

Дж. Вертц
Дж. Болтон

теория
и практические приложения
метода ЭПР

ELECTRON SPIN RESONANCE

**Elementary theory and
Practical applications**

JOHN E. WERTZ

*Professor of Chemistry
University of Minnesota*

JAMES R. BOLTON

*Professor of Chemistry
University of Western Ontario*

**McGraw-Hill Book Company New York
1972**

Дж. Вертц
Дж. Болтон

|

**Теория
и практические приложения
метода ЭПР**

|

Перевод с английского
канд. хим. наук М. Г. ГОЛЬДФЕЛЬДА

Под редакцией
профессора Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬДА

|

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1975

Книгу, посвященную широко применяемому в практике методу электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), можно рассматривать как ценное настольное руководство для любой лаборатории, где используется этот метод. От ранее издававшихся в этой области пособий книгу отличает строгая методическая продуманность: она содержит практически все, что нужно знать и уметь исследователю, применяющему метод ЭПР, и не содержит ничего лишнего.

Книга предназначена для широкого круга специалистов — химиков, физиков, биологов. Она будет одинаково полезна как опытному исследователю, так и начинающему научному сотруднику или студенту, впервые сталкивающемуся с этой областью науки.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

В отечественной и зарубежной литературе имеется достаточно много монографий, посвященных методу электронного парамагнитного резонанса и его применениям в различных областях химии, физики и биологии, чтобы поставить под сомнение целесообразность перевода и публикации еще одной книги. Тем не менее предлагаемый вниманию советского читателя труд Дж. Вертца и Дж. Болтона «Теория и практические приложения метода ЭПР» заслуживает самого пристального внимания многочисленных категорий научных работников, так или иначе использующих этот, ставший универсальным, метод исследования.

Основной отличительной чертой книги Дж. Вертца и Дж. Болтона является то, что в ней содержится материал, достаточный для полного освоения теории и техники ЭПР в том объеме, который необходим экспериментаторам, не являющимся специалистами в радиоспектроскопии как таковой. Действительно, с одной стороны, в монографии можно найти ответы почти на все вопросы, возникающие при регистрации и интерпретации спектров ЭПР самых различных систем. С другой стороны, для понимания изложенного материала не требуется предварительных знаний, выходящих за пределы общих курсов математики и физики для естественных факультетов. Это не значит, что книга элементарно проста. Овладение методом потребует от читателя настойчивости при освоении теоретических основ и разборе многочисленных конкретных примеров. В отличие от многих книг такого типа монография Дж. Вертца и Дж. Болтона почти не содержит ничего лишнего. Авторы не увлекаются обзором отдельных экспериментальных данных и целых областей науки, в которых используется метод ЭПР. Подобные обзоры часто устаревают еще до публикации. Данная книга посвящена принципам методов анализа и интерпретации спектров ЭПР, а конкретные примеры приводятся только в иллюстративных целях. Особенно полезны задачи, помещенные в конце каждой главы. Я полагаю, что те из читателей, кто решит все задачи, могут считать себя подготовленными для практической работы в этой области.

Монография не свободна от недостатков. Несколько выпадает из общего стиля книги гл. 14. Составляющий ее содержание обзор применений метода ЭПР в биологии неполон и не содержит последних данных в этой области. К недостаткам книги, по-видимому, следует отнести также отсутствие хотя бы краткого изложения основ теоретико-групповых методов анализа, тем более что авторы иногда пользуются их результатами.

В последние годы радиоспектроскопические методики перестали быть экзотикой, доступной лишь немногим физическим лабораториям. Они превратились в стандартную экспериментальную технику, которую широко используют химики, физики и биологи. Нет сомнений в том, что книга Дж. Вертца и Дж. Болтона будет способствовать повышению научного уровня прикладных радиоспектроскопических исследований.

Л. Блюменфельд

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРОВ

За время, прошедшее с момента открытия (1944 г.) Е. К. Завойским явления электронного парамагнитного резонанса, методом спектроскопии ЭПР получены подробные сведения о структуре многих органических и неорганических парамагнитных соединений. Вряд ли даже через несколько лет после этого открытия Завойского кто-либо из химиков представлял себе, сколь разнообразными окажутся системы, для исследования которых будет полезен метод ЭПР. В этой книге мы старались дать как можно больше примеров спектров ЭПР, чтобы показать многообразие применений метода. Мы не стремились охватить всю литературу в какой-либо одной области применений ЭПР, тем не менее в монографии приводятся ссылки на все важнейшие статьи и обзоры.

Эта книга возникла на основе краткого курса лекций по ЭПР, прочитанных в Американском химическом обществе. Окончательный ее вариант сформировался после существенного пересмотра и расширения лекционного материала. Опыт чтения подобных курсов убедил нас в том, что электронный парамагнитный резонанс вызывает интерес у многих химиков, физиков и биологов. Математическое образование большинства слушателей этих лекций по ЭПР ограничивалось основами анализа. Их знакомство с теорией молекулярной структуры преимущественно сводилось к элементарному курсу физической химии. Наша книга рассчитана именно на такую категорию читателей. Однако оказалось, что по уровню изложения она подходит и для более подготовленных аспирантов и дипломников различных специальностей. Химики, работающие в промышленности, также сочли для себя полезными наши лекции как материал для самостоятельного изучения предмета. Для студентов, даже хорошо подготовленных, представит интерес весь дополнительный материал по математическим методам и элементарной квантовой механике, особенно по теории угловых моментов, данный в виде приложений в конце книги.

В первых главах материал излагается сравнительно просто. Однако по мере появления у читателя навыков в применении спин-операторов и матричных методов возрастет и степень

понимания возможностей метода ЭПР. Особое значение в этом отношении имеют задачи, помещенные в конце каждой главы. Сложность изложения теоретического материала постепенно возрастает и достигает максимума в гл. 11 и 12, посвященных ионам переходных металлов. Те, кто преодолевает этот уровень, смогут без особых затруднений знакомиться с большей частью публикуемой литературы по ЭПР.

Авторы благодарят своих коллег, студентов и друзей, ознакомившихся с рукописью и высказавших критические замечания.

Дж. Вертц
Дж. Болтон

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

1-1. Введение

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) можно рассматривать как замечательное развитие опыта Штерна—Герлаха. В одном из наиболее фундаментальных экспериментов, предпринятых с целью исследования структуры вещества, Штерн и Герлах установили, что суммарный электронный магнитный момент атома может принимать в магнитном поле лишь некоторые дискретные ориентации. Позднее Уленбек и Гаудсмит связали факт наличия у электрона магнитного момента с глубокой концепцией существования электронного спина. Независимо от того, представляет ли для читателя непосредственный интерес огромное число систем, исследование которых возможно методом ЭПР, необходимо составить себе общее представление о возможностях этого метода. К тому же, едва ли существует метод, овладение которым в большей степени способствует ясному пониманию общих основ квантовой механики.

Большая часть наших сведений о структуре молекул получена путем анализа молекулярных спектров поглощения. Эти спектры получают, измеряя ослабление потока электромагнитного излучения при прохождении через образец в зависимости от длины волны (или частоты) излучения. Линии или полосы в спектре соответствуют переходам между уровнями энергии в молекуле. Таким образом, частоты линий и полос являются мерой энергетического интервала, разделяющего два уровня. При наличии достаточного количества экспериментальных данных и использовании некоторых теоретических правил можно, исходя из спектра, построить диаграмму энергетических уровней молекулы. Сопоставление этой диаграммы с наблюдаемым спектром ясно показывает, что из всех переходов, которые можно нарисовать между энергетическими уровнями, реализуются лишь немногие «разрешенные» переходы. Для предсказания разрешенных переходов необходимо знать правила отбора.

Электромагнитное излучение можно рассматривать как связанные между собой электрическое и магнитное поля, колеблющиеся перпендикулярно друг другу и направлению распространения (рис. 1-1). В большинстве случаев с молекулами взаимодействует электрическая компонента поля. Для того чтобы было возможно поглощение излучения, должны выполняться два

условия: 1) энергия кванта излучения должна соответствовать интервалу между энергетическими уровнями в молекуле; 2) колеблющееся электрическое поле должно приводить к возникновению осциллирующего электрического диполя в молекуле. Например, электромагнитное излучение микроволнового диапазона взаимодействует с молекулами, имеющими постоянный электрический диполь (HCl). При этом осциллирующий электрический диполь возникает благодаря вращению молекулы. Точно так же инфракрасное излучение взаимодействует лишь с такими колебательными степенями свободы, которые обеспечивают изменение электрического дипольного момента молекулы.

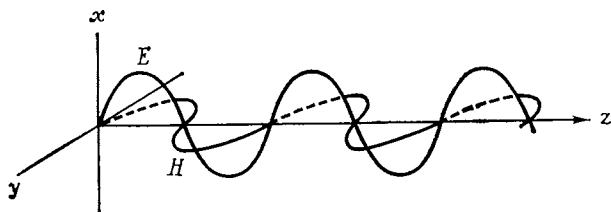


Рис. 1-1. Мгновенные значения амплитуд электрической и магнитной компонент поля в распространяющейся электромагнитной волне.

Следует ожидать, что молекула с постоянным магнитным диполем будет взаимодействовать с магнитной компонентой электромагнитного излучения. Обычно даже при облучении молекул в широком диапазоне частот не удается обнаружить поглощения, которое можно было бы приписать магнитным взаимодействиям. Однако, если образец поместить в статическое магнитное поле, на одной или нескольких характеристических частотах можно обнаружить поглощение, обусловленное изменением магнитного дипольного момента.

Спектрометр ЭПР, возможная схема которого изображена на рис. 1-2, б, представляет собой устройство для обнаружения магнитных дипольных переходов. На рис. 1-2, а для сравнения показана схема оптического спектрометра, из которой можно усмотреть аналогию в функциях некоторых элементов этих двух измерительных устройств. В обоих случаях монохроматическое электромагнитное излучение подают на образец и наблюдают за изменениями интенсивности излучения, прошедшего через образец с помощью подходящего детектора. Поглощение будет происходить только в том случае, когда энергия кванта падающего излучения равна расстоянию между уровнями энергии. Необходимость статического магнитного поля — отличительная черта магнитных дипольных переходов*. В отсутствие магнит-

* Статическое магнитное поле может быть не только внешним, но и обусловленным, например, собственными магнитными моментами атомных ядер в молекуле.

ного поля энергетические уровни магнитного диполя совпадают. Постоянные магнитные моменты молекул могут быть связаны или с электронами, или с ядрами. Их наличие тесно связано с механическими моментами* ядер и электронов. Фундамен-

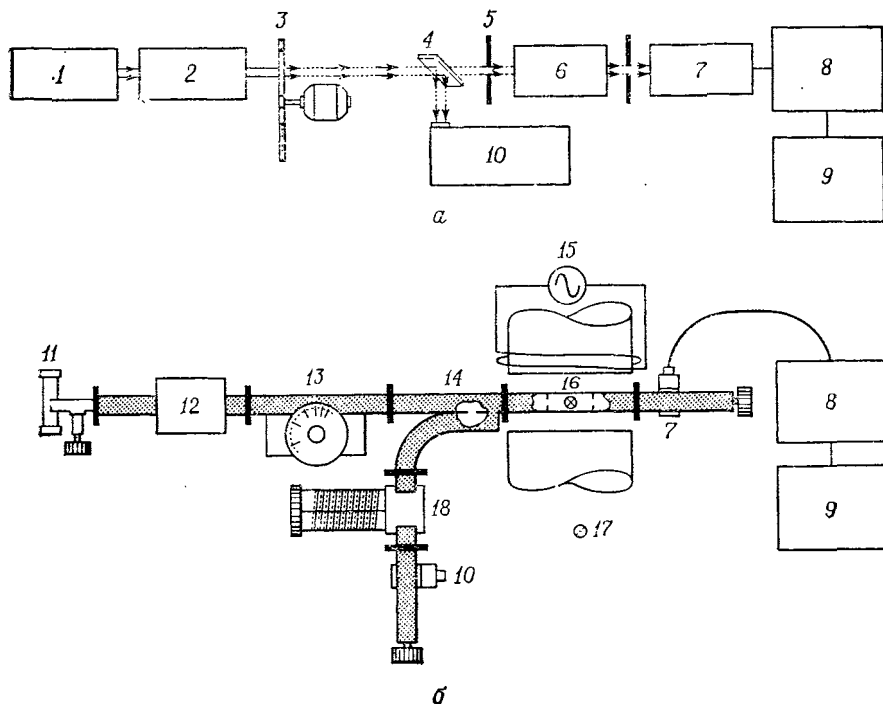


Рис. 1-2. а — Блок-схема оптического спектрометра. б — Блок-схема аналогового спектрометра ЭПР.

1 — источник света; 2 — монохроматор; 3 — вращающийся сектор; 4 — полупрозрачное зеркало; 5 — отверстие связи; 6 — кювета с образцом; 7 — детектор; 8 — усилитель; 9 — самописец; 10 — следящий детектор; 11 — клистрон; 12 — изолятор; 13 — аттенуатор; 14 — ответвитель; 15 — модулятор поля; 16 — резонатор; 17 — образец; 18 — волномер.

тальным свойством, природу которого нам предстоит выявить, является квантование угловых моментов.

Магнитные моменты, обусловленные электронами, связаны с наличием нескомпенсированного спинового или орбитального углового момента либо с их комбинацией. В подавляющем большинстве случаев более 99% магнитного момента обусловлено спином, а орбитальный угловой момент электрона дает лишь небольшой вклад. Резонансное поглощение излучения такими системами в статическом магнитном поле называют

* Термины «момент импульса», «механический момент» и «угловой момент» равнозначны. — *Прим. ред.*

«парамагнитным резонансом», «электронным парамагнитным резонансом», «электронным спиновым резонансом». Термин «резонанс» отражает необходимость строгого соответствия между расстоянием, разделяющим энергетические уровни молекулы, и энергией кванта электромагнитного излучения. Резонансные переходы между энергетическими уровнями ядерных диполей изучаются методом ядерного магнитного резонанса. Термин «электронный парамагнитный резонанс» был предложен Вивером как термин, учитывающий вклад и орбитального, и спинового момента электрона *. Этот термин получил широкое распространение и используется в настоящей книге **.

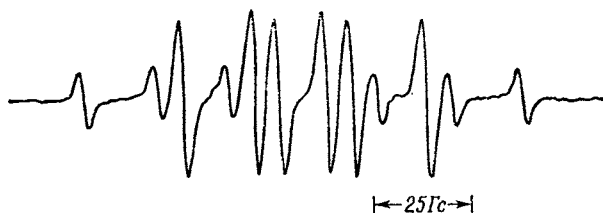


Рис. 1-3. Спектр ЭПР (первая производная поглощения) ион-радикалов NH_3^+ , захваченных в монокристалле твердого NH_4ClO_4 . Этот спектр будет обсужден в разд. 4-6 [1].

Спектры ЭПР могут содержать значительную химическую информацию. Уже краткая сводка структурных и кинетических данных, которые можно получить из спектров на рис. 1-3—1-5, показывает, сколь разнообразны применения метода. Каждый из спектров позднее будет рассмотрен особо.

На рис. 1-3 изображен спектр ЭПР γ -облученного перхлората аммония. Число линий, расстояние между ними и их относительные интенсивности однозначно свидетельствуют о том, что спектр принадлежит частице с одним ядром, имеющим спин $I=1$, и тремя ядрами со спинами $I=1/2$. Несомненно, что такой частицей является радикал NH_3^+ (разд. 4-6).

* В действительности этот термин применялся еще в первых работах Завойского.— *Прим. ред.* (Исключение составляет ряд газозафазных систем. Некоторые молекулы имеют ненулевой суммарный орбитальный момент при нулевом спине. Например, состояние $^1\Delta$ молекулы O_2 характеризуется орбитальным моментом относительно межъядерной оси, равным двум, но нулевым спиновым моментом. Эти молекулы могут обнаруживать ЭПР в газовой фазе. Для таких эффектов термин «электронный спиновый резонанс» не подходит.)

** В оригинале используется термин «электронный спиновый резонанс», поскольку способ описания эффекта основан на теории спинового момента электрона. Даже при наличии орбитального вклада применяется спин-гамма-тониян. При этом рассматривают «эффективный» спин, содержащий вклад от орбитального и спинового моментов. В переводе, однако, мы следуем сложившейся в советской литературе традиции.— *Прим. ред.*

На рис. 1-4 показан спектр ЭПР центров, которые образуются при γ -облучении монокристалла тетрафторида ксенона (разд. 4-6). И в этом случае число линий, расстояние между ними и их интенсивность позволяют утверждать, что этот спектр дают молекулы, содержащие один атом ксенона и один атом фтора, т. е. молекулы XeF . Однозначная идентификация ксенона связана с наблюдением линий, обусловленных его различными изотопами.

На рис. 1-5 представлен спектр ЭПР радикала $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$, образующегося в качестве промежуточной частицы при УФ-фо-

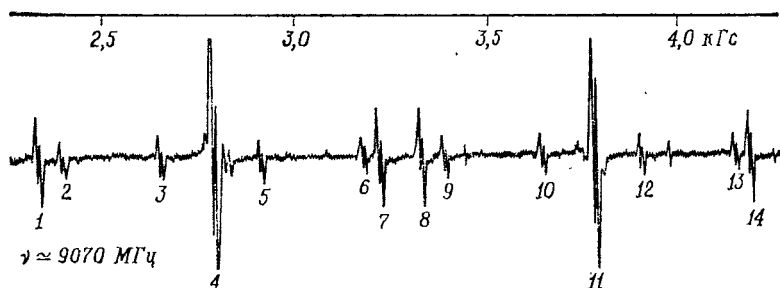


Рис. 1-4. Спектр ЭПР (первая производная поглощения) молекулы XeF в монокристалле XeF_4 . Нумерованные линии обсуждаются в разд. 4-6 [2].

толизе раствора перекиси водорода в этаноле (задача 4-13д). Это хороший пример использования спектров ЭПР для идентификации свободнорадикальных промежуточных продуктов в химических реакциях.

Интерпретация спектров ЭПР отнюдь не всегда проста. Однако сама сложность этих спектров содержит важную информацию о структуре или ближайшем окружении частицы.

