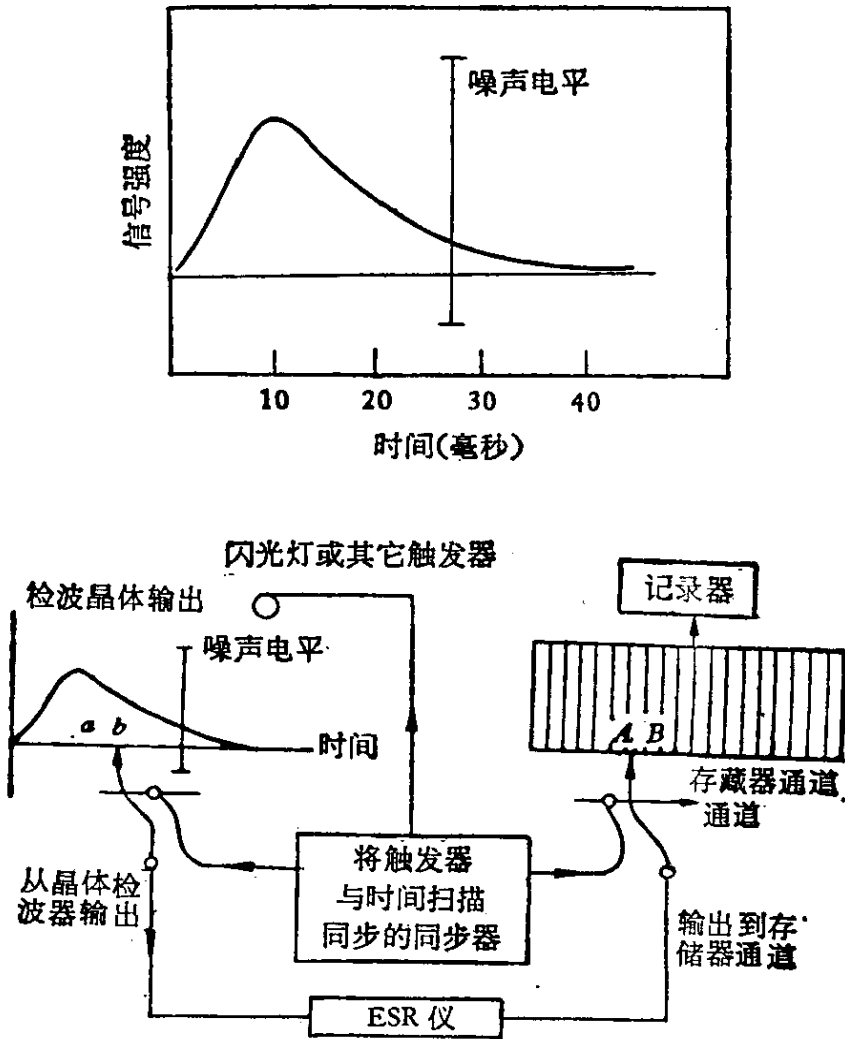


图 E-10 利用 CAT 技术记录快速变化信号的示意图^[239]

许多“时间小区间”和储存器通道配置起来就行了，例如有一种物质在闪光灯照射下发生光化学反应产生自由基，这样每次闪光都有一条自由基生长和衰减曲线。将这多次闪光所得的结果进行累加就可记录出这条动力学曲线。

上面所讲的只是一条中心强度随时间变化的曲线，如果我们既要得到 ESR 谱又要知道谱中每一点随时间变化的规律，这就是三维描图问题，现在 CAT 技术可以同时累加信号随时间的变化，以及信号随磁场的变化直接得出三维图象，所以电子计算机的应用引起 ESR 技术许多革命性的突破。

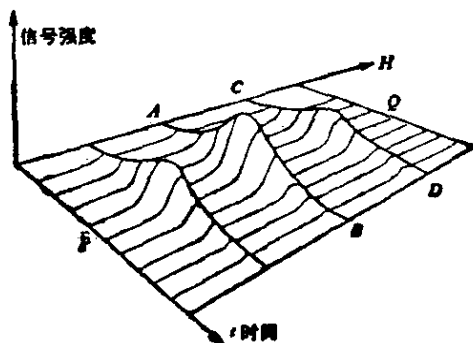


图 E-11 ESR 信号的三维图象^[233]

3. 绝对强度测量

作为分析化学上的应用，我们总希望从观察到的信号知道顺磁中心的数目但对 ESR 来说，这个问题较难，下列因素决定着信号的绝对强度。

1. 吸收线下的面积。对于一次微分线来说，需求一次微分线的二重积分。
2. 样品的调制幅度。
3. 样品上微波磁场的幅度 H_1 。这需要知道 P_0 , Q_0 和腔中 H_1 的分布。
4. 波谱仪的总增益。
5. 样品温度。
6. 顺磁样品的自旋 S 。
7. g 因子。
8. 微波频率。
9. 填充因子 η 。对于 TE_{102} 腔中小样品， $\eta \sim 2V_s/V_0$ 。式中 V_s 是样品体积， V_0 是腔的体积。

由此可以看出，我们在实际上很少做样品的绝对强度测定，因为这会引进许多误差，为了减少误差我们总采用和标准样品比较的方法。这种标准有两类：(1) 浓度标准。(2) 绝对自旋数标准。

如果只要知道顺磁物在溶液或固体中的浓度,就可采用浓度标准。实验时下列条件必须同时加到标准样品 S 和未知物 X 上:

1. 为了保证 S 和 X 上具有相同的微波磁场 H_1 , 必须采用相同的溶剂或基质, 样品的几何形状亦须相同。

2. ESR 信号幅度应当正比于 $P_0^{1/2}$, 亦即对 S 和 X 来说, 都不应发生饱和。理想的情况是 S 和 X 上的 P_0 应当相同。

3. 调制幅度应当大[即 $H_m \sim (2-4) \Delta H_{pp}$], 倘若我们要决定吸收线下的面积, 特别对弱信号来说, 为了得到合适的灵敏度, 更需要“过调制”, 即把调制加得很大。

4. S 和 X 应当处在相同的温度中。

在满足上述条件的情况下, 未知顺磁样品 X 的浓度应为

$$[X] = \frac{[\text{标准}] A_x R_x (\Sigma_x)^2 G_{\text{标准}} M_{\text{标准}} (g_{\text{标准}})^2 [S(S+1)]_{\text{标准}}}{A_{\text{标准}} R_{\text{标准}} (\Sigma_{\text{标准}})^2 G_x M_x (g_x)^2 [S(S+1)]_x} \quad (\text{E-12})$$

式中, “标准”表示标准样品, A 是吸收线下的面积, (单位任意), 但未知样品和标准样品要取同样单位。 Σ 是记录纸上的水平标尺, 其单位用“单位长度的高斯数”表示, G 是信号放大器的相对增益, M 是调制幅度单位为高斯, $R = \sum_j D_j / D_k$ [(E-2)式]。

计算吸收线下面积的方法有下列几种: (1) 计算一次矩, (2) 用电子学的方法进行二重积分, (3) 数字积分, (4) 将吸收线剪下来称重, 不过这都必须保证基线绝对平或每次积分后作基线校正。

在计算吸收线下面积时必须极端小心, 积分范围必须扩展很远, 否则就会导致严重的误差, 特别是 Lorentz 线尾巴拖得很长更要注意。图 E-12 表示由于削掉一次微分线尾巴所引起的误差百分数, 这个图可用来作计算时的修正数。

下列样品可以作为浓度标准:

1. $\alpha\alpha'$ -二苯基- β -苦基肼基(DPPH)。这个样品可准确称量, 并溶解在苯中, 但长期放置, 溶液不稳定。

2. 亚硝基二磺酸钾 [$K_2NO(SO_3)_2$]。对水溶液来说, 这是一个好标准, 因为它的浓度可以用光学方法定量^[294]。制水溶液时应当采用 10% Na_2CO_3 溶液, 但它只能稳定一天。

3. $MnSO_4 \cdot H_2O$ 和 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 。这是一些很好的强度标准, 因为它们很易提纯, 但它们的线宽太宽一些 (Mn^{2+} 的 $S=5/2$)。