Спектроскопия ЭПР — метод, применимый только для систем с ненулевым суммарным электронным спиновым моментом. Этому условию, однако, удовлетворяет большое число систем, в частности:

1. *Свободные радикалы в твердой, жидкой и газовой фазах.* Под свободным радикалом понимают молекулу, содержащую один неспаренный электрон.

2. *Некоторые точечные дефекты (локальные нарушения кристаллической решетки) в твердых телах.* В этом классе систем наиболее изучены F -центры — электроны, захваченные вакансиями отрицательных ионов. Дефицит электрона («положительная дырка») также может образовать парамагнитный центр (разд. 8-5).

3. *Бирадикалы.* Это молекулы, содержащие два неспаренных электрона, удаленные на такое расстояние, что взаимодействие

между ними оказывается очень слабым. Такие молекулы ведут себя как два слабо взаимодействующих свободных радикала (разд. 10-11).

4. Системы в триплетном состоянии (два неспаренных электрона). Некоторые из таких молекул находятся в триплетном основном состоянии. Другие переходят в триплетное состояние при термическом или оптическом возбуждении (гл. 10).

5. Системы с тремя и более неспаренными электронами.

6. Ионы многих переходных и редкоземельных металлов (гл. 11 и 12).

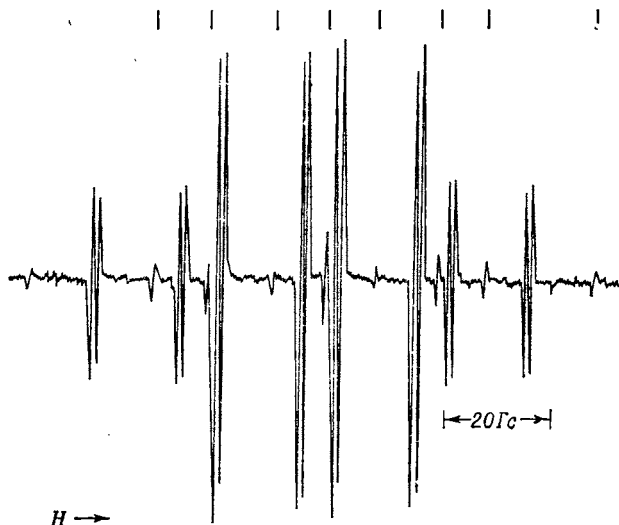


Рис. 1-5. Спектр ЭПР радикала $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$, полученного путем продолжительного фотолиза ультрафиолетовым излучением смеси H_2O_2 и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Слабые линии, указанные сверху, принадлежат радикалу $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$ [3].

Для интерпретации спектров ЭПР необходимо понимание основных положений квантовой механики, в особенности теории угловых моментов. Лучшее всего оно достигается путем реконструкции спектра ЭПР из некоторых основных параметров, полученных при квантовомеханическом рассмотрении системы. Для того чтобы интерпретировать и реконструировать спектр ЭПР, желательно хотя бы немного знать следующее:

1. Угловой момент, его представление с помощью квантовых чисел, соотношение с магнитным моментом (приложение Б).

2. Основные характеристики радиоспектрометров магнитного резонанса.

3. Решение уравнения Шредингера для простых систем с небольшим числом энергетических уровней. Решение таких задач существенно облегчается при знакомстве с некоторыми приемами

квантовой механики, такими, как операторный метод, матричная алгебра, диагонализация матриц (приложение А).

Перечисленные элементарные аспекты будут рассматриваться по мере надобности в основном тексте или в приложениях таким образом, что и читатель, не имеющий навыков в квантовой механике, сможет разобраться в принципах ЭПР. Теоретические основы будут развиваться в книге постепенно. Помимо этих фундаментальных теоретических основ спектроскопии ЭПР, имеется несколько аспектов метода, для понимания которых необходим специальный материал, перечисленный ниже:

1. Свойства многих систем не зависят от их ориентации в магнитном поле, т. е. такие системы *изотропны*. Однако имеются *анизотропные* системы, наблюдаемые свойства которых существенно зависят от ориентации. Для описания систем, обладающих анизотропией, обычно требуется шесть независимых параметров. Удобно расположить эти параметры в симметричную таблицу, называемую 3×3 -тензором. В приложении А приведены простые примеры тензоров. Другие многочисленные примеры будут встречаться в последующих разделах книги.

2. При рассмотрении ионов переходных металлов необходимо детально знать картину расщепления орбитальных и спиновых уровней в кристаллическом поле различной симметрии.

3. При интерпретации спектров π -электронных органических свободных радикалов полезно иметь некоторое представление о распределении неспаренного электрона по π -электронной системе. В первом приближении для такого рода оценок может служить метод молекулярных орбиталей Хюккеля (метод МОХ, гл. 5). Интерпретировать спектры, не пользуясь хотя бы простыми математическими выкладками, будет весьма затруднительно. К сожалению, метод МОХ для некоторых классов соединений может приводить к ошибочным выводам. В этих случаях приходится прибегать к более строгим теоретическим расчетам.

4. На спектры ЭПР могут влиять факторы, зависящие от времени, такие, как химический или электронный обмен, или молекулярное движение (например, внутреннее вращение или переориентация скачками). Анализ этих эффектов позволяет получить определенную информацию о кинетике ряда процессов. Но и в отсутствие таких кинетических эффектов на спектры ЭПР влияет время жизни спинового состояния. Эти вопросы рассматриваются в гл. 9.

1-2. Энергия магнитного диполя в магнитном поле

Многие спектры ЭПР столь просты и интерпретация их столь доступна, что можно с их помощью делать важные выводы даже при весьма поверхностном представлении о теоретических

основах метода. В первых трех главах изложены некоторые сведения, позволяющие интерпретировать простые спектры ЭПР.

Тем, кто недостаточно владеет основами квантовой механики углового момента, придется начать с рассмотрения системы не взаимодействующих магнитных диполей в постоянном магнитном поле. Такие диполи могут представлять ядерные или идеализированные электронные магнитные диполи. Магнитный дипольный момент μ определяется из выражения

$$W = -\mu \cdot \mathbf{H} = -\mu H \cos(\mu, \mathbf{H}), \quad (1-1)$$

где W — энергия магнитного дипольного момента μ в поле $\mathbf{H}$, а $(\mu, \mathbf{H})$ — угол между векторами μ и $\mathbf{H}$.

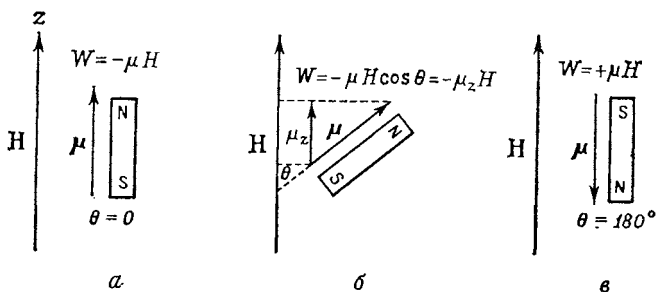


Рис. 1-6. Зависимость энергии классического магнитного диполя в магнитном поле от угла θ между направлением магнитного поля и осью диполя.

$a \rightarrow \theta = 0$ (конфигурация с минимальной энергией); $б \rightarrow$ произвольный угол θ ; $в \rightarrow \theta = 180^\circ$ (максимальная энергия).

Читателя, незнакомого с понятием скалярного произведения, мы отсылаем к приложению А (разд. А-4). При положительном μ энергия минимальна, когда угол $(\mu, \mathbf{H})$ равен нулю. Для данного $\mathbf{H}$ максимум энергии $W_{\text{макс}} = +\mu H$ достигается, когда угол $(\mu, \mathbf{H})$ равен π , т. е. при антипараллельной ориентации диполя относительно $\mathbf{H}$ (рис. 1-6). Величина μ измеряется в единицах энергии на единицу напряженности магнитного поля (эрг на гаусс). Если бы энергия взаимодействия $-\mu \cdot \mathbf{H}$ в поле порядка нескольких сотен гаусс при температуре 300 К была велика по сравнению с kT , то практически все диполи были бы ориентированы вдоль $\mathbf{H}$ (случай минимальной энергии). При этом должен возникнуть макроскопический магнитный момент на единицу объема вещества $\mathcal{M}$ (называемый также намагничиванием), который приближенно равен $N\mu$, где N — число диполей в единице объема. Однако, за исключением очень низких температур и очень больших магнитных полей, обычно $\frac{\mu H}{kT} \ll 1$, поэтому $\mathcal{M}$ на несколько порядков величины меньше, чем $N\mu$, даже для сравнительно больших электронных магнитных диполей.

Величину намагничивания определяют путем измерения силы, действующей на образец в неоднородном магнитном поле. Величина $\mathcal{M}$ связана с величиной приложенного поля коэффициентом пропорциональности χ — магнитной восприимчивостью, которая для магнитно-разбавленных образцов в простейшем случае дается выражением

$$\chi = \frac{\mathcal{M}}{H} = \frac{N\mu^2}{3kT}. \quad (1-2)$$

Простейший случай соответствует системам с одним неспаренным электроном и нулевым орбитальным моментом. Восприимчивость χ экспериментально определяется только из произведения $N\mu^2$. Для определения μ^2 нужно установить значение N из других данных. Метод ЭПР позволяет независимо определить N и μ .

1-3. Квантование углового момента

По законам классической физики угол (μ , $\mathbf{H}$) может принимать любые значения. Однако поведение электронов и ядер подчиняется законам квантовой механики. Полезную аналогию поведению углового момента электронов и ядер дает рассмотрение поведения частицы массы m , движущейся по кругу [4]. При мгновенной скорости v момент количества движения частицы $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. Квантовомеханической частице соответствует волна де Бройля: $\lambda = h/p$. Квадрат амплитуды этой волны в любой точке окружности является мерой вероятности нахождения частицы в данной точке. Чтобы эта вероятность не зависела от времени, волновая функция должна быть однозначной. Иначе говоря, при распространении вдоль окружности волна не должна сама себя гасить вследствие интерференции. Отсюда следует, что длина окружности должна быть равна целому числу M длин волн де Бройля:

$$2\pi r = M\lambda = M \frac{h}{p}.$$

Таким образом,

$$pr = p_z = M \frac{h}{2\pi}.$$

Величина p_ϕ — угловой момент частицы — должна быть равна произведению целого числа $h/2\pi$ ($\equiv \hbar$), причем $M=0, 1, 2, 3, \dots$. То обстоятельство, что p_ϕ относится к некоторой фиксированной оси (в дальнейшем называемой осью z), выражается символом p_{ϕ_z} и означает угловой момент для вращения вокруг оси z .

Эту простейшую модель можно непосредственно применить при рассмотрении углового момента электронов и ядер относительно оси двухатомной молекулы. Если $M=0$, то говорят, что

электроны находятся на σ -орбиталях; если $M=1$, то электроны находятся на π -орбиталях. В большинстве стабильных свободных радикалов неспаренный электрон находится на π -орбиталях.

Важное заключение, вытекающее из рассмотрения движения частицы по кругу, состоит в квантовании углового момента. Однако вышеприведенный «вывод» с использованием соотношения де Бройля справедлив только при условии постоянства потенциальной энергии (как это и было в рассмотренном случае). Недостатком использования соотношения де Бройля является также неопределенность выбора направления p_ϕ .

В атомах движение электронов не ограничено плоскостью. Для описания свойств углового момента электрона необходимо рассмотреть движение электрона по сферической поверхности. Такая модель [4] позволяет сделать вывод, что квантуется не только полный момент, но и его проекция на любое выделенное направление в пространстве. Допустимые значения орбитального углового момента одного электрона выражаются формулой $\hbar\sqrt{l(l+1)}$, где l принимает значения 0, 1, 2, 3, ... Этим значениям орбитального квантового числа l отдельного электрона в атомных спектрах соответствуют спектроскопические обозначения $s, p, d, f, \dots$. Для квантовых чисел полного орбитального углового момента молекул $L=0, 1, 2, 3, \dots$ введены обозначения $S, P, D, F, \dots$.

В то время как орбитальный момент одиночного электрона выражается формулой $\hbar\sqrt{l(l+1)}$, допустимые значения его проекции на любое выделенное направление в пространстве равны $M_l\hbar$, так же как и для частицы, движущейся по кругу. M_l принимает целочисленные значения $-l, -l+1, \dots, l-1, l$. Таким образом, возможны $(2l+1)$ значений квантового числа M_l .

Решение задачи о частице, движущейся по сферической поверхности, выражается сферическими гармониками. Эти функции (которые характеризуются числами l и M_l) выражают угловую зависимость s -, p -, d -, f -, ...-волновых функций [5].

Допустимые значения электронного спинового момента равны $\hbar\sqrt{S(S+1)}$, где символ S теперь обозначает спиновое квантовое число (смысл символа S в каждом конкретном случае обычно ясен из контекста). Компоненты вектора спинового момента вдоль данного выделенного направления в пространстве могут принимать значения $M_s\hbar$. Для одиночного электрона S в этой формуле равно $1/2$. Короче говоря, спин электрона равен $1/2$. Для систем с двумя и более неспаренными электронами максимальное значение спинового квантового числа M_s равно 1, $3/2, 2$ и т. д., причём S равно максимальному значению M_s . Допустимые значения M_s располагаются между $-S$ и $+S$ и

дают совокупность $2S+1$ компонент, различающихся друг от друга на единицу. Спиновые моменты и их проекции для $S=1/2$, $S=1$ и $S=3/2$ представлены на рис. 1-7. Наиболее интересен случай $S=1/2$ (свободные радикалы). Для триплетных состояний $S=1$ (гл. 10). Для парамагнитных ионов, в особенности для ионов переходных металлов и редкоземельных элементов, часто встречаются состояния с $S > 1/2$.

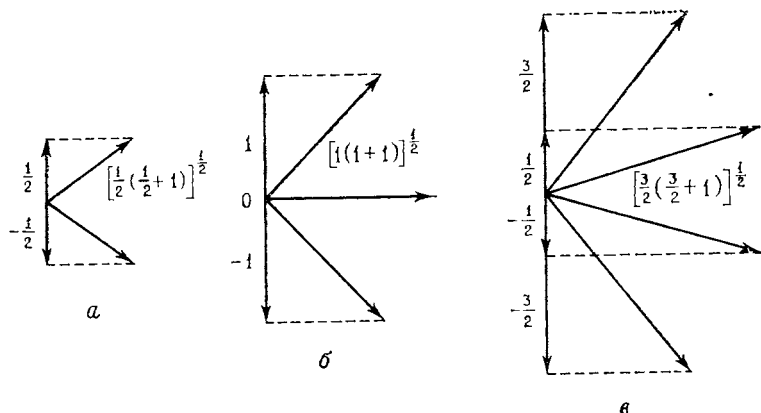


Рис. 1-7. Допустимые значения полного спинового момента $[S(S+1)]^{1/2}$ и проекции M_S (в единицах $\hbar$) на фиксированное направление для $S=1/2$ (а), $S=1$ (б) и $S=3/2$ (в).

Спиновые моменты ядер также квантуются. Спиновое квантовое число ядра обозначается буквой I . Оно может принимать целые или полуцелые значения.

До сих пор мы рассматривали отдельно спиновые и орбитальные моменты. Важно знать, в какой степени эти моменты взаимодействуют между собой. В первом приближении обе эти величины можно рассматривать как независимые, а затем в качестве малой поправки ввести так называемое спин-орбитальное взаимодействие. Для свободных радикалов, имеющих нулевой орбитальный момент, спин-орбитальное взаимодействие обычно очень мало. Поэтому в большинстве случаев можно ограничиться рассмотрением спиновых моментов. Однако при обсуждении ЭПР ионов переходных и редкоземельных металлов необходимо учитывать спин-орбитальное взаимодействие (гл. 11 и 12).

1-4. Соотношение между магнитными и угловыми моментами

Выше мы рассмотрели квантование угловых моментов. Однако для нас наиболее интересны значения магнитных дипольных моментов. Магнитный и механический моменты пропорцио-

нальны друг другу как в классической, так и в квантовой механике. Аналогом орбитального магнитного диполя является частица с массой m и зарядом q (выраженным в электростатических единицах), которая вращается со скоростью v по кругу радиуса r . С круговым током i сопряжено магнитное поле, эквивалентное полю, создаваемому магнитным диполем. Такой диполь имеет компоненту магнитного момента $\mu_z = iA$, перпендикулярную плоскости вращения. Здесь $A = \pi r^2$. Эффективный

ток i равен $\frac{q}{c} \cdot \frac{v}{2\pi r}$. Для перехода к электромагнитной системе единиц следует разделить это выражение на скорость света c . Таким образом, магнитный момент задается соотношением

$$\mu_z = \frac{q}{c} \cdot \frac{v\pi r^2}{2\pi r} = \frac{q}{2mc} mvr = \frac{q}{2mc} p_z = \gamma p_z = \gamma M_L \hbar. \quad (1-3)$$

Константа пропорциональности $\gamma = q/2mc$ называется *гиромагнитным отношением*. Если положить q равным заряду электрона e , то переход от углового момента к магнитному моменту осуществляется путем умножения на классический коэффициент $-e/2mc$. В более общем случае $\gamma = -ge/2mc$, где g — коэффициент, который надо вводить всегда, за исключением чисто орбитального момента. Каждому значению орбитального момента, представляющему собой целое кратное от $\hbar$, соответствует орбитальный магнитный момент $eh/4\pi mc$. Для электрона это отношение констант обозначается β и называется *магнетон Бора* ($\beta = 9,2741 \cdot 10^{-21}$ эрг/Гс) (см. табл. I в приложении Д). Однако для спина электрона (не имеющего классического аналога) значение g -фактора очень близко к 2 (для свободного электрона $g_e = 2,00232$). Компонента магнитного спинового момента электрона μ_z вдоль направления магнитного поля $\mathbf{H}$ равна

$$\mu_z = \gamma M_S \hbar = -g\beta M_S. \quad (1-4)$$

Отрицательный знак возникает благодаря отрицательному заряду электрона.