4. 下列氧氮自由基是很理想的强度标准, 它们可以提纯得到很纯样品,

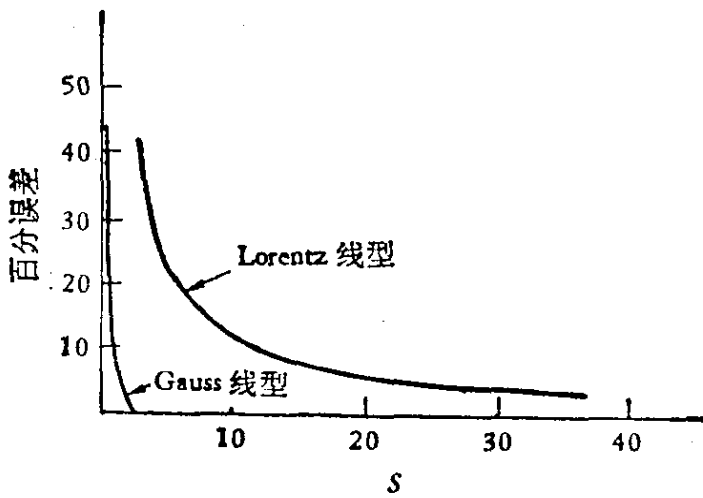
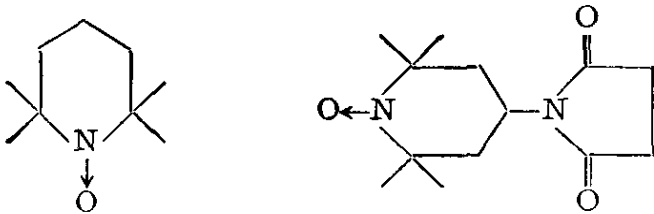


图 E-12 当 Lorentz 或 Gauss 线型的一次微分线在有限上下限 $\pm S$ 处被削剪掉以后,在决定吸收线下的积分面积时所引起的误差百分数 (S 的单位是 ΔH_{pp})

并且能溶解在各种溶剂中(包括水在内)。此外如果将它的溶液储存在冰箱中可以稳定好几个月。



上面讲的是浓度测定,要决定绝对自旋数就更要困难一些,因为调制磁场和微波磁场的空间变化都会导致严重误差,所以未知物和标准样品必须放在相同的位置中,样品体积要小,精确称量的 DPPH, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 或氧氮自由基均可作为标准样品。

在作绝对强度测量时,采用 TE_{104} 场型的“双样品腔”是很有利的。因为它可以把 S 放在一个位置,同时把 X 放在另一个位置同时进行测量,但为了消除空间位置不同引起的差异,应当在记完谱后,将 S 和 X 的位置交换一下再记一张谱。

4. g 因子和超精细分裂值的测量

测量 g 因子和超精细分裂值需要精确测量样品处的外磁场值,这通常用质子共振测场仪测定。测场仪中的样品是掺有顺磁盐(如 FeCl_3)的水,测量水中质子的 NMR 频率,但用测场仪测定时要注意校正,由于 ESR 样品和 NMR 样品所处位置的不同而引起的磁场差值。

如果采用“双样品腔”及适当的次级标准也可测定 g 值, 并且这个方法更简单一些, 表 E-2 中列出了一些次级标准. 测量时先将两个标准样品放入双腔中, 并用“双通道记录器”同时记录这两条 ESR 谱, 两谱的中心差值就是由于两个样品位置不同而引起的磁场差值, 然后将一个标准样品换成未知样品, 就可测出两个波谱中心的磁场差值 ΔH (标准样品的磁场差值已予校正), 如果和 H_s 相比, ΔH 很小 (小于 1%), 则未知样品的 g 值, g_u 可由下式确定

$$g_u - g_s = \frac{-\Delta H}{H_s} g_s \quad (\text{E-13})$$

式中 g_s 是标准样品的 g 因子.

磁场扫描也可用双样品腔标定之, 可以用已经精确测定好的含有许多超精细线的样品作标准就可标定磁场扫描. 最有用的标准是沃斯特氏蓝过氯酸盐, 表 E-3 列出了这个化合物的谱线位置和相对强度.

表 E-2 已经精确知道 g 因子的自由基^[285]

自 由 基	溶 剂	g 因 子
萘 ⁻	DME/Na -58°C	2.002743 ± 0.000006
二萘嵌苯 ⁻	DME/Na	2.002657 ± 0.000003
二萘嵌苯 ⁺	浓 H ₂ SO ₄	2.002569 ± 0.000006
丁省 ⁺	浓 H ₂ SO ₄	2.002590 ± 0.000007
对苯半醌 ⁻	丁醇加 KOH 23°C	2.004665 ± 0.000006
沃斯特氏蓝阳离子	无水乙醇	2.003037 ± 0.000012
DPPH	无溶剂 (粉末)	2.0037 ± 0.0002

5. 毫米波波谱仪

对于零场分裂很大的样品, 以及我们希望微波频率很高的 ESR 实验, 就需要毫米波波谱仪, 由于共振条件告诉我们, 当 ν 加大时相应的磁场也必须加大, 例如对于 $g=2$, 如用 4 毫米谱仪, 磁场就需 26000 高斯, 而用 2 毫米谱仪, $H=52000$ 高斯这就需用超导磁铁, 它是将超导材料绕成螺旋管后浸在液氮 (4K) 中制成的. 图 E-13 是 4 毫米波谱仪的方框图. 微波从 4 毫米速调管发生后经过隔离器, 方向偶合器, 衰减器进入“魔 T ”, 样品腔装在魔 T 的臂 3 上. 值得注意的是, 这里用了一段大尺寸波导, 目的是使微波功率尽可能多地进入腔中, 不然的话, 由于腔在超导磁铁中央有很长一段距离, 如果用正常的 4 毫米波导, 微波损耗太大, 超导螺旋管和微波腔实际上是浸在一个多层瓶壁的液氮杜瓦瓶中, 这里特别要注意的是, 超导磁铁的磁场方向是沿着螺旋管

表 E-3 沃氏蓝过氯酸盐的无水乙醇溶液(严格除氧)在 23°C 时的 ESR 谱^[236](表中列出了一半的谱线的强线位置)



$$a_{\text{OH}_3}^{\text{H}} = 6.773 \pm 0.005 \text{ 高斯}$$

$$a_{\text{CH}}^{\text{H}} = 1.989 \pm 0.009 \text{ 高斯}$$

$$a^{\text{N}} = 7.051 \pm 0.007 \text{ 高斯}$$

$$g = 2.003015 \pm 0.000012 \text{ (已校正二级位移)}$$

$$g = 2.003051 \pm 0.000012 \text{ (未校正)}$$

相对于中心的谱线位置(高斯)	相对强度	$\bar{M}_{\text{OH}}^{\text{H}}$	$\bar{M}_{\text{OH}_3}^{\text{H}}$	\bar{M}^{N}
0.000	16.632	0	0	0
0.278	9.504	0	-1	1
1.711	6.336	1	1	-1
1.989	11.088	1	0	0
2.267	6.336	1	-1	1
2.796	2.376	-2	1	0
3.978	2.772	2	0	0
4.785	9.504	-1	1	0
5.062	7.392	-1	0	1
6.496	5.940	0	2	-1
6.773	14.256	0	1	0
7.051	11.088	0	0	1
7.329	4.752	0	-1	2
8.762	9.504	1	1	0
9.040	7.392	1	0	1
11.558	5.940	-1	2	0
11.836	6.336	-1	1	1
13.547	8.910	0	2	0
13.824	9.504	0	1	1
14.102	5.544	0	0	2
15.536	5.940	1	2	0
15.813	6.336	1	1	1
18.609	3.960	-1	2	1
18.887	3.168	-1	1	2
20.598	5.940	0	2	1
20.875	4.752	0	1	2
22.587	3.960	1	2	1
22.864	3.168	1	1	2
25.382	1.760	-1	3	1
25.660	1.980	-1	2	2
27.371	2.640	0	3	1
27.649	2.790	0	2	2
29.360	1.760	1	3	1
29.638	1.980	1	2	2
32.433	0.880	-1	3	2
32.422	1.320	0	3	2
36.411	0.880	1	3	2
41.195	0.396	0	4	2
43.184	0.264	1	4	2