Квантование спиновых моментов относительно выделенного направления в пространстве приводит к квантованию уровней энергии системы магнитных моментов в магнитном поле. Применение выражения $W = -\mu_z H$ к «чисто спиновой» системе и замена μ_z на $-g\beta M_S$ дает следующее выражение для уровней энергии:

$$W = g\beta H M_S. \quad (1-5)$$

Допустимые значения M_S равны $+1/2$ и $-1/2$. Поэтому W также принимает два значения $\pm 1/2 g\beta H$. Эти два энергетических

уровня называют зеемановскими. Расстояние между ними $g\beta H$ пропорционально магнитному полю, как это показано на рис. 1-8.

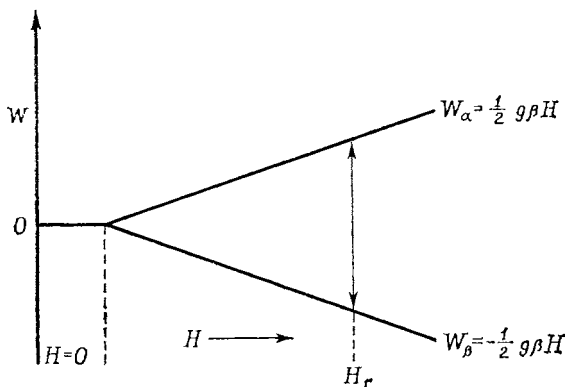


Рис. 1-8. Схема энергетических уровней для простейшей системы, в которой может наблюдаться ЭПР-поглощение.

W_α и W_β представляют собой энергии состояний $M_S = +1/2$ и $M_S = -1/2$ соответственно.

1-5. Взаимодействие магнитных диполей с электромагнитным излучением

Переходы между двумя зеемановскими уровнями можно индуцировать электромагнитным полем подходящей частоты, если энергия фотона $h\nu$ совпадает с расстоянием между уровнями ΔW . Таким образом,

$$\Delta W = h\nu = g\beta H_r, \quad (1-6)$$

где ν — частота, выраженная в герцах, H_r — значение магнитного поля, при котором выполняется условие резонанса (1-6). В уравнении (1-6) предполагается, что M_S из уравнения (1-5) при переходе увеличивается на единицу, т. е. $\Delta M_S = +1$. Переходы вверх и вниз, изображенные на рис. 1-8, соответствуют $\Delta M_S = +1$ и $\Delta M_S = -1$.

Практически пропорциональность между частотой излучения и резонансным значением поля выполняется в интервале от десятков гаусс до десятков килогаусс. Для свободного электрона $g = 2,00232$. При частоте 30 МГц резонансное поле равно 10,7 Гс; при частоте 30 ГГц (1 ГГц = 10^9 Гц) $H_r = 10\,700$ Гс. Большинство свободных радикалов и ионов переходных металлов имеют $g \approx 2$. Существуют, однако, системы, обнаруживающие значительные отклонения от этого значения.

Первый эксперимент по ЭПР был выполнен в 1944 г., когда Завойский [6] обнаружил максимум парамагнитного поглоще-

ния $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На частоте 133 МГц резонансное значение поля было равно 47,6 Гс. В этом случае $g \approx 2$.

Будет полезно еще раз вывести уравнение резонанса (1-6) для системы со спином $S=1/2$, используя операторные методы. Это позволит нам ознакомиться с методом, применимым для более сложных систем (алгебраические действия с операторами кратко описаны в разд. А-2. Общие свойства спиновых операторов даны в приложении Б, а их применение к атому водорода и радикалам типа $\cdot\text{RN}_2$ — в приложении В).

Для систем с дискретными уровнями энергии, описываемых определенными значениями квантовых чисел, всегда можно записать уравнение для собственных значений. Если λ_i — собственное значение состояния, для которого волновая функция (собственная функция) есть ψ_i , то уравнение для собственных значений имеет вид

$$\hat{\Lambda}\psi_i = \lambda_i\psi_i. \quad (1-7)$$

Здесь $\hat{\Lambda}$ — оператор, соответствующий тому свойству системы, которое нас интересует (все операторы будут обозначаться знаком « $\wedge$ » над буквой). При рассмотрении явления ЭПР перво-степенный интерес представляет квантование спинового углового момента. Следовательно, надо найти *спиновый оператор*, который действует на функцию, описывающую спиновое состояние. Этот оператор должен действовать таким образом, чтобы функция умножалась на постоянное число, характеризующее данное состояние. Для систем с $S=1/2$ два состояния характеризуются квантовыми числами $M_S = \pm 1/2$. Последние являются мерой компонент $M_S\hbar$ углового момента вдоль направления магнитного поля. Назовем это направление z . Тогда, если $\hat{S}_z$ — оператор углового момента,

$$\hat{S}_z\psi_i = M_S\psi_i \quad (1-8)$$

или

$$\hat{S}_z\psi(M_S = +1/2) = +1/2\psi(M_S = +1/2) \quad (1-9)$$

и

$$\hat{S}_z\psi(M_S = -1/2) = -1/2\psi(M_S = -1/2).$$

Символику представления собственных функций можно легко упростить. Поскольку функции различаются только своими квантовыми числами, можно включить последние в обозначение функции. Дирак предложил обозначение $|n\rangle$ (функция, записан-

ная таким образом, называется «кет»; разд. А-5г). Тогда уравнения (1-9) можно переписать так:

$$\hat{S}_z | +\frac{1}{2} \rangle = +\frac{1}{2} | +\frac{1}{2} \rangle$$

и

$$\hat{S}_z | -\frac{1}{2} \rangle = -\frac{1}{2} | -\frac{1}{2} \rangle.$$

В еще более простых обозначениях состояния с $M_S = +\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$ выражают символами α и β :

$$| +\frac{1}{2} \rangle \equiv | \alpha \rangle \equiv \psi_\alpha,$$

$$| -\frac{1}{2} \rangle \equiv | \beta \rangle \equiv \psi_\beta.$$

Энергии W_i систем, для которых M_S представляет собой точную величину компоненты спинового углового момента, можно получить из уравнения

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_i = W_i\psi_i, \quad (1-11)$$

где $\hat{\mathcal{H}}$ — оператор энергии, называемый спин-гамильтонианом. Важное значение уравнения (1-11) [вместе с уравнениями (1-9)] состоит в том, что одна и та же функция ψ_i является собственной функцией z компоненты спинового углового момента и энергии *. Следовательно,

$$\hat{\mathcal{H}} | \alpha \rangle = W_\alpha | \alpha \rangle$$

и

$$\hat{\mathcal{H}} | \beta \rangle = W_\beta | \beta \rangle.$$

Поскольку $W = -\mu \cdot \mathbf{H} = -\mu_z H$, требуется еще соотношение между магнитным моментом и спинным угловым моментом. Согласно уравнению (1-4), $\mu_z = -\gamma M_S \hbar$. Поэтому следует ожидать, что оператор магнитного момента $\hat{\mu}_z$ также будет пропорционален спинному оператору $\hat{S}_z$. Таким образом,

$$\hat{\mu}_z = -\gamma \hat{S}_z \hbar = -g\beta \hat{S}_z. \quad (1-13)$$

Комбинируя уравнения (1-1) и (1-13), можно записать спин-гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}$ в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \hat{S}_z. \quad (1-14)$$

* Это общее свойство коммутирующих линейных операторов A и B (разд. А-2), для которых $AB - BA = 0$.

Далее

$$\widehat{\mathcal{H}}|\alpha\rangle = g\beta H \widehat{S}_z|\alpha\rangle = \frac{g\beta H}{2}|\alpha\rangle \quad (1-15a)$$

и

$$\widehat{\mathcal{H}}|\beta\rangle = -\frac{g\beta H}{2}|\beta\rangle. \quad (1-156)$$

Из уравнений (1-15) следует, что

$$W_\alpha = \frac{g\beta H}{2} \quad (1-16a)$$

и

$$W_\beta = -\frac{g\beta H}{2}. \quad (1-166)$$

Таким образом, для перехода между состояниями $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$, как уже было показано в уравнении (1-6), снова получим $\Delta W = W_\alpha - W_\beta = g\beta H_r = h\nu$.

Более общий метод определения энергии W_i в уравнениях (1-16) включает умножение обеих частей уравнения (1-11) слева на ψ_i^* :

$$\psi_i^* \widehat{\mathcal{H}} \psi_i = \psi_i^* W_i \psi_i = W_i \psi_i^* \psi_i, \quad (1-17)$$

так как W_i — постоянная величина. Далее обе части умножаются на $d\tau$, где τ обозначает одну или несколько переменных, по которым производится интегрирование. Интегрирование по всей области изменения τ дает

$$\int_{\tau} \psi_i^* \widehat{\mathcal{H}} \psi_i d\tau = W_i \int_{\tau} \psi_i^* \psi_i d\tau. \quad (1-18)$$

Следовательно,

$$W_i = \frac{\int_{\tau} \psi_i^* \widehat{\mathcal{H}} \psi_i d\tau}{\int_{\tau} \psi_i^* \psi_i d\tau}. \quad (1-19)$$

Если функции ψ_i нормированы, т. е. если они удовлетворяют условию

$$\int_{\tau} \psi_i^* \psi_i d\tau = 1, \quad (1-20)$$

то

$$W_i = \int_{\tau} \psi_i^* \widehat{\mathcal{H}} \psi_i d\tau. \quad (1-21)$$

Полезно переписать уравнения (1-17) — (1-21) в обозначениях Дирака, использованных в уравнениях (1-12) и (1-15). Символ, соответствующий умножению слева на ψ_i^* , выражается как $\langle \psi_i |$ (Дирак назвал эту функцию «бра»). Когда $\langle \psi_i |$ объединяется с $|\psi_i\rangle$, подразумевается интегрирование по всей области изменения переменных. Таким образом, комбинация $\langle \psi_i | \psi_i \rangle$ образует «bra[c]ket», откуда и берет начало эта система обозначений. Уравнение (1-18) приобретает вид

$$\langle \psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \psi_i \rangle = W_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle. \quad (1-22)$$

Для нормированных функций

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1,$$

поэтому

$$W_i = \langle \psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \psi_i \rangle. \quad (1-23)$$

Для состояний $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ в нашей простой задаче можно записать

$$W_\alpha = \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}} | \alpha \rangle = \frac{1}{2} g\beta H \quad (1-24a)$$

и

$$W_\beta = \langle \beta | \hat{\mathcal{H}} | \beta \rangle = -\frac{1}{2} g\beta H. \quad (1-24b)$$

Здесь читателю, незнакомому с волновыми функциями и правилами обращения с ними, придется вернуться к разд. А-26, в котором задача о движении частицы по кругу рассмотрена с помощью как оператора углового момента, так и оператора энергии.

Переходы между зеемановскими уровнями сопровождаются изменением ориентации магнитного момента электрона. Поэтому переходы могут осуществляться только при условии, что такая переориентация обеспечивается электромагнитным излучением. Пусть электромагнитное излучение поляризовано так, что осциллирующее магнитное поле ориентировано параллельно статическому магнитному полю. Тогда влияние излучения будет состоять в том, что оно вызовет осциллирующие изменения энергий зеемановских уровней, согласно уравнению (1-5). При этом, однако, не будет происходить изменения ориентации магнитного момента электрона. В этом случае переходы невозможны. Чтобы переходы стали возможными, надо так поляризовать излучение, чтобы колебания магнитного поля имели компоненту, перпендикулярную статическому магнитному полю (это утверждение обосновывается в разд. В-4). Это условие легко удовлетворяется в микроволновом диапазоне частот.

Из уравнения (1-6) можно заключить, что имеется два возможных подхода к обнаружению резонансного поглощения парамагнитным образцом. В первом случае расстояние между зеемановскими уровнями фиксируется путем поддержания постоянного значения магнитного поля; микроволновую частоту при этом варьируют до тех пор, пока не будет наблюдаться резонансное поглощение. Во втором случае можно фиксировать частоту электромагнитного излучения, а изменять величину постоянного магнитного поля. По причинам технического характера используется именно второй метод. Характерной чертой спектроскопии ЭПР (и ЯМР) является варьирование расстояния между энергетическими уровнями путем изменения магнитного поля. В других областях молекулярной спектроскопии уровни энергии фиксированы, а варьируется частота излучения.

Все, что было сказано выше о спиновых уровнях энергии электрона и переходах между ними, применимо также к системе спинов ядер. Следует отметить, что еще за шесть лет до того, как был осуществлен первый эксперимент по ЭПР в конденсированных фазах [6], удалось наблюдать переходы между ядерными спиновыми уровнями в молекулярных и атомных пучках при наложении радиочастотного поля [7]. Вскоре было показано [8], что этим методом можно вообще вызывать переходы между спиновыми уровнями энергии. Ядерные зеемановские уровни выражаются уравнением, аналогичным уравнению (1-15), а именно $W = -g_N \beta_N H M_I$; здесь g — ядерный g -фактор, $\beta_N = \frac{eh}{4\pi m_N c}$, где m_N — масса протона, M_I — компонента вектора спинового момента ядра в направлении z . По аналогии с электронным спином разрешенными являются лишь переходы, для которых $\Delta M_I = \pm 1$. Таким образом,

$$\Delta W = h\nu = g_N \beta_N H. \quad (1-25)$$

В этом случае резонансное поглощение обычно называется ядерным магнитным резонансом.

1-6. Свойства g -фактора

g -Фактор в простом уравнении резонанса

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_r} \quad (1-26)$$

не зависит от направления поля только для изотропных систем. Например, электрон в F -центре (отрицательная ионная вакансия) в кристалле галогенида щелочного металла расположен в центре правильного октаэдра, образованного катионами. Для такой системы с локальной октаэдрической симметрией g -фактор, как и другие свойства, — величина изотропная.

Для ряда систем g -фактор — достаточно характеристическая величина, с помощью которой можно идентифицировать парамагнитные частицы. Рассмотрим, например, спектр ЭПР, облученного рентгеновскими лучами кристалла MgO (рис. 1-9). Резонансная частота $\nu = 9,41756$ ГГц. Попытаемся установить природу линии высокой интенсивности, которая перекрывает шес-

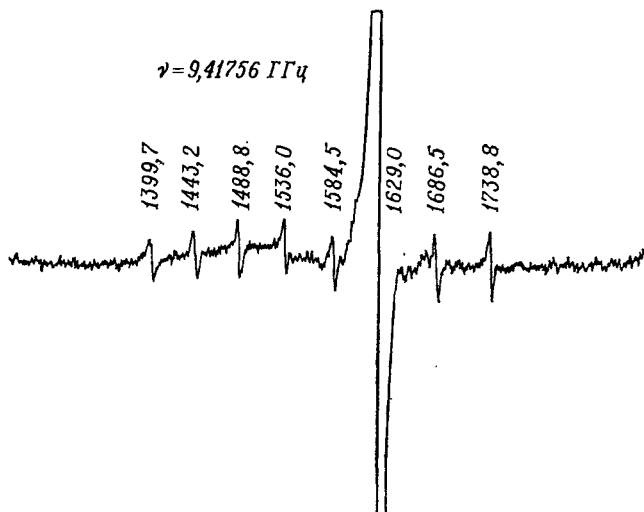


Рис. 1-9. Спектр ЭПР ионов Fe^+ и Co^{2+} в MgO при 4,2 К.

Спектр Fe^+ состоит из одиночной линии, тогда как спектр Co^{2+} представляет собой октет из линий сверхтонкой структуры, определяемой изотопом ^{59}Co с $I = 7/2$.

тую линию из октета, обусловленного ионами $^{59}\text{Co}^{2+}$. Для этого иона $g = 4,2785$. Подстановка значения магнитного поля 1629,06 Гс, соответствующего центру интенсивной линии, приводит к следующему значению g -фактора:

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_r} = \frac{(6,62620 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}) (9,41756 \cdot 10^9 \text{ Гц})}{(9,27410 \cdot 10^{-21} \text{ эрг/Гс}) (1629,06 \text{ Гс})} = 4,1304.$$

Такое значение g -фактора необычно и дает ключ к проблеме установления природы иона, ответственного за интенсивную линию в спектре. Обычно у изоэлектронных ионов (т. е. ионов с одинаковыми электронными конфигурациями) в окружении одинаковой симметрии g -факторы также совпадают. Изоэлектронным по отношению к иону Co^{2+} конфигурации $3d^7$ является ион Fe^+ . Поскольку железо с природным соотношением изотопов содержит в основном ($>97,7\%$) изотопы с нулевым спином, ион Fe^+ должен давать одиночную линию (кроме тех случаев, когда линия узкая, так как ядерный момент ^{57}Fe — один из

самых малых для изотопов с $I = 1/2$)*. Учитывая большое отклонение обоих g -факторов (4,279 и 4,1304) от g -фактора свободного электрона (2,0023), можно считать эти два g -фактора достаточно близкими и принадлежащими изоэлектронным ионам. Таким образом, одиночную линию следует приписать иону Fe^+ . Исчезновение линий Fe^+ при нагревании кристалла до 400 К согласуется с неустойчивостью этого валентного состояния. Следует отметить, что в этих кристаллах можно наблюдать также линии ЭПР от Fe^{2+} и Fe^{3+} . Для изоэлектронных ионов весьма характерно, что в окружении одинаковой симметрии они дают сигналы ЭПР при сходных условиях эксперимента. Ни для Co^{2+} , ни для Fe^+ при 77 К не наблюдают сигнала ЭПР; при 20 К и ниже для обоих ионов обнаруживается сильное резонансное поглощение. Это сходство позволяет окончательно идентифицировать Fe^+ . Как будет показано в гл. 9, отсутствие резонансных линий при комнатной температуре и даже при 77 К объясняется сильным уширением линий вследствие очень коротких времен релаксации.