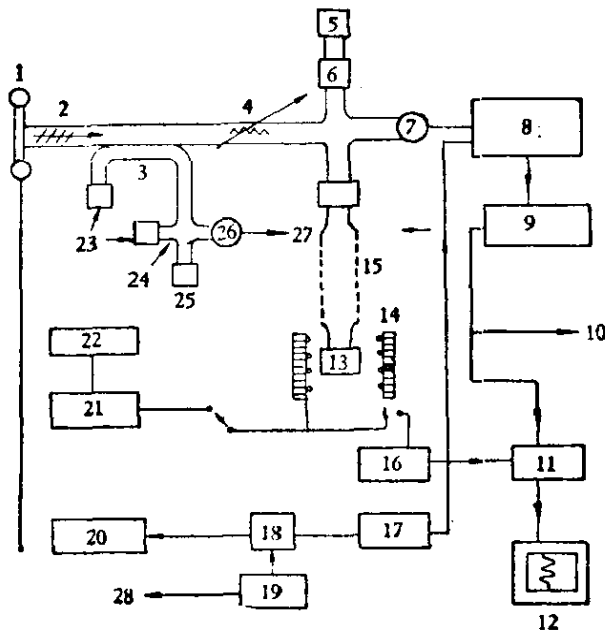


图 E-13 4 毫米波谱仪的方框图^[233]

1—速调管, 2—隔离器, 3—方向耦合器, 4—衰减器, 5—匹配元件, 6—滑动螺旋调谐器, 7—检波晶体, 8—匹配变压器 140 千赫滤波, 9—低噪声前置放大器, 10—到示波器, 11—放大器和相敏检波器, 12—记录器, 13—谐振腔, 14—超导螺旋管, 15—大尺寸波导(WG22), 16—400 赫振荡器, 17—放大器, 18—相敏检波器, 19—140 千赫振荡器, 20—速调管电源, 21—50 赫振荡器, 22—示波器, 23—匹配元件 24—魔 T, 25—共焦参考腔, 26—检波晶体, 27—到 AFC 放大, 28—到速调管反射极

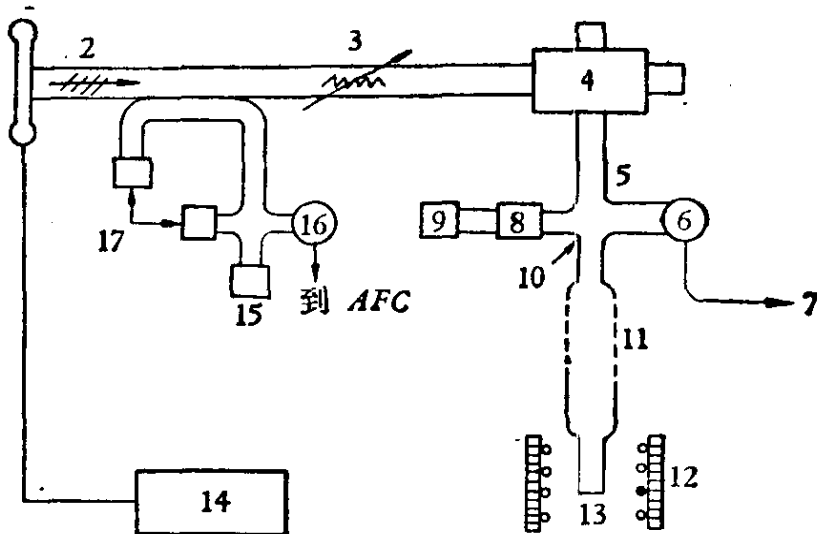


图 E-14 2 毫米波谱仪方框图^[233]

1—4 毫米速调管, 2—隔离器, 3—衰减器, 4—谐波发生器, 5—波导 WG-29, 6—In-Sb 检波器, 7—到显示系统, 8—匹配元件, 9—负载, 10—魔 T, 11—大尺寸波导, 12—超导螺旋管, 13—头短路的 2 毫米波导用作谐振腔, 14—速调管电源, 15—共焦参考腔, 16—检波晶体, 17—负载

轴线方向。因此磁场方向是垂直的,和波导方向一致,所以必须用 H_{011} 场型的圆柱型腔,且腔的对称轴必须水平,这种腔需特殊设计。

如果 4 毫米波谱仪还不够可以采用 2 毫米波谱仪,其方框图如图 E-14。在 2 毫米波谱仪中,速调管仍是 4 毫米的,在通过隔离器、衰减器后进入谐波发生器,从中才能得到 2 毫米微波,正因为 2 毫米微波是从谐波发生器获得的可利用功率很小,所以它很少应用,除非零场分裂太大时,才不得不用它。

F. 符 号 表

a	表征轨道非简并能级
a_i	由第 i 个核引起的各向同性超精细耦合常数,高斯
a, b, c	晶轴;也作为单胞尺寸
A	表征轨道非简并能态
A	面积
A_{ij}	超精细耦合张量的第 i, j 元素
A_{pp}	一次微分线的峰-对-峰线幅
A_{\parallel}	平行于对称轴的超精细耦合张量分量
A_{\perp}	垂直于对称轴的超精细耦合张量分量
A	超精细耦合张量
dA	对角形超精细耦合张量
\mathcal{A}	球体上的表面积
b	带宽
B	超精细耦合张量的纯各向异性部分
B	田边-管野图中的参考能量
c	光速
c_{ij}	第 j 个分子轨道中的第 i 原子前的系数
d	电子轨道角动量的 $l=2$ 能态
D	总轨道角动量的 $L=2$ 能态
D	零场分裂常数
D'	用磁场单位表示的零场分裂常数,即 $D/g\beta$ 。
D_{xx}, D_{yy}, D_{zz}	D 张量的对角元
D	零场分裂张量
dD	对角形的 D 张量
e	电荷
e	表征二重轨道简并能级
eQ	四极矩耦合
E	零场分裂参数
E'	$E/g\beta$

E	表征二重轨道简并能态
f	电子轨道角动量的 $l=3$ 能态
F	总轨道角动量的 $L=3$ 能态
F 中心	电子俘获在晶体中的负离子空位
g	g 因子
g_0	自由电子的 g 因子
$g_{\text{有效}}$	等效 g 因子
g_{ij}	g 张量的 i, j 元素
g_n	核 g 因子
g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}	g 张量的对角元
g_{\parallel}	H 平行于对称轴的 g 分量
g_{\perp}	H 垂直于对称轴的 g 分量
g	g 张量
${}^a g$	对角形的 g 张量
G	高斯
$ G\rangle$	基态
h	Planck 常数
\hbar	$h/2\pi$
H_d	超精细偶极场
$H_{\text{有效}}$	电子受到的等效磁场
H_{hf}	电子处的超精细磁场
$H_{\text{局部}}$	局部磁场
H_x, H_y, H_z	磁场在 x, y, z 方向的分量
H_0	外加恒磁场
H_1	射频或微波磁场
H_{\parallel}	平行于对称轴的磁场
H_{\perp}	垂直于对称轴的磁场
H	磁场向量
Hz	赫 = 每秒一周
ΔH	磁场间隔
ΔH_{pp}	一次微分 ESR 线间的峰-对-峰间隔
$\hat{\mathcal{H}}$	哈密顿算符
$\hat{\mathcal{H}}'$	微扰哈密顿算符
$\hat{\mathcal{H}}_{\text{晶体}}$	晶体电场的哈密顿算符
$\hat{\mathcal{H}}_{\text{偶极}}$	偶极哈密顿算符
$\hat{\mathcal{H}}_{\text{塞曼}}$	塞曼哈密顿算符
$\hat{\mathcal{H}}_{\text{八面体}}$	八面体型电场中磁离子的哈密顿算符
$\hat{\mathcal{H}}_s$	自旋哈密顿算符
$\hat{\mathcal{H}}_{\text{自旋轨道}}$	自旋-轨道耦合的哈密顿算符