Разбавленные жидкие растворы низкой вязкости также представляют собой магнитно-изотропные системы. В этом случае изотропное поведение объясняется быстрым случайным вращательным движением молекул растворенного вещества. Однако при замораживании или достаточно глубоком охлаждении может возникать спектр ЭПР, состоящий из широкой бесструктурной линии. Асимметрия линий ЭПР показывает, что ответственные за сигнал отдельные молекулы обладают магнитной анизотропией. Полезно будет напомнить некоторым читателям об анизотропии других, более известных свойств вещества. Известно, что магнитная восприимчивость анизотропного кристалла зависит от его ориентации в магнитном поле. Например, абсолютное значение восприимчивости, измеренной при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости слоя графита, во много раз больше, чем при параллельной ориентации. Однако для количественного описания восприимчивости не требуется бесконечного числа параметров. Для анизотропной системы, какой бы низкой симметрией она ни обладала, имеются три взаимно перпендикулярных направления (главные оси), таких, что значения восприимчивости, измеренные вдоль этих направлений (главные значения), полностью определяют восприимчивость системы в целом (разд. А-6). Это утверждение справедливо и для оптических свойств (например, оптического поглощения или показателя преломления) анизотропного кристалла.

* При малой собственной ширине индивидуальной линии можно наблюдать небольшое расщепление за счет изотопа ^{57}Fe (2,19%) с $I = \frac{1}{2}$.

— Прим. ред.

Аналогичным способом можно описать резонансные свойства анизотропной системы. Резонансное значение магнитного поля зависит от относительной ориентации поля и кристаллографических (или молекулярных) осей. Эта угловая зависимость приписывается изменению g -фактора. Для обозначения ориентации к знаку g добавляется индекс. Если обозначить главные оси молекулы через X, Y, Z^* , то под g_{xx} следует понимать в нашем простом случае $\frac{h\nu}{\beta H_x}$, т. е. g -фактор при $\mathbf{H}$, параллельном

оси X молекулы. Изотропной является система, для которой $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$. Для парамагнитных частиц в слабвязкой жидкости кажущийся изотропный g -фактор следует рассматривать как эффективное значение — результат усреднения по всем ориентациям.

Некоторые системы имеют оси симметрии третьего, четвертого или шестого порядка. О системах с осями симметрии n -го порядка ($n \geq 3$) говорят, что они обладают аксиальной симметрией. Для таких систем X и Y эквивалентны. Направление, не имеющее эквивалента, обычно обозначается через Z , а значение g при $\mathbf{H} \parallel Z$ называется $g_{\parallel}$. Значение g -фактора для $\mathbf{H}$ в плоскости XY , т. е. при $\mathbf{H} \perp Z$, постоянно и называется $g_{\perp}$. Некоторые простые случаи аксиальной симметрии рассмотрены в гл. 7.

Задачи

1-1. В каких случаях для свободнорадикальных систем исследование ЭПР предпочтительнее измерения магнитной восприимчивости?

1-2. Каково численное значение углового момента электрона, вращающегося по орбите радиуса $r = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см с частотой $\nu = 10^{13}$ Гц? Линейная скорость v вращающейся частицы дается выражением $v = r\omega$, где $\omega = 2\pi\nu$.

1-3. Расстояние между двумя линиями (расщепление) равно 75,0 МГц и $g = 2,0050$. Выразите расщепление в гауссах и обратных сантиметрах.

1-4. Можно ли получить спектр ЭПР, используя оборудование для ЯМР? Какое магнитное поле потребуется при частоте 60 МГц и $g = 2,0050$?

1-5. Классический вращающийся магнитный диполь, помещенный в магнитное поле, прецессирует вокруг направления магнитного поля с угловой частотой $\omega = 2\pi\nu$, задаваемой соотношением $\omega = \gamma H$.

(а) Каково гиромагнитное отношение γ для свободного электрона?

(б) Какова будет частота прецессии в магнитном поле $H = 3500$ Гс?

(в) Каково будет отношение γ для электрона, захваченного в отрицательной ионной вакансии в КВг? $g = 1,985$.

1-6. Вычислите отношение резонансных частот свободных электрона и дейтрона в одном и том же магнитном поле.

1-7. По данным табл. III (см. приложение Д) рассчитайте отношение частот ЯМР в магнитном поле 10^{14} Гс для атомов ^1H и ^2H .

* Оси лабораторной системы координат обозначаются через x, y, z , а оси системы координат, связанной с парамагнитной частицей, — X, Y, Z .

ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕХНИКИ ЭПР*

2-1. Простые спектрометры ЭПР

Для обнаружения резонансного поглощения в системе, содержащей неспаренные электроны, нужен спектрометр с постоянным магнитным полем. Как и в других типах спектрометров, спектрометры ЭПР имеют источник излучения и некоторое устройство для детектирования поглощения в образце. Простейшая схема, удовлетворяющая этим требованиям, была приведена на рис. 1-2, б. Из этого рисунка видно, что между оптическими спектрометрами и спектрометрами ЭПР есть два существенных различия. Во-первых, источник микроволнового излучения — клистрон — излучает монохроматические волны. Поэтому диспергирующий элемент типа призмы или дифракционной решетки (т. е. монохроматор) здесь не нужен. Во-вторых, спектрометр ЭПР работает при определенной микроволновой частоте, а спектр ЭПР сканируют путем линейного изменения статического магнитного поля. Такой метод сканирования возможен потому, что расстояние между энергетическими уровнями зависит от магнитного поля. Эта возможность создает большие преимущества, так как обычно весьма затруднительно добиться высокой чувствительности при изменении частоты в микроволновой области. Эти трудности в основном определяются жестко фиксированными частотными характеристиками микроволновых резонаторов (разд. 2-3а).

Линии поглощения будут наблюдаться тогда, когда расстояние между энергетическими уровнями станет равным энергии $h\nu$ падающих на образец микроволновых фотонов. Поглощение этих фотонов образцом на рис. 1-2, б проявляется в виде изменения тока детектора. Прямое детектирование сигнала поглощения (рис. 1-2, б) возможно лишь для образцов с высокими концентрациями неспаренных электронов. В широком диапазоне частот сигнал сопровождается шумами, и его детектирование затрудняется. В оптических спектрометрах отношение сигнал/шум можно увеличить путем модуляции светового пучка определенной частотой. При этом для детектирования можно воспользоваться узкополосным усилителем. Следовательно,

* Детальное изложение аппаратурных и методических аспектов ЭПР см. в книгах [11—13].

шумовые компоненты будут ограничены узкой полосой частот с центром на частоте модуляции.

В спектрометрах магнитного резонанса аналогом модулятора света является модулятор магнитного поля. С помощью этого устройства на статическое магнитное поле H_0 накладывается переменная составляющая таким образом, что суммарное поле периодически проходит через резонансное значение H_r . Полезный сигнал в детекторе представляет собой переменное напряжение с частотой, равной частоте модуляции. Этот сигнал можно затем усиливать узкополосным усилителем. Если усиливаемый сигнал подать на осциллограф, развертка которого синхронизована с модуляцией, то на экране получится изображение, показанное на рис. 2-1. При таком способе наблюдения сигнала амплитуда модуляции поля должна в несколько раз превосходить ширину наблюдаемой линии.

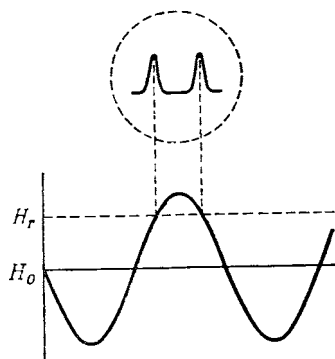


Рис. 2-1. Детектирование ЭПР-поглощения при большой амплитуде модуляции магнитного поля.

При $H_0 \approx H_r$ парамагнитная система $2\nu_m$ раз в секунду проходит через резонансные условия, если поле модулировано частотой ν_m с достаточной амплитудой. Сигнал можно регистрировать на осциллографе, как показано в верхней части рисунка.

2-2. Выбор условий эксперимента

В принципе условие резонанса $h\nu = g\beta H_r$ справедливо для любых частот. ЭПР-поглощение наблюдается от магнитных полей напряженностью в несколько гаусс ($\nu \sim 3$ МГц) до полей около 20 000 Гс ($\nu \sim 60$ ГГц)*. Для измерения магнитного поля земли, равного всего $\sim 0,5$ Гс, геологи используют чувствительный магнитометр, основанный на эффекте ЭПР. Однако практически выбор частоты излучения ограничен рядом факторов. Прежде всего требование высокой чувствительности прибора заставляет выбирать наибольшие частоты из возможных (чувствительность спектрометра ЭПР возрастает приблизительно пропорционально ν^2). Три фактора ставят верхний предел применяемых частот. Один из них — это размер образца. При высоких частотах (~ 30 — 40 ГГц) размеры микроволнового резонатора оказываются порядка нескольких миллиметров. Таким образом, хотя чувствительность, рассчитанная на единицу объ-

* При наличии внутренних магнитных полей (например, от ядер) можно регистрировать резонанс в нулевом внешнем магнитном поле [9].

ема, велика, объем образца ограничен величиной порядка $0,02 \text{ см}^3$. Далее, при высоких частотах необходимо сильное и однородное в пределах образца магнитное поле. С обычными магнитами трудно получить достаточно однородное магнитное поле с напряженностью выше $25\,000 \text{ Гс}$. Сверхпроводящие магниты дают поле порядка $100\,000 \text{ Гс}$. Наконец, для водных образцов с ростом частоты чувствительность существенно ухудшается из-за увеличения диэлектрических потерь. По этим и некоторым другим причинам большая часть серийных спектрометров работает на частоте около $9,5 \text{ ГГц}$. Излучение такой частоты хорошо распространяется по волноводам 3-сантиметрового диапазона. Эти волноводы подходят для работы в диапазоне частот от $8,2$ до $12,4 \text{ ГГц}$. Для исследования монокристаллов и образцов с низкими диэлектрическими потерями иногда полезны спектрометры с рабочей частотой около 35 ГГц . Эта частота попадает в интервал $33,0\text{—}50,0 \text{ ГГц}$, который называют *Q*-диапазоном в отличие от упомянутого выше 3-см диапазона, называемого также *X*-диапазоном.

2-3. Устройство типичного спектрометра

Современные спектрометры предназначены для достижения высокой чувствительности. В настоящее время многие приборы по чувствительности приближаются к теоретическому пределу (разд. Д-1). Блок-схема типичного спектрометра приведена на рис. 2-2, где показано также назначение отдельных групп составляющих его устройств. Группа, названная «Блок источника СВЧ-излучения», включает устройства, управляющие частотой и интенсивностью микроволнового пучка или измеряющие эти параметры. «Система резонатора» состоит из устройств, предназначенных для размещения образца, а также для направления и контроля микроволнового пучка, падающего на образец, и исходящего из резонатора. «Системы детектирования и модуляции» принимают, усиливают и регистрируют сигнал. Наконец, «Система магнита» обеспечивает стабильное, линейно изменяющееся и однородное магнитное поле произвольной интенсивности. Теперь мы рассмотрим отдельные компоненты внутри каждого из блоков. Начнем с резонатора.

а. Система резонатора. Сердце спектрометра ЭПР — резонатор, в котором помещается образец. Читатель, несомненно, знаком с явлением акустического резонанса в трубах органа или в почти закрытых сосудах — резонаторах. Свойства резонаторов были подробно описаны Гельмгольцем [10]. Отражение звуковых волн от стенок резонатора приводит к погашению в результате интерференции тех волн, для которых половина длины волны не кратна ни одному из размеров резонатора. Частота, при

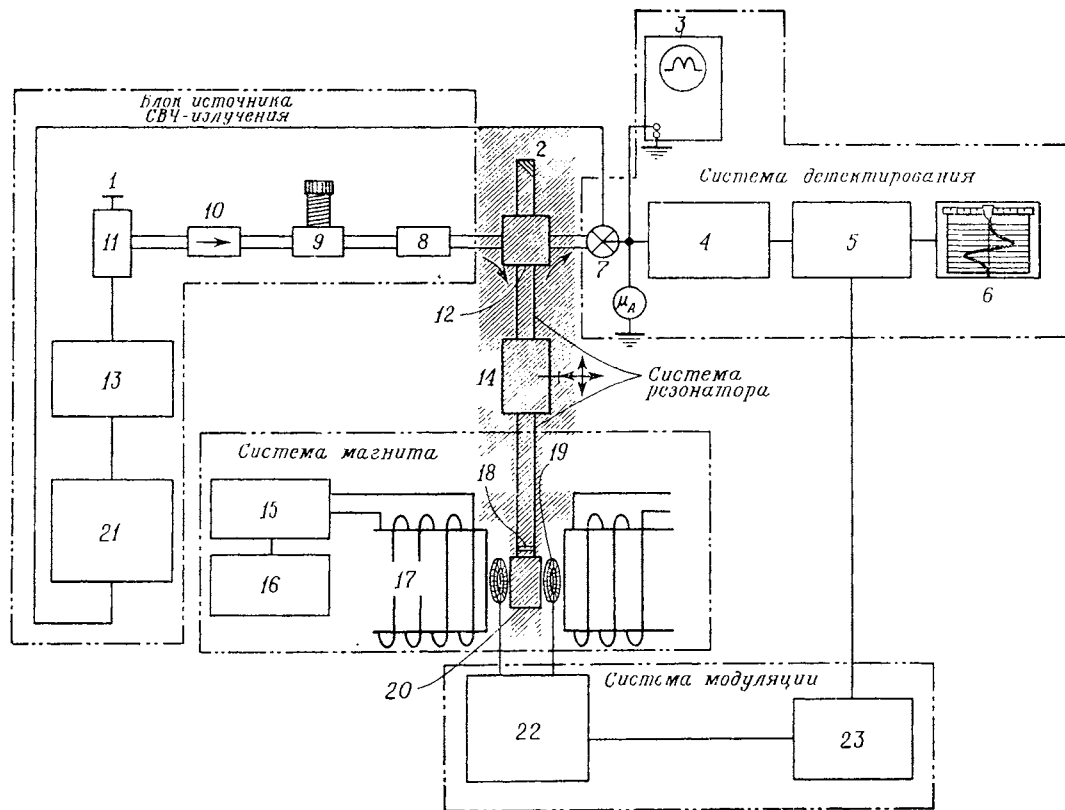


Рис. 2-2. Блок-схема типичного спектрометра ЭПР 3-см диапазона с фазочувствительным детектированием и модуляцией на частоте 100 кГц.

1 — регулировка клистрона; 2 — концевая нагрузка; 3 — осциллограф; 4 — усилитель сигнала (100 кГц); 5 — детектор сигнала (100 кГц); 6 — самописец; 7 — кристаллический детектор; 8 — аттенюатор; 9 — волномер; 10 — вентиль; 11 — клистрон; 12 — циркулятор; 13 — блок питания клистрона; 14 — согласователь; 15 — источник питания магнита; 16 — блок сканирования поля; 17 — электромагнит; 18 — отверстие связи; 19 — катушка 100 кГц-модуляции; 20 — резонатор; 21 — автоматическая подстройка частоты; 22 — усилитель на 100 кГц; 23 — ВЧ-генератор (100 кГц).

которой половина длины волны соответствует одному из размеров резонатора, называется *основной резонансной частотой*. Эта частота уменьшается при увеличении резонатора. Объемный резонатор можно возбудить таким образом, чтобы в нем создавались стоячие волны нескольких типов или «мод». Частоту цилиндрического резонатора можно сделать регулируемой, если на одном его конце установить подвижной поршень. Это используется в волномерах для измерения длины волны.

Обычно плотность энергии бегущей волны очень мала. Однако в виде стоячих волн может быть сконцентрирована значительная акустическая энергия. Акустический резонанс легко наблюдать, так как звуковые волны имеют длины от нескольких сантиметров до нескольких метров. Для микроволнового электромагнитного излучения длины волн также обычно около нескольких сантиметров. Поэтому микроволновые резонаторы должны иметь удобные размеры. Как и при акустическом резонансе, форма резонатора может быть произвольной. Но в отличие от акустики следует учитывать наличие как электрического, так и магнитного полей (E_1 и H_1). Положения максимумов E_1 и H_1 различны; их относительная локализация зависит от типа колебаний (моды). В ЭПР нужно применять моды, которые а) позволяют сконцентрировать высокую плотность энергии, б) допускают расположение образца в пучности H_1 и для которых в) H_1 перпендикулярно статическому полю H . Резонаторы, обычно применяемые в спектрометрах ЭПР, изображены на рис. 2-3, а и 2-4, а. Моды обозначены по магнитной компоненте (H). Индексы указывают число полуволин, укладываемых вдоль различных измерений резонатора. Для прямоугольного резонатора (рис. 2-3, а) мода — H_{102} . Это значит, что вдоль направлений A и C укладываются 1 и 2 полуволны соответственно; по направлению B поле не меняется. Пространственное распределение электрического и магнитного полей для резонатора типа H_{102} показано на рис. 2-3, б, в соответственно. Такой резонатор позволяет использовать большие образцы с низкой диэлектрической постоянной без существенного уменьшения плотности энергии. Он особенно удобен для жидких образцов, которые могут располагаться по всей длине резонатора.

В цилиндрическом резонаторе (рис. 2-4, а) можно сконцентрировать очень высокую плотность энергии, если работать на волне H_{011} , показанной на рис. 2-4, б, в. Плотность энергии в этом случае по крайней мере в 3 раза выше, чем для резонатора H_{102} при прочих равных условиях. Такой резонатор особенно полезен для наблюдения переходов в газовых системах, поскольку диаметр трубок можно увеличить до 25 мм.

«Резкость» отклика всякой резонансной системы обычно описывается фактором добротности, обозначаемым символом Q .

На рис. 2-5 представлена, например, кривая отклика электрического колебательного контура в области резонанса. Напряжение на клеммах LC -контура максимально при резонансной ча-

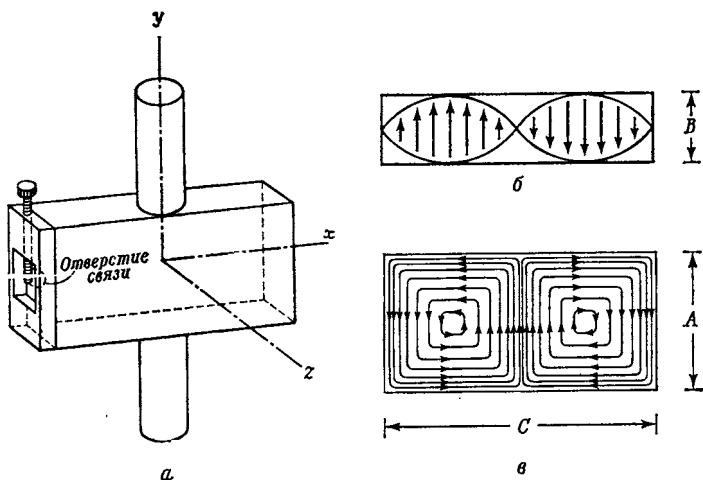


Рис. 2-3. Прямоугольный резонатор типа H_{102} .

a — цилиндрические части сверху и снизу резонатора предотвращают утечку СВЧ-излучения и служат направляющими при введении в резонатор образца. СВЧ-излучение поступает в резонатор через отверстие связи с левой стороны. Связь можно регулировать с помощью микрометрического винта; b — контур электрического поля в плоскости xz . Половина длины волны в направлении x соответствует кратчайшему расстоянию между точками с равной интенсивностью поля и противоположной фазой колебания; c — магнитный поток в плоскости xy . Значение A примерно равно половине длины волны, а C точно соответствует двум половинам. Размер B не является критическим, однако он не должен быть меньше половины длины волны.

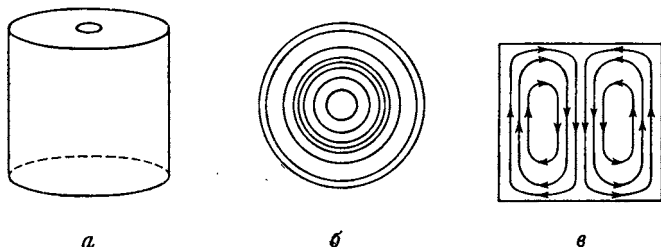


Рис. 2-4. Цилиндрический резонатор типа H_{011} .

a — резонатор; резонансная частота определяется высотой и диаметром цилиндра; b — контур электрического поля; c — контур магнитного поля.

стоте ν_r , которая задается выражением $1/(2\pi\sqrt{LC})$. Если определить разность частот $\Delta\nu$ между точками, соответствующими половине мощности, т. е. там, где напряжение равно

$(V_{\text{макс}} - V_{\text{внешн}})/\sqrt{2}$, то Q можно определить по формуле

$$Q = \frac{\nu_r}{\Delta\nu}. \quad (2-1)$$

Так же описывается отклик резонатора в зависимости от частоты падающего микроволнового излучения в области резонансных частот. Отраженная мощность минимальна при $\nu = \nu_r$.

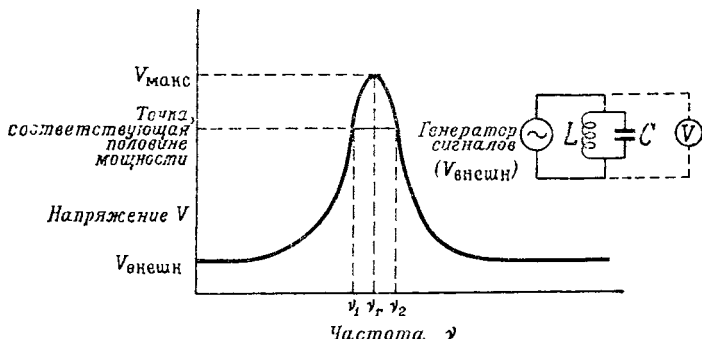


Рис. 2-5. Кривая зависимости отклика резонансного контура от частоты внешнего переменного напряжения.

$V_{\text{внешн}}(V_{\text{макс}} - V_{\text{внешн}})/\sqrt{2}$ представляет собой точки, соответствующие половине мощности на кривой отклика.

Другое, эквивалентное предыдущему, определение добротности таково:

$$Q = \frac{2\pi (\text{максимальная микроволновая энергия в резонаторе})}{\text{энергия, рассеиваемая в течение одного цикла}}. \quad (2-2)$$

Из этого определения можно заключить, что при данной частоте запас энергии (следовательно, и Q) возрастает с ростом объема резонатора. Из определения следует также, что Q можно увеличить, если ослабить энергетические потери, связанные с токами, текущими по стенкам резонатора и в образце. Максимальное значение Q можно получить, покрывая стенки резонатора толстым слоем серебра, на поверхность которого наносят тонкое золотое покрытие, предохраняющее серебряный слой от разрушения. Значение Q понижается, когда образец с высокой диэлектрической постоянной попадает в области, в которых существует заметное электрическое микроволновое поле.

Микроволновая энергия вводится в резонатор и выводится из него через небольшое отверстие, так называемое отверстие связи (рис. 2-3, а). Назначение его такое же, как у трансформатора, согласующего импеданс в обычном электрическом кон-

туре. Желательно уменьшить долю мощности, отраженной от резонатора, до некоторого малого значения. При этом относительное изменение мощности, отраженной от резонирующего образца, возрастет. Во всякой передающей линии отражение минимально, если линия нагружена на некоторый, характеристический для данной линии импеданс. При выполнении этого условия передача энергии максимальна. Регулируемый винт во входном плече резонатора позволяет установить оптимальное значение импеданса. Положение винта определяется размерами и природой образца в резонаторе.

Разрывы в волноводах или нарушения в местах соединений микроволновых элементов приводят к отражению части падающей энергии. Желательно, чтобы мощность, которая попадает на детектор, была обусловлена только отражениями, происходящими в резонаторе. Отражения от других элементов снижают чувствительность прибора. Согласователь с микрометрическим винтом—это устройство, которое позволяет получать стоячие волны с такой амплитудой и фазой, чтобы уже возникшие стоячие волны свести к минимуму. Это достигается путем погружения на различную глубину и в различных положениях вдоль резонатора маленького зонда.

Циркулятор* — это невзаимное устройство, т. е. такое, которое по-разному взаимодействует с волнами, проходящими в прямом и обратном направлениях. Он предназначен для того, чтобы с малыми потерями пропускать волны в прямом, но сильно ослаблять волны в обратном направлении. Циркулятор применяется для направления микроволновой мощности в резонатор, а отраженного сигнала на детектор. Схема работы циркулятора с четырьмя плечами показана на рис. 2-6. Концевая нагрузка служит для поглощения мощности, отраженной от детекторного плеча.

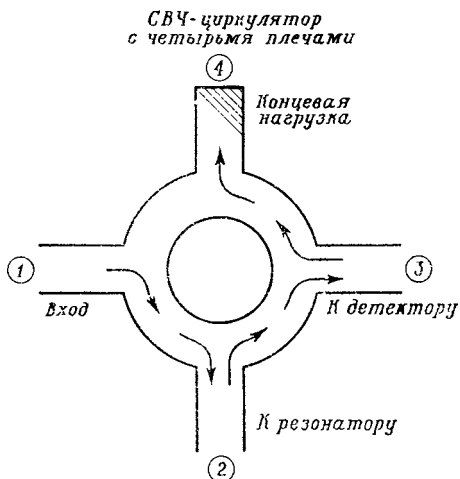


Рис. 2-6. СВЧ-циркулятор с четырьмя плечами («гибридное кольцо»).

Показаны направления передачи СВЧ-излучения между всеми плечами.

* В нашей литературе чаще пользуются названием «гибридное кольцо». Функции циркулятора может выполнять также балансный мост.— *Прим. ред.*

б. Блок источника СВЧ-излучения. В обычных спектрометрах ЭПР применяются клистроны. Клистрон представляет собой вакуумированную трубку, которая может генерировать микроволновые колебания в узком диапазоне частот. Зависимость снимаемой мощности от частоты описывает зону генерации клистрона. Обычно клистрон может работать в нескольких зонах, из которых выбирают одну, соответствующую максимальной мощности.

Зону можно увидеть на экране осциллографа, если модулировать частоту клистрона в интервале, перекрывающем зону (см. изображение на осциллографе, рис. 2-2). Вследствие резонансного поглощения в той части зоны, которая соответствует резонансной частоте резонатора, наблюдается глубокий провал. Клистрон регулируют так, чтобы этот провал находился в центре зоны.

Частота монохроматического излучения задается напряжением, приложенным к клистрону. Таким образом, клистрон можно настроить на любую частоту в пределах зоны. Вращая регулировочную головку, можно смещать в некоторых пределах и центральную частоту данной зоны клистрона. Частота клистрона должна быть очень стабильной, так как плотность энергии в резонаторе сильно зависит от частоты падающего излучения (изменения частоты должны быть малы по сравнению с истинной шириной линии). Для стабилизации служат автоматические системы контроля частоты. Частоту клистрона легко подстроить к резонансной частоте нагруженного резонатора.

Значительное отражение микроволновой энергии от элементов системы, которую питает клистрон, может сильно повлиять на его частоту. Вентиль, так же как и циркулятор, легко пропускает микроволновую мощность в прямом направлении, но сильно ослабляет отраженные волны. Таким образом сводятся к минимуму изменения частоты клистрона, связанные с отражениями между клистроном и циркулятором.

Волномер — это цилиндрический резонатор, длину которого можно регулировать микрометрическим винтом так, чтобы она была равна целому числу полуволн. Когда резонансная частота волномера соответствует частоте падающего излучения, на кремниевом кристалле регистрируется уменьшение мощности. Волномеры обычно калибруются в единицах частоты (мегагерцах), а не в длинах волн. На шкале, как правило, приводятся деления до 1 МГц, однако точность обычно не превосходит ± 9 МГц. Если требуется более высокая точность, то микроволновую систему следует дополнить частотомером, позволяющим измерять частоту с точностью ± 10 кГц и выше.

С помощью аттенюатора регулируется микроволновая мощность, падающая на образец. Это устройство содержит

поглощающий элемент и соответствует нейтральному фильтру при измерениях поглощения света.

в. Система магнита. До сих пор магнит упоминался только в качестве источника статического магнитного поля. Это поле должно быть стабильным и однородным в объеме образца. Измерения поля не должны превышать ± 10 мГс в случае органических свободных радикалов в жидких растворах.

Для большинства неорганических систем достаточна стабильность и однородность около 1 Гс. Стабильность достигается питанием магнита от тонко регулируемого блока питания. В современных магнитах для непосредственного детектирования изменений напряженности поля и стабилизации могут использоваться датчики на основе эффекта Холла. Система сканирования, связанная с источником питания, позволяет линейно изменять магнитное поле во времени. Для упрощения интерпретации спектров надо, чтобы изменения поля были линейны и строго воспроизводимы.

Магнитное поле на образце можно измерить с помощью датчика ЯМР, помещенного рядом или даже внутри микроволнового резонатора. Детектирование сигнала ЯМР и измерение соответствующей резонансной частоты с помощью частотомера позволяют установить напряженность магнитного поля с точностью до 10^{-5} . Определение H в двух или трех точках дает возможность прокалибровать весь спектр при условии, что поле сканируется линейно. Если требуется определить только расстояние между двумя линиями, то можно воспользоваться двойным резонатором, поместив стандарт (который дает мультиплетный спектр) в такой резонатор (приложение Г).

г. Системы модуляции и детектирования. Принципиальный недостаток спектрометра, показанного на рис. 1-2, б, состоит в том, что шум (преимущественно низкочастотный) вносит существенный вклад в детектируемый сигнал. При фазочувствительном методе детектирования, который применяется в спектрометре, изображенном на рис. 2-2, магнитное поле модулируется с малой амплитудой. При этом вклад шума ограничен частотами, близкими к частоте модуляции. Модуляция на обычно используемой частоте 100 кГц достигается помещением маленьких катушек Гельмгольца с каждой стороны резонатора вдоль оси статического магнитного поля. Стенки резонатора должны быть очень тонкими, чтобы поле с частотой 100 кГц могло проникать внутрь. При этом сигнал, измеряемый детектором, амплитудно модулирован частотой 100 кГц.

Чаще всего в качестве детектора применяется кремниевый кристалл, функционирующий как микроволновой выпрямитель. При средней мощности около 1 мВт, попадающей на детектор, ток детектора пропорционален квадратному корню из микровол-

новой мощности. Кристаллический детектор создает свои собственные шумы, интенсивность которых обратно пропорциональна частоте детектируемого сигнала («шум $1/f$ »). Широкое распространение частоты 100 кГц в качестве частоты модуляции связано с тем, что на этой частоте шум $1/f$ меньше шума, создаваемого другими источниками.

Возможный недостаток модуляции на частоте 100 кГц — наличие боковых полос модуляции на расстоянии ± 100 кГц (± 36 мГц) от центра линии поглощения (приложение Г). Хотя обычно эти полосы не разрешаются, они мешают разрешению очень узких линий (< 50 мГц). Применение низких амплитуд модуляции способствует улучшению разрешающей способности, однако это достигается за счет снижения чувствительности. Если бы удалось уменьшить частоту модуляции без усиления шума детектора, то можно было бы улучшить разрешение без потери чувствительности. Применение обратных туннельных диодов позволяет работать при частотах модуляции до 10 кГц при той же чувствительности, что и с кремниевым детектором и 100 кГц-модуляцией.

Значительно реже в качестве детектора используется болометр, который представляет собой проволочное сопротивление, нагреваемое за счет мощности микроволнового электрического поля. Изменение сопротивления при нагревании можно регистрировать с помощью мостика Уитстона. Этот метод удобен при низких частотах, однако чувствительность сильно понижается при частотах модуляции выше 1000 Гц. Кроме того, болометр применяется при измерениях микроволновой мощности.

При низких уровнях микроволновой мощности исключительно чувствительна система детектирования, основанная на супергетеродинном принципе. В этом случае исследуемый сигнал смешивается с сигналом гетеродина таким образом, что получают колебания промежуточной частоты, которые затем усиливаются и детектируются. В спектрометрах ЭПР сигнал, отраженный резонатором с образцом, смешивается с сигналом от дополнительного клистрона, генерирующего на частоте ± 30 МГц относительно частоты основного клистрона. Складываясь, эти два микроволновых сигнала создают биения с промежуточной частотой 30 МГц на выходе смесителя, которые и содержат всю необходимую информацию. При таких высоких частотах шум $1/f$ детектора становится пренебрежимо малым. Поэтому здесь можно использовать низкочастотную модуляцию поля без потери чувствительности, так как шум, добавляемый на частоте детектирования 30 МГц, пренебрежимо мал. Для некоторых образцов требуются очень низкие уровни микроволновой мощности. В этих случаях супергетеродинная система не имеет себе равных по чувствительности.

Подведем итоги обсуждения схемы спектрометра, показанной на рис. 2-2. После детектирования сигнал, модулированный

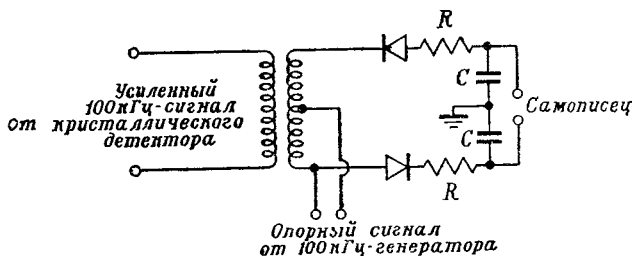


Рис. 2-7. Схема фазочувствительного детектора.

Во вторичной обмотке трансформатора имеется ответвление, которое служит для сравнения усиленного сигнала на выходе кристаллического детектора с некоторой долей сигнала от генератора, который питает модуляционные катушки. Результирующий сигнал выпрямляют, фильтруют и записывают. Сигнал на выходе существенно зависит от относительной амплитуды и фазы напряжений анализируемого и опорного сигналов.

на частоте 100 кГц, проходит через узкополосный усилитель. Дальнейшего ослабления шума можно добиться с помощью фазочувствительного детектора. Это ослабление шума осуществля-

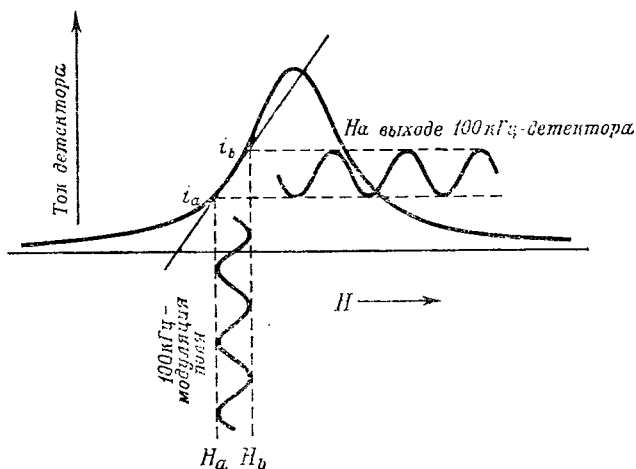


Рис. 2-8. Влияние низкоамплитудной 100 кГц-модуляции поля на выходной ток кристаллического детектора.

Статическое магнитное поле модулируется в пределах H_a и H_b , при этом ток через кристаллический детектор изменяется в пределах i_a и i_b .

ется путем отбрасывания всех компонент шума, кроме тех, которые находятся в пределах узкой полосы ($\sim \pm 1$ Гц) вокруг 100 кГц. Смысл фазочувствительного детектирования легко

понять с помощью рис. 2-7. Усиленный сигнал смешивается с сигналом от 100 кГц-модулятора, снимаемым со вторичной обмотки трансформатора. Если оба сигнала противоположны по фазе, то отклик системы будет минимальным; если же сигналы в фазе, то результирующий сигнал — максимальный.