$\hat{\mathcal{H}}_{ss}$	自旋-自旋哈密顿算符
$\hat{\mathcal{H}}_{四方}$	在四方场中离子的哈密顿算符
$\hat{\mathcal{H}}_0$	零级哈密顿算符
i	电流
i	$\sqrt{-1}$
I	核自旋角动量量子数
\hat{I}_{\pm}	核自旋角动量的升、降算符
\mathcal{J}	强度
\mathcal{J}_m	物理量的虚数部分
J	电子交换相互作用常数, 兆赫
J	角动量的向量和
J'	虚假的角动量
\hat{J}_{\pm}	自旋加轨道角动量的升、降算符
k	Boltzmann 常数
k	速率常数
K 波段	12—35 千兆赫微波范围
l	电子轨道角动量量子数
l_i	方向余弦
l_{ij}	\mathcal{L} 矩阵的第 i, j 矩阵元
L	总轨道角动量量子数
L	感抗
L'	虚假的轨道角动量量子数
\hat{L}	轨道角动量算符
\hat{L}_i	轨道角动量算符的分量
\hat{L}_{\pm}	轨道角动量的升、降算符
\mathcal{L}	方向余弦矩阵
m	电子静止质量
m_p	质子静止质量
M	角动量的 z 分量量子数
M_I	核自旋角动量的 z 分量量子数
M_J	自旋加轨道角动量的 z 分量量子数
M_L	电子轨道角动量的 z 分量量子数
M_s	电子自旋角动量的 z 分量量子数
n	二能级间的布居数差值
$ n\rangle$	波函数 ψ_n 的刃表象
$\langle n $	波函数 ψ_n 的刁表象
n_0	二能级间热平衡时的布居数差值
$N_{最小}$	最小可检察的自旋数
p	电子轨道角动量的 $l=1$ 能态

p	动量
P	总角动量的 $L=1$ 能态
P_0	入射微波功率
q	电荷
q_i	在原子 i 上的总电荷密度
Q	品质因子
Q	McConnell 公式中的 α 和 ρ 间的比例常数
Q 波段	33—50 千兆赫的微波区域
Q_L	有负载时的谐振腔 Q 因子
Q_u	无负载时的谐振腔 Q 因子
r	半径
s	电子轨道角动量的 $l=0$ 能态
S	总轨道角动量的 $L=0$ 能态
(S)	对称苯轨道
\hat{S}_i	自旋角动量算符的第 i 个分量
S_{ij}	重叠积分
S'	虚假自旋, 例如基态的 $2S'+1$ 多重度
\hat{S}_{\pm}	自旋角动量的升、降算符
t	时间
t	表征三重轨道简并能级
T	绝对温度
T	表征三重轨道简并的能态
\mathbf{T}	纯各向异性张量(无迹张量)
T_c	交叉弛豫时间
T_1	自旋-晶格弛豫时间
T_2	自旋-自旋弛豫时间
T_r	矩阵的迹, 即矩阵对角元之和
v	速度
V	电势; 电压
W	能量, 有时能量也用 E 表示
W_i	第 i 个能级的能量
x, y, z	实验室固定坐标轴
X 波段	8.2—12.4 千兆赫微波区域
X, Y, Z	分子固定坐标轴; 张量主轴
$\mathcal{X}, \mathcal{Y}, \mathcal{Z}$	零场分裂参数, 见三态章
Y	吸收线的幅度
Y'	一次微分线的幅度
Y''	二次微分线的幅度
$ \alpha\rangle$	相当于 $M_s = +1/2$ 或 $M_I = +1/2$ 的能态的刃表象

α 质子	在烷基自由基中, 未成对电子所定域的碳原子位置称为 α 碳原子, 连接到 α 碳原子上的质子为 α 质子
β 或 β_0	Bohr 磁子
β	交换积分
β_N	核磁子
γ	旋磁比
γ_e	电子的旋磁比
γ_p	质子的旋磁比
Γ	没有微波饱和时, 谱线半高处的半宽度
Δ	表示两个量的差值
e	混合系数
e	布居数差值
e_i	过剩电荷
η	粘度
η	谐振腔的填充因子
θ	通常表示角度, 例如 H 和 r 间的夹角、二面角等
λ	通常表示波长
λ	自旋-轨道偶合参数
λ	微扰混合系数
λ_i	本征值
Λ	张量, 见第五章
$\Lambda_{i,j}$	Λ 张量的第 i, j 张量元
μ	磁矩
μ_e	电子的磁矩
μ_n	核的磁矩
ν	通常表示频率
ν_e	电子共振频率
ν_n	核的共振频率
ν_0	固定微波频率
π	由原子 $2p_x$ 轨道组成的分子轨道
$\pi_{r,t}$	原子 r 和 t 间的原子-原子极化率
Π	大 π 键
Π	双原子分子的 $\Delta = \pm 1$ 状态
ρ	自旋密度, 也作为未成对电子密度
ρ_i	第 i 个 $2p_x$ 原子轨道上的自旋密度
ρ	密度矩阵
σ	σ 键, 即圆柱形对称于化学键的分子轨道
Σ	双原子分子的 $\Delta = 0$ 状态
Σ	相当于 S 在双原子分子核间距上投影的量子数, 见第八章

τ	状态的寿命, 见第六章
ϕ	通常表示角度, 如极坐标的极角等
ϕ	原子波函数
χ	磁化率
ψ	通常表示波函数, 分子轨道等
ω	通常指角频率
Ω	立体角

G. 基本常数

1. 光速

$$c = (2.9979250 \pm 0.0000010) \times 10^{10} \text{ 厘米} \cdot \text{秒}^{-1}$$

2. 电子电荷

$$e = (4.803250 \pm 0.000021) \times 10^{-10} \text{ 静电单位 (esu)}$$

3. 电子静止质量

$$m = (9.109558 \pm 0.000054) \times 10^{-28} \text{ 克}$$

4. 质子静止质量

$$m_p = (1.672614 \pm 0.000011) \times 10^{-24} \text{ 克}$$

5. Planck 常数

$$h = (6.626196 \pm 0.000050) \times 10^{-27} \text{ 尔格} \cdot \text{秒}$$

$$\hbar = h/2\pi = (1.0545919 \pm 0.0000080) \times 10^{-27} \text{ 尔格} \cdot \text{秒}$$

6. Bohr 磁子

$$\beta = \frac{e\hbar}{2mc} = (9.274096 \pm 0.000065) \times 10^{-21} \text{ 尔格/高斯}$$

7. 电子自由自旋 g 因子

$$g_e = 2.0023192778 \pm 0.0000000062$$

8. 电子磁矩

$$\mu_e = \frac{g_e \beta}{2} = (9.284851 \pm 0.000065) \times 10^{-21} \text{ 尔格/高斯}$$

9. 核磁子

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_p c} = (5.050951 \pm 0.000050) \times 10^{-24} \text{ 尔格/高斯}$$

$$10. \mu_p = (1.4106203 \pm 0.0000099) \times 10^{-23} \text{ 尔格/高斯}$$

11. 球形水样品中质子的旋磁比

$$\begin{aligned} \gamma_p & (\text{已校正基质化合物的逆磁性}) \\ & = (2.6751965 \pm 0.0000082) \times 10^4 \text{ 弧度} \cdot \text{秒}^{-1} \cdot \text{高斯}^{-1} \end{aligned}$$

$$12. g_p (\text{已校正逆磁性}) = \frac{2\mu_p}{\beta_N} = 5.585564 \pm 0.000017$$

13. 自由电子的旋磁比

$$\gamma_e = \frac{|\mu_0|}{S\hbar} = (1.7608425 \pm 0.0000010) \times 10^7 \text{ 弧度} \cdot \text{秒}^{-1} \cdot \text{高斯}^{-1}$$

14. Boltzmann 常数

$$k = 1.380622 \pm 0.000059 \times 10^{-16} \text{ 尔格 } \text{K}^{-1}$$

II. 有用的变换因子

1. 磁场 H (高斯) 和电子共振频率 $\nu_{\text{电子}}$ (兆赫) 和 $\tilde{\nu}_{\text{电子}}$ (厘米⁻¹) 的关系。

$$\nu_{\text{电子}} = \left(\frac{g_e \beta H}{h} \right) \left(\frac{g}{g_e} \right) = 2.80247 \left(\frac{g}{g_e} \right) H$$

$$H = 0.356828 \left(\frac{g_e}{g} \right) \nu_{\text{电子}}$$

$$\nu_{\text{电子}} (\text{兆赫}) = c \times 10^{-6} \tilde{\nu}_{\text{电子}} (\text{厘米}^{-1}) = 2.99793 \times 10^4 \tilde{\nu}_{\text{电子}}$$

$$\tilde{\nu}_{\text{电子}} (\text{厘米}^{-1}) = 0.333564 \times 10^4 \nu_{\text{电子}} (\text{兆赫})$$

2. 磁场 H (高斯) 和质子共振频率 ν_p (兆赫) 的关系

$$\nu_p = 4.257708 \times 10^{-3} H$$

$$H = 234.868 \nu_p$$

3. 质子共振频率和电子共振频率的比值

$$\nu_p / \nu_{\text{电子}} = 1.51927 \times 10^{-3} (g_e / g)$$

4. g 因子的计算公式

$$g = \frac{h \nu_{\text{电子}}}{\beta H} = 0.714484 \frac{\nu_{\text{电子}} (\text{兆赫})}{H (\text{高斯})} = \frac{2\mu_p}{\beta} \frac{\nu_{\text{电子}}}{\nu_p}$$

$$= 3.042065 \times 10^{-3} \frac{\nu_{\text{电子}}}{\nu_p}$$

5. 超精细偶合和超精细分裂常数

$$A (\text{兆赫}) = 2.80247 \left(\frac{g}{g_e} \right) a (\text{高斯})$$

$$a (\text{高斯}) = 0.356828 \left(\frac{g_e}{g} \right) A (\text{兆赫})$$

$$A/c (\text{厘米}^{-1}) = 0.333564 \times 10^{-4} A (\text{兆赫})$$

$$A_0 (\text{兆赫}) = \frac{8\pi}{3} \frac{g_e \beta}{h} \frac{\mu_n}{I} |\psi_s(0)|^2$$

$$= 23.4779 \frac{\mu_n}{I} |\psi_s(0)|^2$$

I. 某些常见磁性核的核自旋、自然丰度、核旋磁比 和超精细偶合常数

核	自旋	%自然丰度	核旋磁比 ¹⁾ (弧度高斯 ⁻¹ $\times 10^{-4}$)	各向异性超 精细偶合 B (兆赫) ²⁾	各向同性超精 细偶合 a (兆赫) ³⁾
¹ H	1/2	99.985	2.67510	—	1420
² H	1	0.015	0.41064	—	218
⁶ Li	1	7.42	0.39366	—	152*
⁷ Li	3/2	92.58	1.03694	—	402*(291 计算值)
⁹ Be	3/2	100	-0.37594	—	-358
¹⁰ B	3	19.58	0.28748	17.8	672
¹¹ B	3/2	80.42	0.85828	53.1	2020
¹³ C	1/2	1.108	0.67263	90.8	3110
¹⁴ N	1	99.63	0.19324	47.8	1540
¹⁵ N	1/2	0.37	-0.27107	-67.1	-2160
¹⁷ O	5/2	0.037	-0.36266	-144	-4628
¹⁹ F	1/2	100	2.51665	1515	47910
²³ Na	3/2	100	0.70760	—	886*
²⁵ Mg	5/2	10.13	-0.16370	—	—
²⁷ Al	5/2	100	0.69706	59	2746
²⁹ Si	1/2	4.70	-0.53141	-86.6	-3381
³¹ P	1/2	100	1.08290	287	10178
³³ S	3/2	0.76	0.20517	78	2715
³⁵ Cl	3/2	75.53	0.26212	137	4664
³⁷ Cl	3/2	24.47	0.21818	117	3880
³⁹ K	3/2	93.10	0.12484	—	231*
⁴³ Ca	7/2	0.145	-0.17999	—	—
⁴⁵ Sc	7/2	100	0.64989	—	1833
⁴⁷ Ti	5/2	7.28	-0.15079	—	-492
⁴⁹ Ti	7/2	5.51	-0.15083	—	-492
⁵¹ V	7/2	99.76	0.70323	—	2613
⁵³ Cr	3/2	9.55	-0.15120	—	-630
⁵⁵ Mn	5/2	100	0.65980	—	3063
⁵⁷ Fe	1/2	2.19	0.08644	—	450
⁵⁹ Co	7/2	100	0.63171	—	3666

I. (续)

核	自旋	%自然丰度	核旋磁比 ¹⁾ (弧度高斯 ⁻¹ $\times 10^{-4}$)	各向异性超 精细耦合 B (兆赫) ²⁾	各向同性超精 细耦合 a (兆赫) ³⁾
⁶¹ Ni	3/2	1.19	-0.23905	—	1512
⁶³ Cu	3/2	69.09	0.70904	—	4952
⁶⁵ Cu	3/2	30.91	0.75958	—	5305
⁶⁷ Zn	5/2	4.11	0.16731	—	1251
⁷⁵ As	3/2	100	0.45816	255	9582
⁷⁷ Se	1/2	7.58	0.51008	376	13468
⁷⁹ Br	3/2	50.54	0.67021	646	21738
⁸¹ Br	3/2	49.46	0.72245	696	23432
⁸³ Kr	9/2	11.55	-0.10293	—	—
⁸⁵ Rb	5/2	72.15	0.25829	—	1012*
⁸⁷ Rb	3/2	27.85	0.87533	—	3417*
⁹⁵ Mo	5/2	15.72	0.17428	—	-3528
⁹⁷ Mo	5/2	9.46	-0.17796	—	-3601
¹⁰⁷ Ag	1/2	51.82	-0.10825	—	-3520
¹⁰⁹ Ag	1/2	48.18	-0.12445	—	-4044
¹²⁷ I	5/2	100	0.53522	—	—
¹²⁹ Xe	1/2	26.44	-0.73995	33030	1052
¹³¹ Xe	3/2	21.18	0.21935	—	—
¹³³ Cs	7/2	100	0.35089	—	2.298*
²⁰⁷ Pb	1/2	22.6	0.55968	—	—

1) 利用下一公式可从核旋磁比 γ_n 得到磁矩(尔格/高斯)

$$\mu_n = \hbar I \gamma_n$$

2) 表中各向异性超精细耦合 B 为

$$B = \frac{2}{5} \hbar^{-1} g_n \beta_n g \beta \langle r^{-3} \rangle$$

对于 P 价电子, $\langle r^{-3} \rangle$ 是从自洽场波函数计算出来的, 对于轴对称超精细耦合张量, 无迹张量部分是 $(-B, -B, +2B)$.

3) 各向同性超精细耦合常数是

$$a = \frac{8\pi}{3} \hbar^{-1} g_n \beta_n g \beta |\psi_s(0)|^2$$

式中 $\psi_s(0)$ 是价壳层自洽场 S 波函数在中性原子核上的数值, 表中有“*”号的数值是用原子束技术测定的实验值.

J. 参 考 文 献

主要参考文献

- [1] John E. Wertz and James R. Bolton., "Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications", McGraw-Hill, New York (1972).
- [2] N. M. Atherton, "Electron Spin Resonance Theory and Applications", Ellis Horwood, New York (1973).
- [3] A. Carrington and A. D. McLachlan, "Introduction to magnetic Resonance," Harper and Row, New York (1967).
- [4] H. M. Swartz, J. R. Bolton and D. C. Borg, "Biological Applications of Electron Spin Resonance", John Wiley and Sons, New York (1972).