Лоренцева форма линии

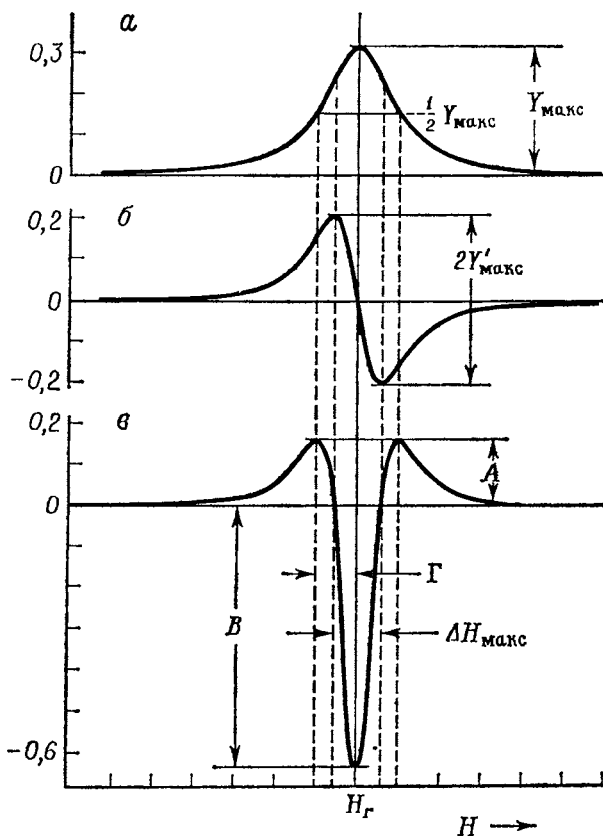


Рис. 2-9. Лоренцева форма линии.

а — нормированная кривая поглощения; *б* — кривая первой производной поглощения; *в* — кривая второй производной поглощения. Смысл обозначений см. в табл. 2-1.

Если амплитуда 100 кГц-модуляции мала по сравнению с шириной линии, то амплитуда детектируемого 100 кГц-сигнала будет примерно пропорциональна наклону кривой поглощения в центральной точке модулирующего поля. Это видно из рис. 2-8. Отрезок касательной к кривой поглощения в произвольной точке аппроксимирует малый отрезок кривой, ограниченный точками

пересечения с модулирующим сигналом. При изменении полного значения поля в пределах H_a и H_b ток на детекторе изменяется синусоидально в пределах i_a и i_b . При нулевом наклоне кривой поглощения (т. е. вдали от резонанса и в центре резонансной

Гауссова форма линий

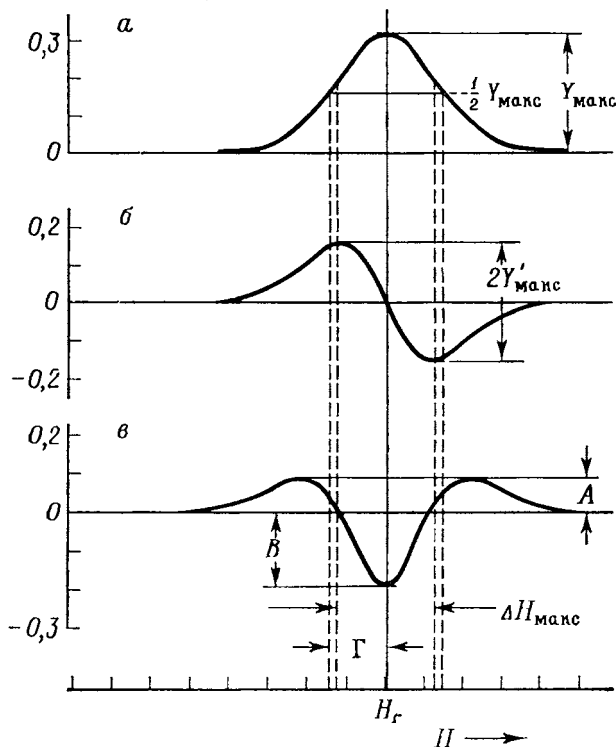


Рис. 2-10. Гауссова форма линий.

a — нормированная кривая поглощения; *б* — кривая первой производной поглощения; *в* — кривая второй производной поглощения. Смысл обозначений см. в табл. 2-1.

кривой) 100 кГц-компонента на детекторе равна нулю. В точках перегиба, где наклон максимален, амплитуда сигнала тоже достигает максимума. Полярность сигнала на фазочувствительном детекторе определяется знаком наклона; таким образом, для малых амплитуд модуляции выходной сигнал представляет собой первую производную сигнала поглощения. Когда амплитуда модуляции приближается к ширине линии, форма линии первой производной искажается (разд. Г-2а). Обычно выходной сигнал фильтруется через цепочку из емкости и сопротивления. Постоянная времени фильтра (в секундах) дается произ-

ведением RC , где R — сопротивление в мегомах, C — емкость в микрофарадах.

На рис. 2-9, *а* и 2-10, *а* показаны типичные линии поглощения ЭПР, а на рис. 2-9, *б* и 2-10, *б* даны соответствующие кривые первой производной поглощения. Знак изменения сигнала первой производной в правой и левой ветвях кривой зависит от установки фазы на фазочувствительном детекторе и от установки полярности регистрирующего устройства. Смысл регистрируемого сигнала от этого никак не зависит (один сигнал представляет собой зеркальное изображение другого). В литературе и в тексте настоящей книги встречаются записи спектров с различными фазами.

2-4. Форма и интенсивность линий

Часто бывает существенно установить относительные интенсивности различных линий спектра. Наиболее точно интенсивность линий определяется путем интегрирования по всей кривой поглощения. Чтобы установить интенсивность по кривой первой производной поглощения, можно произвести два последовательных интегрирования. Это довольно утомительная процедура. Однако если ширины линий двух компонент одинаковы, то амплитуда между максимумами первой производной пропорциональна интенсивности*. Даже если ширины линий различны, то можно приближенно определить относительную интенсивность линии, пользуясь выражением

$$J \propto Y'_{\text{макс}} (\Delta H_{\text{макс}})^2,$$

где $2Y'_{\text{макс}}$ — амплитуда между точками максимального наклона, $\Delta H_{\text{макс}}$ — ширина линии между теми же точками (рис. 2-9, *б* и 2-10, *б*).

Если настроить усилитель на удвоенную частоту модуляции (200 кГц), то получится сигнал, представляющий собой примерно вторую производную поглощения. Из рис. 2-9, *в* и 2-10, *в* видно, что форма линии второй производной очень чувствительна к форме линии поглощения.

Форма линий ЭПР обычно описывается путем сравнения с лоренцевой и гауссовой формами линий (рис. 2-9, *а* и 2-10, *а* соответственно). В аналитической форме эти линии выражаются следующим образом:

$$y = \frac{a}{1 + bx^2} \quad (\text{лоренцева линия}), \quad (2-3)$$

$$y = a \exp(-bx^2) \quad (\text{гауссова линия}). \quad (2-4)$$

* Это строго верно только в том случае, если у линий одинаковы не только ширины, но и формы. — *Прим. ред.*

Свойства лоренцевой и гауссовой линий

Форма линии			$\ln 2 = 0,693$
	лоренцева	гауссова	$\sqrt{\ln 2} = 0,83$
Уравнение для нормированной линии	$Y = Y_{\text{макс}} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (H - H_r)^2}$	$Y = Y_{\text{макс}} \exp \left[\frac{(-\ln 2) (H - H_r)^2}{\Gamma^2} \right]$	
Высота максимума	$Y_{\text{макс}} = \frac{1}{\pi \Gamma}$	$Y_{\text{макс}} = \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\Gamma}$	
Полуширина на половине высоты	Γ	Γ	
Уравнение для первой производной	$Y' = -Y_{\text{макс}} \frac{2\Gamma^2 (H - H_r)}{[\Gamma^2 + (H - H_r)^2]^2}$	$Y' = -Y_{\text{макс}} \frac{2 \ln 2 (H - H_r)}{\Gamma^2} \times \exp \left[\frac{(-\ln 2) (H - H_r)^2}{\Gamma^2} \right]$	
Амплитуда первой производной	$2Y'_{\text{макс}} = \frac{3\sqrt{3}}{4\pi} \frac{1}{\Gamma^2}$	$2Y'_{\text{макс}} = 2 \left(\frac{2}{\pi e} \right)^{1/2} \frac{\ln 2}{\Gamma^2}$	
Ширина линии между точками максимального наклона	$\Delta H_{\text{макс}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \Gamma$	$\Delta H_{\text{макс}} = \left(\frac{2}{\ln 2} \right)^{1/2} \Gamma$	

Форма линии		
	лоренцева	гауссова
Уравнение для второй производной	$Y'' = -Y_{\text{макс}} 2\Gamma^2 \frac{\Gamma^2 - 3(H - H_r)^2}{[\Gamma^2 + (H - H_r)^2]^3}$	$Y'' = -Y_{\text{макс}} \frac{2 \ln 2}{\Gamma^4} [\Gamma^2 - 2 \ln 2 (H - H_r)^2] \times$ $\times \exp \left[\frac{(-\ln 2) (H - H_r)^2}{\Gamma^2} \right]^2$
Амплитуда положительной ветви второй производной	$A = Y_{\text{макс}} \frac{1}{2\Gamma^2}$	$A = Y_{\text{макс}} \frac{4e^{-3/2} \ln 2}{\Gamma^2}$
Амплитуда отрицательной ветви второй производной	$B = -Y_{\text{макс}} \frac{2}{\Gamma^2}$	$B = -Y_{\text{макс}} \frac{2 \ln 2}{\Gamma^2}$

Подробные выражения, описывающие форму линий через экспериментально определяемые параметры, представлены в табл. 2-1.

Параметры, описывающие эти линии, — максимальная амплитуда $Y_{\text{макс}}$ и ширина на половине высоты 2Γ — были выбраны так, чтобы площадь под кривой (интеграл) равнялась единице. Иными словами, выражения для формы линии нормированы. В табл. 2-1 приведены также выражения для первой и второй производных лоренцевой и гауссовой линий. Ширину линии можно выразить двумя способами: через полуширину линии поглощения на половине высоты (Γ) или как полную ширину между точками максимального наклона кривой первой производной ($\Delta H_{\text{макс}}$). Эти ширины показаны на рис. 2-9 и 2-10, а выражения для них даны в табл. 2-1.

Лоренцевы линии обычно наблюдают в спектрах ЭПР жидких растворов при низкой концентрации парамагнитных центров. Если же линия представляет собой суперпозицию многих линий, то ее форма близка к гауссовой. Такие линии обычно называют неоднородно уширенными (разд. 9-3а).

Этот краткий обзор был сделан для того, чтобы ознакомить читателей с основными элементами спектрометра ЭПР. Проведенное рассмотрение недостаточно полно, чтобы служить руководством для работы на приборе. Тому, кто предполагает заняться экспериментом, следует обратиться к приложению Г.

Задачи

2-1. (а) Дополните обсуждение сходства между элементами спектрометров на рис. 1-1, а, б. Отметьте, в каких случаях между ними нет соответствия.

(б) Некоторые элементы оптического спектрометра не совсем обычны. Схема соответствует одному из возможных устройств, взятому, чтобы подчеркнуть аналогии. Отметьте необычные элементы спектрометра.

2-2. Почему введение в резонатор спектрометра ЭПР трубки с водой резко снижает добротность Q спектрометра, тогда как трубка с бензолом влияет на Q лишь незначительно?

2-3. Объясните с помощью простых диаграмм назначение модуляции поля.

2-4. (а) На одном и том же листе миллиметровки нарисуйте лоренцеву и гауссову линии с одинаковыми $Y_{\text{макс}}$ и Γ .

(б) На другом листе нарисуйте графики первой производной для этих двух линий.

(в) Исходя из графиков пп. (а) и (б) найдите критерии для определения формы линии некоторого экспериментального спектра.

2-5. Какие переменные характеристики спектрометра ЭПР влияют на отношение сигнал/шум?

2-6. Какими методами можно определить интенсивность линии ЭПР?

2-7. Рассчитайте относительные интенсивности двух линий на рис. 2-11.

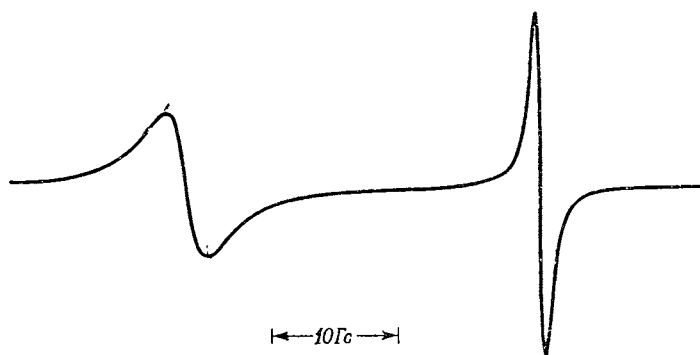


Рис. 2-11. Спектр ЭПР с двумя линиями различной амплитуды и ширины.

2-8. Рассчитайте положение (в гауссах) модуляционных боковых линий относительно центральной линии при частоте модуляции 15 кГц.

СВЕРХТОНКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

3-1. Введение

Если бы электрон взаимодействовал только с внешним магнитным полем, то все спектры ЭПР состояли бы из одной линии. В этом случае спектр содержал бы только информацию о g -факторе, и возможности метода были бы весьма ограничены. Существуют, однако, другие типы взаимодействий, благодаря которым могут получаться спектры с большим числом компонент. В этом разделе мы ограничимся главным образом обсуждением молекул, в которых имеется один неспаренный электрон ($S=1/2$), хотя в принципе выводы справедливы и для молекул с несколькими неспаренными электронами ($S>1/2$). Состояния с $S=1/2$ называются *дублетными*, так как мультиплетность $2S+1$ равна 2.

Первое дополнительное взаимодействие, которое нам предстоит рассмотреть, — это взаимодействие магнитного момента электрона с расположенными поблизости ядрами. В гл. 1 указывалось, что некоторые ядра обладают собственным спиновым моментом. Спиновое квантовое число I таких магнитных ядер принимает одно из следующих значений: $1/2, 1, 3/2, 2, \dots$, причем мультиплетность состояний ядерных спинов дается выражением $2I+1$. Так же как и в случае электронов, с ядерным угловым моментом ядра связан магнитный момент. Спины и магнитные моменты некоторых обычных ядер собраны в табл. III. Отметим, что для всех ядер, у которых атомная масса и порядковый номер в периодической таблице четные, $I=0$. Если порядковый номер нечетный, а атомная масса четная, то I — целое число; если же атомная масса нечетная, то I — полуцелое число.

В уравнении резонанса (1-6) H_r представляет значение поля, действующего на неспаренный электрон. При наличии локальных магнитных полей $\mathbf{H}_{\text{лок}}$ последние складываются с внешним магнитным полем $\mathbf{H}$ и образуют эффективное поле $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$:

$$\mathbf{H}_{\text{эфф}} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{\text{лок}}.$$

В этой главе мы рассмотрим локальные магнитные поля, создаваемые магнитными ядрами.

Взаимодействие неспаренного электрона с магнитным ядром называется сверхтонким взаимодействием (СТВ). Термин «сверхтонкое расщепление» был вначале предложен в атомной спектроскопии для обозначения расщепления некоторых линий вследствие взаимодействия с магнитными ядрами. СТВ может быть анизотропным (зависящим от ориентации) или изотропным (не зависящим от ориентации **H** относительно оси молекулы).

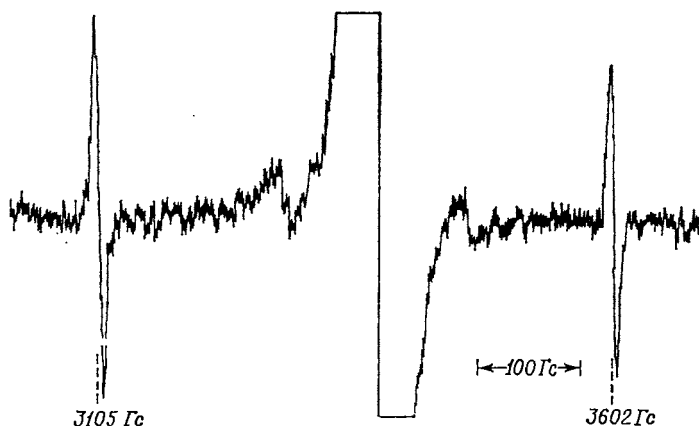


Рис. 3-1. Спектр ЭПР атомов водорода в зубе человека, облученном рентгеновскими лучами при комнатной температуре ($\nu=9,495$ ГГц) [14].

Простейшей системой, в которой обнаруживается СТВ, является атом водорода. Сначала рассмотрим СТВ в этой системе качественно. Более подробно происхождение СТВ и расчет энергетических уровней мы обсудим в этой главе несколько позже. На рис. 3-1 представлен спектр ЭПР атомов водорода, полученных путем облучения, в неориентированном твердом теле. Вместо одной линии, соответствующей $H_r = h\nu/g\beta$ с $g=2,00$, наблюдается пара линий. Средняя точка между этими двумя линиями (3353,5 Гц) соответствует $g \approx 2^*$. Наличие двух резонансных линий в спектре ЭПР означает, что имеется более двух спиновых уровней энергии. Поскольку спин протона I равен $1/2$, M_I может принимать два значения: $M_I = \pm 1/2$; следовательно, в поле, действующем на электрон, возможны два раз-

* Такой способ установления g -фактора приводит к небольшой ошибке, если расстояние между линиями сверхтонкой структуры велико (>10 Гц; разд. В-6).

личных локальных вклада, создаваемых протоном. Поэтому резонансное поглощение будет наблюдаться при двух значениях внешнего магнитного поля:

$$H_r = \left(H' \mp \frac{a}{2} \right) = (H' - aM_I), \quad (3-1)$$

где $a/2$ — значение локального магнитного поля, а H' — резонансное поле при $a=0$. Отметим, что a измеряется как расстояние между двумя линиями сверхтонкой структуры (СТС). Поэтому этот интервал называется константой сверхтонкого расщепления.

Сверхтонкое взаимодействие с ядрами расщепляет каждый зеемановский электронный уровень (рис. 1-8) на два; эти уровни показаны на рис. 3-2. Спектр можно объяснить, если предположить, что допускаются только переходы, обозначенные на рис. 3-2 сплошными линиями. Все стрелки имеют одинаковую длину, так как $h\nu$ постоянно.

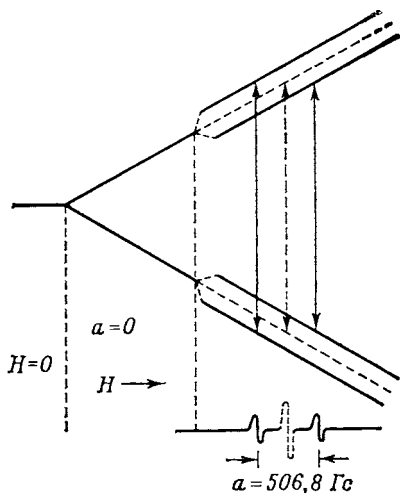


Рис. 3-2. Зависимость энергетических уровней атома водорода от магнитного поля при постоянной частоте микроволнового излучения.