文中引用文献

- [5] R. S. Alger, "Electron Paramagnetic Resonance Techniques and Applications", Interscience Publishers, New York (1968).
- [6] Russell S. Drago, "Physical Methods in Inorganic Chemistry", Reinhold Publishing Corporation, New York (1965).
- [7] R. Livingston and H. Zeldes, *J. Chem. Phys.* **44**, 1245 (1966).
- [8] J. R. Bolton, *Mol. Phys.*, **6**, 219 (1963).
- [9] G. R. Liebling and H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3931 (1965).
- [10] D. E. Wood and H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1150 (1962).
- [11] D. H. Levy and R. J. Myers, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1062 (1964).
- [12] J. R. Morton, *Can. J. Phys.*, **41**, 706 (1963).
R. W. Fessenden, *J. Mag. Res.*, **1**, 277 (1969).
- [13] J. R. Bolton, *Mol. Phys.*, **6**, 219 (1963).
- [14] D. C. Reitz, F. Dravnieks and J. E. Wertz, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1880 (1960).
- [15] A. Carrington and J. dos Santos Veiga, *Mol. Phys.*, **5**, 21 (1962).
- [16] J. R. Morton and W. E. Falconer, *J. Chem. Phys.*, **39**, 427 (1963).
- [17] H. M. McConnell and D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.*, **28**, 107 (1958).
- [18] J. P. Colpa and J. R. Bolton, *Mol. Phys.*, **6**, 273 (1963).
J. R. Bolton, *J. Chem. Phys.*, **43**, 309 (1965).
- [19] R. G. Lawler, J. R. Bolton, G. K. Fraenkel and T. H. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 520 (1964).
- [20] J. R. Bolton and A. Carrington, *Mol. Phys.*, **4**, 497 (1961).
J. R. Bolton, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2455 (1964).
J. R. Bolton, A. Carrington, A. Forman and L. E. Orgel., *Mol. Phys.*, **5**, 43 (1962).

- R. M. Dessau, S. Shih and E. I. Heiba, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 412 (1970).
- [21] G. W. Canters and E. de Boer, *Mol. Phys.*, **13**, 395 (1967).
- [22] A. D. McLachlan, *Mol. Phys.*, **3**, 233 (1960).
L. Salem, "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems", W. A. Benjamin, Inc., New York (1966).
- [23] J. A. Pople, D. L. Beveridge and P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967).
J. A. Pople, D. L. Beveridge and P. A. Dobosh., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4201 (1968).
- [24] D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.*, **29**, 43 (1958).
- [25] H. Fischer, *Z. Naturforsch.*, **20A**, 428 (1965).
- [26] G. Giacometti, P. L. Nordio and M. V. Pavan, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)*, **1**, 404 (1963).
- [27] M. Karplus and G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1312 (1961).
- [28] R. L. Ward. *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 332 (1962).
C. L. Talcott and R. J. Myers, *Mol. Phys.*, **12**, 549 (1967).
- [29] D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips and R. E. Benson, *Mol. Phys.*, **5**, 407 (1962).
- [30] P. D. Sullivan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3618 (1968).
- [31] R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2704 (1965).
- [32] R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **33**, 935 (1960).
R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **37**, 747 (1962).
- [33] J. J. Windle and A. K. Wiersema, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1139 (1963).
- [34] R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, **71**, 74 (1967).
- [35] A. Carrington and P. F. Todd, *Mol. Phys.*, **7**, 533 (1964).
- [36] S. H. Glarum and J. H. Marshall, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2884 (1966).
- [37] A. Carrington, *Proc. Chem. Soc.*, 385 (1961).
- [38] P. J. Scheidler and J. R. Bolton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 371 (1966).
- [39] F. Gerson and W. L. F. Armarego, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 112 (1965).
- [40] L. E. Vannotti and J. R. Morton, *Phys. Rev.*, **161**, 282 (1967).
- [41] G. L. Talcott and R. J. Myers, *Mol. Phys.*, **12**, 549 (1967).
- [42] M. T. Rogers and D. H. Whiffen., *J. Chem. Phys.*, **40**, 2662 (1964).
- [43] K. Ghosh and D. H. Whiffen, *Mol. Phys.*, **2**, 285 (1959).
- [44] M. McConnell and J. Strathdee, *Mol. Phys.*, **2**, 129 (1959).
- [45] A. Horsfield, J. R. Morton and D. H. Whiffen, *Mol. Phys.*, **4**, 425 (1961).
- [46] F. J. Adrian, E. L. Cochran and V. A. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **43**, 462 (1965).
- [47] R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2704 (1965).
- [48] J. A. Ibers and J. D. Swalen, *Phys. Rev.*, **127**, 1914 (1962).

- [49] J. H. Lunsford and J. P. Jayne, *J. Phys. Chem.* **69**, 2182 (1965).
F. K. Kneubuhl, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1074 (1960).
- [50] S. M. Blinder, *J. Chem. Phys.*, **33**, 748 (1960).
- [51] P. W. Atkins and M. C. R. Symons, "The Structure of Inorganic Radicals", Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1967).
- [52] T. G. Castner and W. Känzig, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 178 (1957).
- [53] R. Livingston and H. Zeldes, *J. Chem. Phys.*, **41**, 4011 (1964).
- [54] R. Livingston, H. Zeldes and E. H. Taylor, *Discussions Faraday Soc.*, **19**, 166 (1955).
- [55] J. L. Hall and R. T. Schumacher, *Phys. Rev.*, **127**, 1892 (1962).
- [56] H. Kon, *J. Chem. Phys.*, **41**, 573 (1964).
- [57] S. N. Foner, E. L. Cochran, V. A. Bowers and C. K. Jen, *J. Chem. Phys.*, **32**, 963 (1960). *Phys. Rev.*, **104**, 846 (1956).
- [58] W. V. Smith, P. P. Sorokin, I. L. Gelles and G. J. Lasher, *Phys. Rev.*, **115**, 1546 (1959).
- [59] W. Känzig and M. H. Cohen, *Phys. Rev. Letters*, **3**, 509 (1959).
W. Känzig, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 479 (1962).
- [60] W. T. Doyle and W. L. Williams, *Phys. Rev. Letters*, **6**, 537 (1961).
- [61] G. J. King, F. F. Carlson, B. S. Miller and R. C. McMillan, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1499 (1961). **35**, 1441 (1961).
- [62] J. Arends, *Phys. Status Solidi*, **7**, 805 (1965).
- [63] R. C. Duvarney, A. K. Garrison and R. H. Thorland, *Phys. Rev.*, **188**, 657 (1969).
- [64] O. H. Griffith, D. W. Cornell and H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2909 (1965).
- [65] A. Horsfield, J. R. Morton, J. R. Rowlands and D. H. Whiffen, *Mol. Phys.*, **5**, 241 (1962).
- [66] J. R. Morton and W. E. Falconer, *J. Chem. Phys.*, **39**, 427 (1963).
- [67] R. J. Cook, J. R. Rowlands and D. H. Whiffen, *Mol. Phys.*, **7**, 31 (1963).
- [68] J. R. Morton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2325 (1964).
- [69] J. R. Morton, *Mol. Phys.*, **5**, 217 (1962).
- [70] M. H. Cohen, W. Känzig and T. O. Woodruff, *J. Phys. Chem. Solids*, **11**, 120 (1959).
- [71] L. E. Vannotti and J. R. Morton, *Phys. Rev.*, **161**, 282 (1967).
- [72] C. A. Hutchison and B. W. Mangum, *J. Chem. Phys.*, **34**, 908 (1961).
- [73] M. S. de Groot and J. H. Van der Waals, *Mol. Phys.*, **6**, 545 (1963).
- [74] N. Hirota, C. A. Hutchison and P. Palmer, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3717 (1964).
- [75] E. Wasserman, L. C. Snyder and W. A. Yager, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1763 (1964).

- [76] R. E. Jesse, P. Biloen, R. Prins, J. D. W. Van Voorst and G. J. Hoijtink, *Mol. Phys.*, **6**, 633 (1963).
- [77] W. A. Yager, E. Wasserman and R. M. R. Cramer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1148 (1962).
- [78] A. M. Trozzolo, E. Wasserman and W. A. Yager, *J. Chim. Phys.*, 1663 (1964).
- [79] N. Hirota and S. I. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 2538 (1964).
- [80] M. S. de Groot and J. H. Van der Waals, *Mol. Phys.* **3**, 190 (1960).
- [81] R. A. Bernheim, H. W. Bernard, P. S. Wang, L. S. Wood and P. S. Skell, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1280 (1970). **54**, 3223 (1971).
- [82] R. A. Bernheim, R. J. Kempf, J. V. Gramas and P. S. Skell, *J. Chem. Phys.*, **43**, 196 (1965).
- [83] E. Wasserman, V. J. Kuck, R. S. Hutton, E. D. Anderson and W. A. Yager, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4120 (1971).
- [84] E. Wasserman, A. M. Trozzolo, W. A. Yager and R. W. Murray *J. Chem. Phys.*, **40**, 2408 (1964).
- [85] E. Wasserman, L. Barash and W. A. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2075 (1965).
- [86] J. A. R. Coope, J. B. Farmer, C. L. Gardner and C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.*, **42**, 54 (1965).
- [87] A. M. Trozzolo, R. M. Murray, G. Smolinsky, W. A. Yager and E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2526 (1963).
- [88] C. A. Hutchison and G. A. Pearson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 520 (1967).
- [89] R. Breslow, H. W. Chang and W. A. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 203 (1963).
- [90] R. E. Jesse, P. Biloen, J. D. W. Van Voorst and G. J. Hoijtink, *Mol. Phys.*, **6**, 633 (1963).
- [91] R. M. Dupeyre, H. Lemaire and A. Rassat, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3771 (1965).
- [92] C. Z. Van Doorn and Y. Haven, *Philips Res. Rept.*, **11**, 479 (1956). **12**, 309 (1957).
- [93] M. S. de Groot and J. H. Van der Waals, *Mol. Phys.*, **6**, 545 (1963).
- [94] B. Bleaney and K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A214**, 451 (1952).
- [95] D. B. Chesnut and W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1002 (1961). D. B. Chesnut and P. Arthur, *J. Chem. Phys.* **36**, 2969 (1962).
- [96] E. Wasserman, R. W. Murray, W. A. Yager, A. M. Trozzolo, and G. Smolinsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5076 (1967). K. Itoh, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 235 (1967).
- [97] A. Abragam and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of

Transition Ions", Oxford University Press, London (1970).

- [98] J. W. Orton, "Electron Paramagnetic Resonance", Iliffe Books, Ltd., London (1968).
- [99] W. Low, "Paramagnetic Resonance in Solids", Academic Press, New York (1960).
- [100] F. A. 科顿著, 刘春万、游效曾、赖伍江译, «群论在化学中的应用», 科学出版社 (1975).
- [101] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.*, **A65**, 209 (1952).
- [102] B. Bleaney, *Proc. Phys. Soc.*, **A73**, 939 (1959).
G. F. Koster, et al., *Phys. Rev.*, **113**, 445 (1959).
- [103] N. Mahootian, C. Kikuchi and W. Viehmann, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1097 (1968).
- [104] J. M. Assour, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4701 (1965).
- [105] J. A. McMillan and B. Smaller, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1698 (1961).
- [106] T. Garofano, et al., "Paramagnetic Resonance", *Proc. Intern. Cong. 1st*, Jerusalem, **2**, 582 (1962).
- [107] J. W. Orton, J. E. Wertz and P. Auzins, *Phys. Rev. Letters*, **6**, 339 (1963).
- [108] J. Schneider and A. Räuber, *Phys. Letters*, **21**, 380 (1966).
- [109] W. E. Blumberg, J. Eisinger and S. Geschwind, *Phys. Rev.*, **130**, 900 (1963).
- [110] F. S. Ham and G. W. Ludwig, in W. Low. ed., "Paramagnetic Resonance", Vol. 1. Academic Press Inc., New York (1963).
- [111] A. Carrington, et al., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A254**, 101 (1960).
- [112] B. R. McGarvey, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3743 (1964).
- [113] T. P. P. Hall and W. Hayes, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1871 (1960).
- [114] E. S. Kirkpatrick, K. A. Müller and R. S. Rubins, *Phys. Rev.*, **135**, A86 (1964).
- [115] G. R. Hertel and H. M. Clark, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1930 (1961).
- [116] A. J. Shuskus, *Phys. Rev.*, **127**, 1529 (1962).
- [117] R. S. Title, *Phys. Rev.*, **131**, 623 (1963).
- [118] J. E. Bennett, J. F. Gibson and D. J. E. Ingram, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A240**, 67 (1957).
- [119] A. Ehrenberg, *Arkiv Kemi*, **19**, 119 (1962).
- [120] H. Levanon, G. Stein and Z. Luz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5292 (1968).
- [121] A. Abragam and M. H. Pryce., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A205**, 135 (1951).
- [122] H. A. Kuska, et al., "Radical Ions", Interscience Publishers, New York (1968).
- [123] B. R. McGarvey, *J. Chem. Phys.*, **38**, 388 (1963).

- [124] B. Bleaney and M. C. M. O'Brien, *Proc. Phys. Soc.*, **B69**, 1216 (1956).
- [125] J. Lambe and C. Kikuchi, *Phys. Rev.*, **118**, 71 (1960).
- [126] R. H. Hoskins and B. H. Soffer, *Phys. Rev.*, **133**, A490 (1964).
- [127] J. H. M. Thornley, C. G. Windsor and J. Owen, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A284**, 252 (1965).
- [128] W. Low, *Phys. Rev.*, **109**, 256 (1958).
- [129] W. Low and R. S. Rubins, *Phys. Letters (Netherlands)*, **1**, 316 (1962).
- [130] F. S. Ham and S. Geschwind., "Electron Paramagnetic Resonance", Plenum Press, New York (1969).
- [131] J. W. Orton, et al., *Proc. Phys. Soc.*, **78**, 554 (1961).
- [132] R. E. Coffman, *J. Chem. Phys.*, **48**, 609 (1968).
- [133] S. Geschwind and J. P. Remeika, *J. Appl. Phys.*, **33**, 370 (1962).
- [134] W. Low and P. M. Llewellyn, *Phys. Rev.*, **110**, 842 (1958).
- [135] B. R. McGarvey, *Inorg. Chem.*, **5**, 476 (1966).
R. G. Hayes, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2210 (1966).
- [136] B. Bleaney, et al., *Phil. Mag.*, **45**, 992 (1954).
- [137] W. Low, "Paramagnetic Resonance in Solids", Academic Press Inc., New York (1960).
- [138] J. H. E. Griffiths and J. Owen, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A213**, 459 (1952),
A226, 96 (1954).
- [139] C. J. Ballhausen and H. B. Gray, "Molecular Orbital Theory", W. A. Benjamin, Inc., New York (1964).
- [140] J. W. Orton, "Electron Paramagnetic Resonance", Iliffe Books Ltd., London (1968).
- [141] B. R. McGarvey and R. L. Carlin (ed.), "Transition Metal Chemistry", Vol. 3, Marcel Dekkar, New York (1966).
- [142] J. Owen and J. H. M. Thornley, "Covalent Bonding and Magnetic Properties of Transition metal Ions", *Rept. Prog. Phys.*, **29**, 675 (1966).
- [143] W. Feller, "An Introduction to Probability Theory and its Applications", Vol. 1, John-Wiley, New York (1950).
- [144] J. W. H. Schreurs, G. E. Bloemgren and G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **32**, 1861 (1960).
- [145] M. P. Eastman, R. G. Kooser, M. R. Das and J. H. Freed, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2690 (1969).
- [146] R. C. Tolman "The Principles of Statistical Mechanics", Oxford University Press (1938).
- [147] U. Fano, *Rev. Mod. Phys.*, **29**, 74 (1957).
- [148] C. P. Slichter "Principles of Magnetic Resonance", Harper and Row, New York (1963).