Пунктиром показан переход, который наблюдался бы при $a=0$.

3-2. Природа сверхтонкого взаимодействия

Если бы поведение электронных и ядерных диполей описывалось классической теорией, то приближенное выражение для энергии диполь-дипольного взаимодействия было бы таким*:

$$W_{\text{диполь}} = \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{r^3} \mu_{N_z} \mu_{e_z} = H_{\text{лок}} \mu_{e_z}. \quad (3-2)$$

Здесь μ_e и μ_N — проекции электронного и ядерного диполей на направление магнитного поля соответственно, r — расстояние между диполями, θ — угол между направлением магнитного поля и линией, соединяющей диполи. Классическая система

* Это уравнение справедливо только при условии, что приложенное внешнее поле много больше, чем сверхтонкое поле, имеющееся в точке ядра вследствие электронно-ядерного взаимодействия (разд. 7-6).

изображена на рис. 3-3. В зависимости от угла θ вклад локального поля $H_{\text{лок}}$, действующего на электрон, может прибавляться или вычитаться из внешнего магнитного поля. Из рис. 3-3 и уравнения (3-2) видно, что $H_{\text{лок}}$ существенно зависит от мгновенного значения угла θ .

Поскольку электрон не локализован в одной точке пространства, следует усреднить $H_{\text{лок}}$ в соответствии с электронной функцией

распределения вероятностей. Если все значения равновероятны (как, например, для электрона на s -орбитали с центром на ядре N), то среднее локальное поле получается подстановкой значения $\cos^2 \theta$, усредненного по сфере*:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle &= \\ &= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta \, d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \, d\varphi} = 1/3. \end{aligned} \quad (3-3)$$

Рис. 3-3. Взаимодействие диполей, связанных с электронным (μ_e) и ядерным (μ_N) спинами.

θ — угол между вектором $\mathbf{r}$ и внешним полем $\mathbf{H}$. Вектор μ_N указан для состояния $M_I = 1/2$.

Поскольку $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, $H_{\text{лок}}$ в уравнении (3-2) выпадает. Следовательно, классическое диполь-дипольное взаимодействие не может быть причиной сверхтонкого расщепления в атоме водорода, так как распределение электрона на $1s$ -орбитали сферически симметрично.

Ключ к пониманию природы СТВ в атоме водорода дает рассмотрение радиальной зависимости $1s$ -орбитали атома водорода (рис. 3-4). Отметим, что эта электронная плотность в точке ядра отлична от нуля. Именно эта конечная плотность является причиной *изотропного* СТВ. Из рис. 3-4 ясно, что только электроны на s -орбиталях имеют конечную вероятность

В сферических полярных координатах $\sin \theta \, d\theta \, d\varphi$ представляет собой элемент площади поверхности на сфере. По-

* Среднее значение величины $g(q)$, характеризующей функцией распределения вероятности $P(q)$, дается выражением

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

где интегрирование производится по всем значениям q .

находиться в точке ядра; p -, d -, f -орбитали и др. имеют узловую точку. Электроны на $2s$ -, $3s$ -орбиталях и т. д. также могут с ненулевой вероятностью находиться в точке ядра и быть причиной изотропного СТВ. Из данных, приведенных в шестом столбце табл. III, видно, что изотропное СТВ для валентных s -электронов может достигать больших величин.

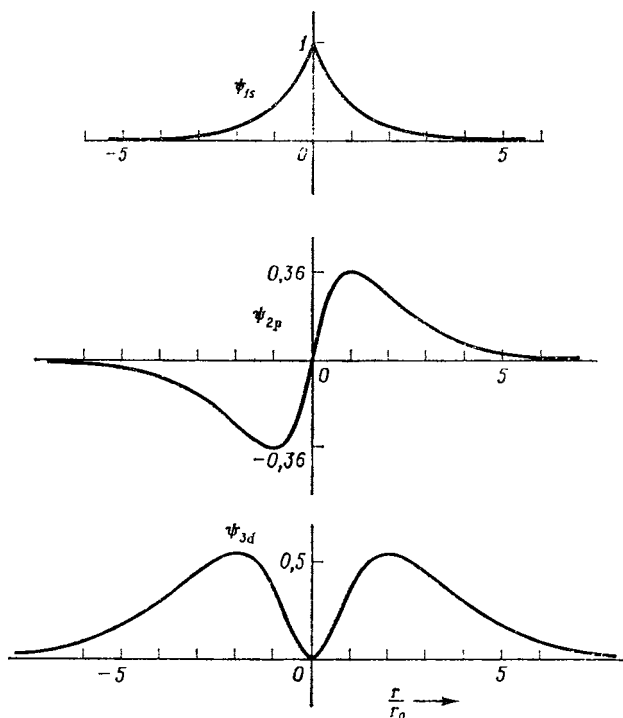


Рис. 3-4. Радиальная зависимость $1s$ -, $2p$ - и $3d$ -волновых функций водорода (r_0 — борковский радиус).

Ферми [15] показал, что для одноэлектронных систем энергия изотропного взаимодействия приближенно выражается в виде

$$W_{\text{изо}} = -\frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \mu_{e_z} \mu_{N_z}. \quad (3-4)$$

Здесь $\psi(0)$ — значение волновой функции в точке ядра. Например, $1s$ -волновая функция водорода равна

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi r_0^3} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{-r}{r_0} \right), \quad (3-5)$$

где r_c — радиус первой боровской орбиты (0,0529 нм). При $r=0$ значение $|\psi(0)|^2$ равно $\frac{1}{\pi r_0^3}$. Используя это значение, можно рассчитать энергию $W_{\text{изо}}$ по уравнению (3-4). Этот расчет предлагается провести в задаче 3-3.

3-3. Энергетические уровни системы с одним неспаренным электроном и одним ядром с $I=1/2$

Гамильтониан для СТВ можно получить из уравнения (3-4) путем замены магнитных моментов соответствующими операторами

$$\hat{\mu}_e = -g\beta\hat{S}_z, \quad (3-6a)$$

$$\hat{\mu}_N = g_N\beta_N\hat{I}_z, \quad (3-6b)$$

как описано в разд. 1-5. Уравнению (3-4) соответствует операторное уравнение вида

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{изо}} = \frac{8\pi}{3} g\beta g_N\beta_N |\psi(0)|^2 \hat{S}_z \hat{I}_z = \quad (3-7a)$$

$$= hA_0 \hat{S}_z \hat{I}_z, \quad (3-7b)$$

где A_0 — константа изотропного СТВ (измеряется в Гц), hA_0 — мера энергии взаимодействия между электроном и ядром. Строго говоря, в уравнениях (3-7) следовало бы написать множитель $\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}$ вместо $\hat{S}_z \hat{I}_z$. Однако если сверхтонкое взаимодействие hA_0 мало по сравнению с зеемановским взаимодействием $g\beta H$, то, как показано в разд. В-7, уравнение (3-7b) выполняется.

Спин-гамильтониан для атома водорода и других изотропных систем получается путем сложения уравнений (1-14) и (3-7b):

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \hat{S}_z + hA_0 \hat{S}_z \hat{I}_z. \quad (3-8)$$

Для полноты следовало бы написать и ядерный зеемановский член $-g_N\beta_N H \hat{I}_z$. Однако он был опущен в уравнении (3-8), так как не влияет на энергии переходов (более полный вид гамильтониана см. в разд. В-1).

Поскольку собственные значения M_S оператора $\hat{S}_z$ равны $\pm 1/2$ и собственные значения M_I оператора $\hat{I}_z$ также равны $\pm 1/2$,

всего возможны четыре спиновых состояния атома водорода:

$$\begin{aligned} |\alpha_e, \alpha_n\rangle, & \quad |\beta_e, \alpha_n\rangle, \\ |\alpha_e, \beta_n\rangle, & \quad |\beta_e, \beta_n\rangle. \end{aligned}$$

Эти состояния обозначаются так же, как и в разд. 1-5; например,

$$\hat{S}_z |\alpha_e, \beta_n\rangle = +\frac{1}{2} |\alpha_e, \beta_n\rangle, \quad (3-9a)$$

$$\hat{I}_z |\alpha_e, \beta_n\rangle = -\frac{1}{2} |\alpha_e, \beta_n\rangle. \quad (3-9б)$$

Энергии этих состояний получаются из выражений типа уравнений (1-24), например:

$$\begin{aligned} W_{\alpha_e \alpha_n} &= \langle \alpha_e, \alpha_n | \hat{\mathcal{H}} | \alpha_e, \alpha_n \rangle = \\ &= \langle \alpha_e, \alpha_n | g\beta H \hat{S}_z + hA_0 \hat{S}_z \hat{I}_z | \alpha_e, \alpha_n \rangle = \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{4} hA_0. \end{aligned} \quad (3-10a)$$

Аналогично

$$W_{\alpha_e \beta_n} = +\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{4} hA_0, \quad (3-10б)$$

$$W_{\beta_e \beta_n} = -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{4} hA_0, \quad (3-10в)$$

$$W_{\beta_e \alpha_n} = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{4} hA_0. \quad (3-10г)$$

Эти энергетические уровни показаны на рис. 3-5, а в условиях постоянного магнитного поля. На рис. 3-5, б изображены уровни при постоянной микроволновой частоте.

Из количественных выражений для энергетических уровней атома водорода в магнитном поле отметим равенство расщеплений каждого из состояний с $M_S = +\frac{1}{2}$ и $M_S = -\frac{1}{2}$. Далее, отметим, что расположение уровней M_I в верхней и нижней частях рисунка — обратное и, наконец, что переходы происходят только между уровнями с одинаковым значением M_I . Эти выводы подтверждают ту интерпретацию спектра ЭПР атома водорода, которая дана в разд. 3-1.

В гл. 1 было указано, что правило отбора для электронных спиновых переходов состоит в том, что $\Delta M_S = \pm 1$. Такие переходы соответствуют изменению спинового углового момента на $\pm \hbar$. Собственный угловой момент фотона равен $\hbar$. Следовательно, если при поглощении фотона $\Delta M_S = +1$, то M_I должно остаться без изменений по условию сохранения полного углового момента. Таким образом, правила отбора следующие: $\Delta M_S = \pm 1$

и $\Delta M_I = 0^*$. Эти правила отбора могут нарушаться в результате смешивания состояний, когда резонансное магнитное поле приближается к нулю. Для твердофазных систем смешивание состояний происходит при высоких микроволновых частотах (разд. 7-8).

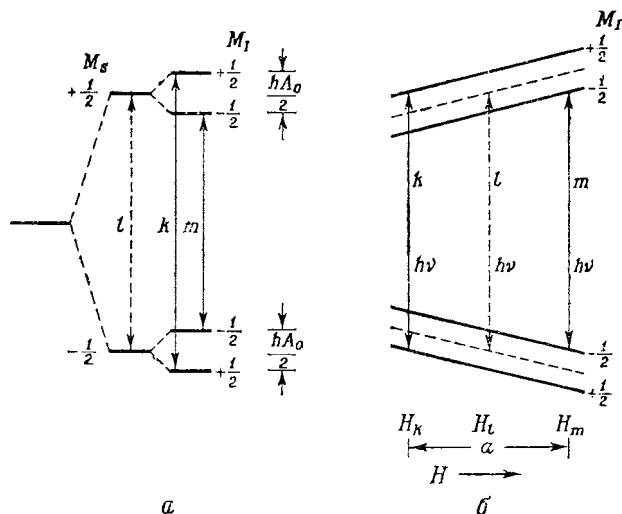


Рис. 3-5. а — Энергетические уровни атома водорода в постоянном магнитном поле.

Пунктирная линия l показывает переход, который наблюдался бы в отсутствие СТВ; $h\nu = g\beta H$. Сплошные линии k и m соответствуют разрешенным переходам при наличии СТВ; $h\nu = g\beta H \pm \frac{1}{2}hA_0$, где A_0 (МГц) — константа изотропного СТВ.

б — Энергетические уровни атома водорода в переменном поле.

Пунктирная линия l соответствует переходу в отсутствие СТВ. Сплошные линии k и m показывают переходы при наличии СТВ, индуцированные микроволновым квантом $h\nu$ той же энергии, что и для перехода l . Резонансные поля, соответствующие этим двум пере-

ходам, равны: $H_k = \frac{h\nu}{g\beta} - a/2$ и $H_m = \frac{h\nu}{g\beta} + a/2$, где a (Гс) — константа изотропного

сверхтонкого расщепления при постоянной частоте, определяемая как $H_m - H_k$.

Энергии двух разрешенных переходов таковы:

$$\Delta W_1 = W_{\alpha_e \alpha_n} - W_{\beta_e \alpha_n} = g\beta H + \frac{1}{2}hA_0, \quad (3-11a)$$

$$\Delta W_2 = W_{\alpha_e \beta_n} - W_{\beta_e \beta_n} = g\beta H - \frac{1}{2}hA_0. \quad (3-11b)$$

При отсутствии СТВ ($A_0 = 0$) в условиях постоянства магнитного поля H наблюдался бы только один переход на частоте $\nu_l = h^{-1}g\beta H$ (см. переход, обозначенный на рис. 3-5, а буквой l).

* В спектроскопии ЯМР, т. е. когда система облучается на частоте, соответствующей ядерному резонансу, правила отбора следующие: $\Delta M_S = 0$, $\Delta M_I = \pm 1$.

Для ненулевого СТВ переходы осуществляются при двух частотах:

$$\nu_k = h^{-1} g\beta H + \frac{1}{2} A_0, \quad M_I = +\frac{1}{2}$$

и

$$\nu_m = h^{-1} g\beta H - \frac{1}{2} A_0, \quad M_I = -\frac{1}{2}.$$

(См. переходы, обозначенные на рис. 3-5, *а* буквами *k* и *m* соответственно.)

Отметим, что переходы наблюдаются между уровнями с одинаковым значением M_I . Если поддерживается постоянная микроволновая частота ν_0 , то удобно записать уравнение резонанса в виде

$$h\nu_0 = g\beta (H_r + aM_I) = g\beta H_r + hA_0 M_I. \quad (3-12)$$

Если $A_0 = 0$, то переходы будут наблюдаться при резонансном значении магнитного поля $H_I = \frac{h\nu_0}{g\beta}$ (см. переходы, обозначенные на рис. 3-5, *б* буквой *l*). При $A_0 \neq 0$ переходы наблюдаются при двух резонансных значениях магнитного поля: $H_k = h\nu_0/g\beta - a/2$, $M_I = +\frac{1}{2}$ и $H_m = h\nu_0/g\beta + a/2$, $M_I = -\frac{1}{2}$; здесь $a = hA_0/g\beta$ (см. переходы, обозначенные на рис. 3-5, *б* буквами *k* и *m*). Существенно, что от *a* нельзя перейти к A_0 и обратно без знания *g*-фактора, так что, называя величину сверхтонкого расщепления в гауссах, следует всегда указывать *g*-фактор при переходе от одной парамагнитной частицы к другой.

Хотя рис. 3-5, *б* соответствует обычно применяемому способу наблюдения спектра ЭПР, расщепление энергетических уровней более наглядно выглядит на рис. 3-5, *а*. Корреляцию между этими двумя диаграммами нетрудно установить, если принять во внимание, что переходам с большей энергией (ν_k) на рис. 3-5, *а* соответствуют переходы при более низком значении магнитного поля (H_k) на рис. 3-5, *б*. В последующих главах будут использованы диаграммы энергетических уровней типа рис. 3-5, *а*.

3-4. Энергетические уровни системы с $S = \frac{1}{2}$ и $I = 1$

Атом дейтерия представляет собой простейшую систему с $S = \frac{1}{2}$ и $I = 1$. Как и в разд. 3-3, энергетические уровни расчитывают, пользуясь гамильтонианом $\hat{\mathcal{H}}$ [уравнение (3-8)]. В этом случае возможны шесть спиновых состояний, обозначаемых $|M_S, M_I\rangle$:

$$\begin{array}{ll} | \frac{1}{2}, +1 \rangle, & | -\frac{1}{2}, -1 \rangle, \\ | \frac{1}{2}, 0 \rangle, & | -\frac{1}{2}, 0 \rangle, \\ | \frac{1}{2}, -1 \rangle, & | -\frac{1}{2}, +1 \rangle. \end{array}$$

Энергии даются выражениями, аналогичными выражению (3-10а):

$$\begin{aligned} W_{1/2, 1} &= \frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}hA_0, & W_{-1/2, -1} &= -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}hA_0, \\ W_{1/2, 0} &= \frac{1}{2}g\beta H, & W_{-1/2, 0} &= -\frac{1}{2}g\beta H, \\ W_{1/2, -1} &= \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}hA_0, & W_{-1/2, 1} &= -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}hA_0. \end{aligned} \quad (3-13)$$

Благодаря правилам отбора $\Delta M_S = \pm 1$ и $\Delta M_I = 0$ имеются три разрешенных перехода, изображенных на рис. 3-6, а. Типичный

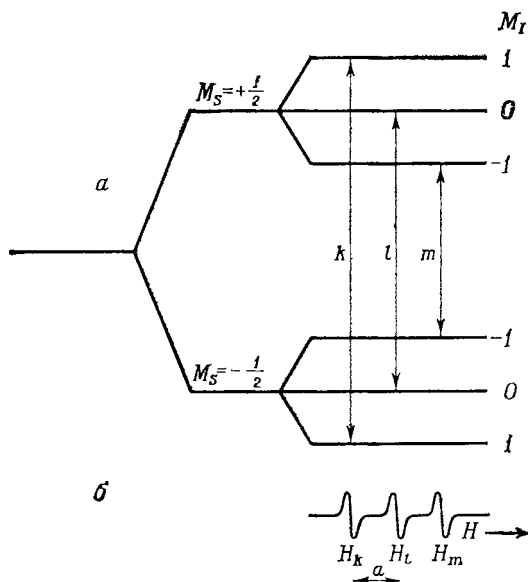


Рис. 3-6. а — Энергетические уровни и разрешенные переходы для атома дейтерия в постоянном поле. б — Спектр ЭПР при постоянной частоте.