- [149] R. M. Lynden-Bell "Prog. NMR. Spectroscopy", **2**, 163 (1967).
- [150] A. G. Redfield, *Adv. Mag. Res.*, **1**, 1 (1965).
- [151] J. H. Freed and G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **39**, 326 (1963).
- [152] R. Kubo and K. Tomita, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 888 (1954).
- [153] A. Abragam, "The Principle of Nuclear Magnetism", Oxford University Press (1961).
- [154] P. J. Zandstra and S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, **35**, 757 (1961).
- [155] F. C. Adam and S. I. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1518 (1958).
- [156] R. F. Adams and N. M. Atherton, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 7 (1968).
A. W. Rutter and E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2338 (1968).
- [157] N. Hirota, *J. Phys. Chem.* **71**, 127 (1967).
- [158] R. Pritchett, *Mol. Phys.*, **12**, 481 (1967).
- [159] I. C. P. Smith and A. Carrington, *Mol. Phys.*, **12**, 439 (1967).
- [160] J. H. Freed and G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1156 (1962).
- [161] P. D. Sullivan and J. R. Bolton, *Advan Mag. Resonance*, **4**, 39 (1970).
- [162] E. L. Cochran, F. J. Adrian, and V. A. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **40**, 213 (1963).
- [163] R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963).
- [164] E. de Boer and E. L. Mackor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1513 (1964).
- [165] A. H. Reddoch, *Chem. Phys. Letters*, **10**, 108 (1971).
- [166] N. M. Atherton and A. E. Goggins, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1702 (1966).
- [167] R. F. Adams and N. M. Atherton, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 649 (1969).
- [168] P. S. Gill and T. E. Gough, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1997 (1968).
- [169] Neiva-Correia, A. F. Ph. D. Thesis, University of Amsterdam (1967).
- [170] T. Shiga, A. Boukhours and P. Douzou, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4264 (1967).
- [171] H. S. Gutowsky, D. W. McCall and C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 279 (1953).
H. M. McConnell *J. Chem. Phys.*, **28**, 430 (1958).
- [172] A. Carrington, *Mol. Phys.*, **5**, 425 (1962).
- [173] J. I. Kaplan, *J. Chem. Phys.*, **28**, 278 (1958). **29**, 462 (1958).
- [174] S. J. Alexander, *J. Chem. Phys.*, **37**, 967 (1962).
- [175] S. J. Alexander, *J. Chem. Phys.*, **37**, 974 (1962).
- [176] J. H. Freed and G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3623 (1964).
- [177] J. H. Freed and G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **39**, 326 (1963).
A. Hudson and G. R. Luckhurst, *Chem. Rev.* **69**, 191 (1969).
- [178] A. Carrington and H. C. Lonquet-Higgins, *Mol. Phys.*, **5**, 447 (1962).
- [179] R. Wilson and D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **44**, 154 (1966).
- [180] A. Carrington, A. Hudson and G. R. Luckhurst, *Proc. Roy. Soc.*, **A284**, 582 (1965).

- [181] J. Gendell, J. H. Freed and G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **41**, 949 (1964).
B. L. Silver, Z. Luz and C. Edeu, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4258 (1966).
- [182] J. H. Freed and G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1815 (1964).
- [183] D. J. M. Fassaert and E. de Boer, *Mol. Phys.*, **21**, 485 (1971).
- [184] J. H. Freed, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2077 (1964).
- [185] G. R. Luckhurst, "Electron Spin Relaxation in Liquids", Ed. L. T. Muns and P. W. Atkins, Plenum, New York (1972).
- [186] J. H. Freed, G. V. Bruno and C. Polnaszek, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3385 (1971).
J. H. Freed, "Electron Spin Relaxation in Liquids", Plenum, New York, (1972). 这书中有许多文章均专讲液体中自旋弛豫问题。
- [187] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 1 (1943).
- [188] P. W. Atkins and D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **44**, 169 (1966).
G. Nyberg, *Mol. Phys.*, **12**, 69 (1967) **17**, 87 (1969).
- [189] A. Carrington and G. R. Luckhurst, *Mol. Phys.*, **8**, 125 (1964).
- [190] M. Glasbeck, van Voorst and G. J. Hoijtink., *J. Chem. Phys.*, **45**, 1852 (1966).
- [191] A. Carrington and G. R. Luckhurst, *Mol. Phys.*, **8**, 125 (1964).
G. R. Luckhurst, *Mol. Phys.*, **10**, 543 (1966).
A. Hudson and G. R. Luckhurst, *Chem. Rev.*, **69**, 191 (1969).
- [192] G. R. Luckhurst, "Electron Spin Relaxation in Liquids", Ed. L. T. Munus and P. W. Atkins, Plenum, New York (1972).
- [193] G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **42**, 4275 (1965).
- [194] G. K. Fraenkel, *J. Phys. Chem.*, **71**, 139 (1967).
- [195] R. D. Allendoerfer and P. H. Rieger, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3410 (1967).
- [196] R. J. Farber and G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2462 (1967).
- [197] J. S. Hyde, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1806 (1965).
- [198] J. S. Hyde and A. H. Maki, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3117 (1964).
- [199] C. Steelink, J. D. Fitzpatrick, L. D. Kispert and J. Hyde, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4354 (1968).
- [200] A. H. Maki, R. D. Allen doerfer, J. C. Danner and R. C. Keyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4225 (1968).
- [201] R. J. Cook and D. H. Whiffen, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2908 (1965).
- [202] R. J. Cook and D. H. Whiffen, *J. Phys. Chem.*, **71**, 93 (1967).
- [203] D. J. I. Fry and P. M. Llewellyn, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A266**, 84 (1962).
- [204] H. Seidel, *Z. Physik*, **165**, 218, 239 (1961).
- [205] W. C. Holton and H. Blum, *Phys. Rev.*, **125**, 89 (1962).
- [206] G. H. Rist and J. S. Hyde, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4633 (1970).

- [207] R. D. Allendoerfer and A. H. Maki, *J. Mag. Resonance.*, **3**, 396 (1960).
- [208] R. Beringer and M. A. Heald, *Phys. Rev.*, **95**, 1474 (1954).
M. A. Heald and R. Beringer, *Phys. Rev.*, **96**, 645 (1954).
- [209] C. J. Ultee, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1873 (1960).
- [210] C. J. Ultee, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1080 (1965).
- [211] E. R. Rawson and R. Beringer, *Phys. Rev.*, **88**, 677 (1952).
- [212] C. C. McDonald, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3159 (1963).
N. M. Atherton and I. P. Cook, *Mol. Phys.*, **19**, 417 (1970).
- [213] A. Abragam and J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, **92**, 1448 (1953).
- [214] A. Carrington, D. H. Levy and T. A. Miller, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4093 (1966).
- [215] N. F. Ramsay, "Nuclear Moments", Wiley, New York (1953).
- [216] H. E. Radford, et al., *Phys. Rev.*, **123**, 153 (1961).
J. S. M. Harvey, *Proc. Roy. Soc.*, **A285**, 581 (1965).
- [217] G. Schwartz, *Phys. Rev.*, **97**, 380 (1955).
- [218] A. Carrington, D. H. Levy and T. A. Miller, *Adv. Chem. Phys.*, **18**, 149 (1970).
- [219] R. L. Brown and H. E. Radford, *Phys. Rev.*, **147**, 6 (1966).
- [220] A. Carrington, P. N. Dyer and D. H. Levy, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1756 (1967).
A. Carrington and D. H. Levy, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1298 (1966).
- [221] R. A. Frosch and H. M. Foley, *Phys. Rev.*, **88**, 1337 (1952).
- [222] G. C. Dousmanis, *Phys. Rev.*, **97**, 967 (1955).
- [223] A. Carrington, D. H. Levy, and T. A. Miller, *Proc. Roy. Soc.*, **A298**, 340 (1967).
A. Carrington, D. H. Levy and T. A. Miller, *Mol. Phys.*, **13**, 401 (1967).
- [224] A. Carrington, D. H. Levy and T. A. Miller, *Proc. Roy. Soc.*, **A293**, 108 (1966).
- [225] A. Carrington, A. R. Fabris and N. J. D. Lucas, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5545 (1968).
- [226] A. Carrington, A. R. Fabris and N. J. D. Lucas, *Mol. Phys.*, **16**, 195 (1969).
- [227] A. Carrington, et al., *Mol. Phys.*, **20**, 961 (1971).
- [228] R. Renner, *Z. Physik*, **92**, 172 (1934).
J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **3**, 16 (1960).
J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.*, **36**, 519 (1962).
- [229] C. P. Poole Jr., "Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques", Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York (1967).

- [230] T. H. Wilmhurst, "Electron Spin Resonance Spectrometers", Hilger, London (1967).
- [231] R. S. Alger, "Electron Paramagnetic Resonance Techniques and Applications", Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York (1968).
- [232] R. Wilson and D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **44**, 154 (1966).
- [233] D. J. E. Ingram, "Biological and Biochemical Applications of Electron Spin Resonance", Hilger, London (1969).
- [234] M. T. Jones, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2592 (1963).
- [235] B. G. Segal, M. Kaplan and G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **43**, 4191 (1965).
- R. D. Allendoerfer, *J. Chem. Phys.*, **55**, 3615 (1971).
- [236] W. R. Knolle, Ph. D. Thesis, University of Minnesota (1970).