спектр (первая производная поглощения) для данного случая показан на рис. 3-6, б. При условии постоянства микроволновой частоты переходы происходят при резонансном значении магнитного поля:

$$H_k = \frac{h\nu_0}{g\beta} - a, \quad H_l = \frac{h\nu_0}{g\beta}, \quad H_m = \frac{h\nu_0}{g\beta} + a.$$

Поскольку состояния не совпадают, все три линии имеют равные интенсивности (состояния не вырождены).

Так же точно наше обсуждение можно отнести к случаю $S = 1/2$ и $I > 1$. При $I = 3/2$ будут наблюдаться четыре перехода равной интенсивности. Вообще при наличии единственного ядра, которое взаимодействует с одним неспаренным электроном, возникают $2I + 1$ линий равной интенсивности. Каждые две соседние линии располагаются на расстоянии a одна от другой.

3-5. Вывод

В этой главе были получены выражения для энергетических уровней системы, в которой один электрон взаимодействует с одним магнитным ядром, а также для резонансных частот при постоянном значении магнитного поля и резонансных полей при постоянной частоте СВЧ-поля.

В большей части свободных радикалов неспаренный электрон взаимодействует с несколькими магнитными ядрами. Примеры практического анализа СТС свободных радикалов для случаев взаимодействия неспаренного электрона с несколькими магнитными ядрами будут даны в гл. 4.

Задачи

3-1. (а) Проведите интегрирование уравнения (3-3) и проверьте результат.

(б) Рассчитайте $\langle \cos^2 \theta \rangle$ для случая, когда μ_e и μ_N находятся в плоскости магнитного поля, например $\varphi=0$; все значения θ считать равновероятными.

3-2. Используя величину μ_N для водорода из табл. I, рассчитайте локальное магнитное поле, действующее на электрон, удаленный от протона на 0,2 нм при $\theta=0$ и 90° .

3-3. Экспериментальное значение константы СТВ (A_0) для атома водорода равно 1420,40573 МГц и $g=2,002256$. Сравните это значение A_0 с результатом расчета по уравнениям (3-4) и (3-5) (данные получены из опытов с атомными пучками).

3-4. Используя данные по магнитным моментам ядер из табл. III и константы СТВ для атома водорода, проверьте константы СТВ для атома дейтерия в той же таблице.

3-5. Рассчитайте энергетические уровни радикала $\cdot\text{RH}_2$ в сильных магнитных полях, используя выражение (3-8) для гамильтониана. Спиновые состояния следует записать в форме $|M_S, M_I\rangle$, где $M_I = M_{I_1} + M_{I_2}$ (M_{I_1} и M_{I_2} — проекции на ось z ядерных спинов 1 и 2). Изобразите зависимость энергетических уровней от магнитного поля. Укажите разрешенные переходы и их относительную интенсивность.

3-6. Используйте гамильтониан (3-8) для расчета спиновых энергетических уровней основного состояния (^2S) атома натрия ($S=1/2$, $I=3/2$). Определите разрешенные переходы и резонансные поля, соответствующие переходам, индуцированным микроволновой частотой 9,25 ГГц.

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЭПР ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ**4-1. Введение**

Большинство свободных радикалов содержит несколько магнитных ядер. В некоторых молекулах их можно подразделить на группы магнитно-эквивалентных ядер. Иногда эквивалентность ядер предопределяется симметрией молекулы, в других случаях эквивалентность может быть случайной. Радикалы, в которых имеется СТВ с несколькими магнитными ядрами, могут давать спектры с большим числом компонент. В некоторых случаях анализ этих спектров не представляет затруднений. Однако чаще встречаются такие спектры, интерпретация которых требует определенного навыка. В этой главе мы приведем много примеров экспериментальных спектров ЭПР, расположенных в порядке возрастания их сложности. Мы настоятельно рекомендуем читателю тщательно рассмотреть каждый спектр и разобраться в его анализе, прежде чем переходить к следующему примеру. В разд. 4-7 сформулированы правила, помогающие при анализе сложных спектров.

В гл. 3 было показано, что СТВ с одним протоном ($I=1/2$) приводит к расщеплению уровней энергии электрона на два для каждого из двух состояний $M_S=1/2$ и $M_S=-1/2$, а взаимодействие с дейтроном ($I=1$) — к расщеплению каждого электронного уровня на три уровня. В общем случае, если ядерный спин равен I , для каждого значения M_S получается $2I+1$ уровня.

Совокупность эквивалентных ядер можно рассматривать так, как будто это одно ядро с ядерным спином, равным сумме всех ядерных спинов эквивалентных ядер. Таким образом, при наличии n эквивалентных ядер со спином I количество уровней для каждого M_S будет равно $2nI+1$. Такой подход дает правильные уровни энергии, но не учитывает вырождение (мультиплетность) некоторых уровней. Однако вырождение можно определить исходя из простых правил, которые будут сформулированы ниже.

4-2. Энергетические уровни в радикалах, содержащих одну группу эквивалентных протонов

Для системы, в которой один неспаренный электрон взаимодействует с двумя эквивалентными протонами, можно получить уровни энергии с учетом СТВ, рассматривая вместо двух ядер

одно со спином $I=1$. Расположение энергетических уровней будет, следовательно, такое же, как и на рис. 3-6 для атома дейтерия. Здесь уровни обозначаются в соответствии со значением M_I (+1, 0 или -1). Схему энергетических уровней можно получить и другим способом, путем последовательного их расщепления, как показано на рис. 4-1, а. При взаимодействии с первым ядром уровни с $M_S=1/2$ и $M_S=-1/2$ расщепляются на

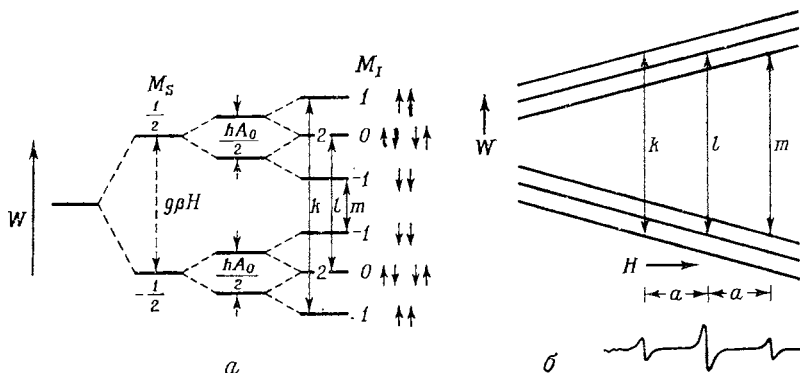


Рис. 4-1. а — Энергетические уровни и переходы при постоянном поле для двух эквивалентных ядер с $I=1/2$.

k, l и m — разрешенные переходы. l будет вдвое интенсивнее, чем k и m , благодаря тому, что переход l происходит между дважды вырожденными уровнями энергии. Справа показаны различные возможные конфигурации ядерных спинов.

б — Энергетические уровни и переходы при постоянной частоте для двух эквивалентных ядер с $I=1/2$.

Переходы соответствуют трем переходам на рис. а.

$hA_0/2$. Взаимодействие со вторым ядром приводит к новому расщеплению каждого уровня еще на $hA_0/2$, так как эквивалентность ядер подразумевает равенство констант СТВ. Как видно из рис. 4-1, а, промежуточные уровни ($M_I=0$) для групп с $M_S=1/2$ и $M_S=-1/2$ совпадают. Отметим, что двукратное вырождение сопряжено с двумя возможными перестановками ядерных спинов, дающими в результате нулевой суммарный спин (рис. 4-1, а). Коэффициент 2 в заселенности состояний с $M_I=0$ по сравнению с состояниями с $M_I=1$ и $M_I=-1$ приводит к распределению относительных интенсивностей разрешенных переходов в отношении 1:2:1*. Эти переходы изображены при постоянном поле на рис. 4-1, а, а при постоянной частоте — на рис. 4-1, б. Правила отбора состоят в том, что $\Delta M_S = \pm 1$,

* Такой вывод справедлив, если $hA_0' \ll kT$. На практике это условие почти всегда выполняется.

$\Delta M_I = 0$, как и в случае одного ядра. Здесь I обозначает суммарный ядерный спин.

Для трех эквивалентных ядер с $I = \frac{1}{2}$ процедура последовательного расщепления приводит к четырем уровням для каж-

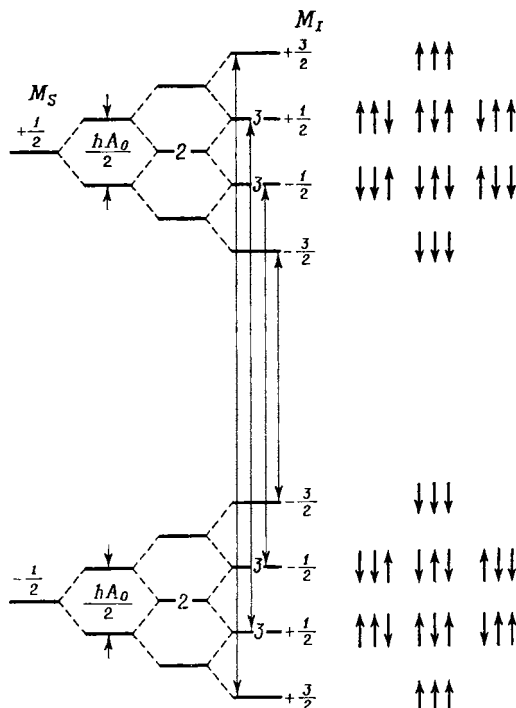


Рис. 4-2. Сверхтонкие уровни и ориентация ядерных спинов для трех эквивалентных ядер со спином $\frac{1}{2}$ при фиксированном магнитном поле.

Кратность вырождения обозначена числами в середине левой части рисунка. Справа показаны различные возможные конфигурации ядерных спинов.

дого из состояний с $M_S = \frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$ (рис. 4-2). Внутренние уровни трижды вырождены в соответствии с тремя возможными комбинациями ядерных спинов с $M_I = \frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$. Можно также считать, что вырожденные уровни с $M_I = \pm \frac{1}{2}$ возникают в результате совпадения одного одиночного и одного дважды вырожденного уровня (рис. 4-2). Правила отбора допускают переходы только между уровнями с одинаковыми значениями M_I , т. е. между уровнями с одинаковой кратностью вырождения. Поэтому относительная интенсивность наблюдаемых линий задается отношениями кратностей вырождения уровней, между кото-

рыми эти переходы осуществляются. Рассмотрение отношений интенсивностей 1:1, 1:2:1, 1:3:3:1 и т. д. показывает, что они представляют собой коэффициенты биномиального разложения $(1+x)^n$, где n — число эквивалентных протонов. Последовательности коэффициентов для возрастающего числа n можно легко определить,

										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

Рис. 4-3. Треугольник, образованный коэффициентами биномиального разложения $(1+x)^n$.

Открытие этого треугольника обычно приписывают Паскалю. Отметим, что сумма чисел в любом ряду равна 2^n .

пользуясь треугольником Паскаля (рис. 4-3). Отметим, что сумма чисел в любом ряду равна 2^n , т. е. полному числу уровней энергии для каждого значения M_S .

4-3. Спектры ЭПР радикалов с одной группой эквивалентных протонов

Радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ — одна из простейших систем, содержащих единственную пару эквивалентных протонов. Этот радикал можно получить в проточной системе путем смешивания раствора соли Ti^{3+} в CH_3OH с раствором H_2O_2 непосредственно перед впуском смеси в резонатор радиоспектрометра [16, 17].



← 20 Гс →

Рис. 4-4. Спектр ЭПР радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ при pH 1,03.

В этих условиях сверхтонкое расщепление на протонах OH-групп не разрешается.

При достаточно низких значениях pH протоны OH-групп не дают заметного вклада в сверхтонкое расщепление, так как эти протоны быстро обмениваются со средой. Поэтому наблюдается обычный триплет с распределением интенсивностей 1:2:1 от протонов CH_2 -группы (рис. 4-4). Константа сверхтонкого расщепления равна 17,2 Гс.

Радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ представляет собой один из наиболее хорошо изученных радикалов, дающих кварternый спектр ЭПР с распределением интенсивностей 1:3:3:1 (рис. 4-5). Сверхтонкое расщепление равно 23,0 Гс. Впер-

вые этот спектр наблюдали при облучении твердых веществ при низких температурах [18]. Его можно получить также путем бомбардировки электронами жидкого этана в резонаторе радиоспектрометра [19]. Метильный радикал получается также при взаимодействии при комнатной температуре продуктов реакции Ti^{3+} и H_2O_2 с такими веществами, как диметилсульфоксид $(CH_3)_2SO$ [20]. Метильный радикал занимает в теории сверхтонкого расщепления на протонах особое место (гл. 6), так как неспаренный электрон локализован в нем на $2p_z$ -орбитали.

Анион-радикал *n*-бензосемихинона представляет собой хорошо изученный пример радикала с четырьмя эквивалентными



Рис. 4-5. Спектр ЭПР метильного радикала в водном растворе при 25 °C.

протонами, который дает квинтетный спектр с распределением интенсивностей 1:4:6:4:1 (рис. 4-6) [21]. Этот радикал легко получить при автоокислении гидрохинона в спиртовом растворе щелочи. Константа сверхтонкого расщепления (2,368 Гс) относится к числу наиболее точно измеренных констант [22].

Циклопентадиенильный радикал — пример моноциклического углеводорода, в котором все протоны эквивалентны. В этом случае константа сверхтонкого расщепления равна 6,00 Гс [23]. В твердом состоянии при температуре выше 120 К этот радикал дает секстетный спектр с распределением интенсивностей 1:5:10:10:5:1. Радикал получается путем облучения циклопентадиена (рис. 4-7). Этот спектр показывает, что даже при низких температурах радикал вращается в плоскости кольца. Если магнитное поле направлено не вдоль молекулярной оси пятого порядка, то в общем случае СТВ с каждым протоном должно быть различным (разд. 7-6). Однако быстрое вращение в плоскости кольца приводит к эквивалентности СТВ.

Анион-радикал бензола (рис. 4-8), дающий спектр с распределением интенсивностей 1:6:15:20:15:6:1, также сыграл важную роль в исследованиях природы СТВ. Этот радикал обычно получают при 170 К [24]; при комнатной температуре он неустойчив. Константа СТВ равна 3,75 Гс при 210 К.

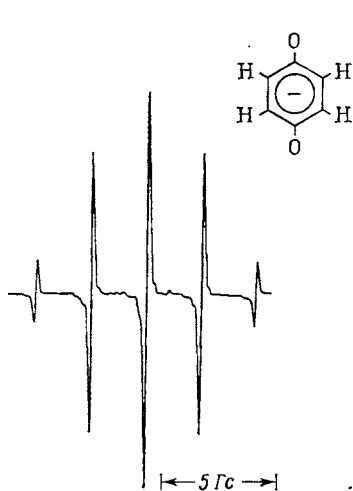


Рис. 4-6. Спектр ЭПР анион-радикала *p*-бензосемихинона, в котором имеется сверхтонкая структура от четырех эквивалентных протонов (растворитель — спиртовый раствор щелочи).

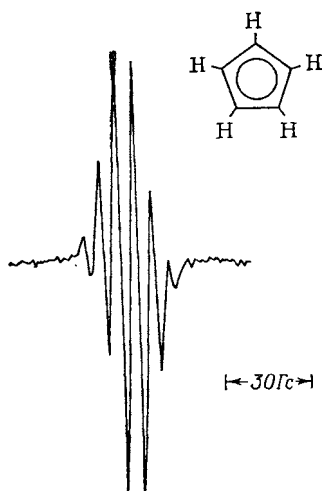


Рис. 4-7. Спектр ЭПР циклопентадиенильного радикала в монокристалле цикlopentadiена при 170 К [28].

По-видимому, радикал вращается в плоскости молекулы, так как все протоны ведут себя как эквивалентные.

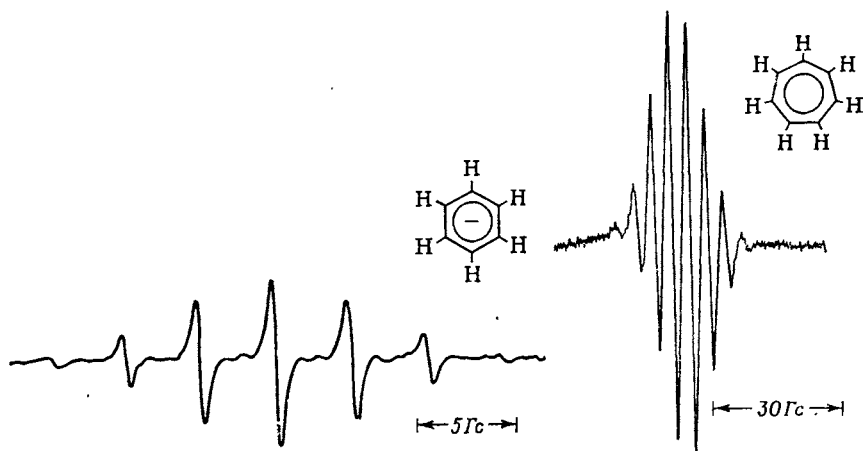


Рис. 4-8. Спектр ЭПР анион-радикала бензола в растворе диметоксиэтана и тетрагидрофурана при 170 К [30].

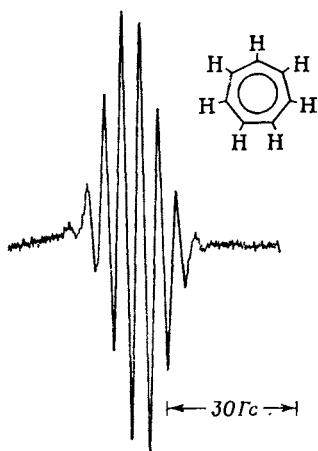


Рис. 4-9. Спектр ЭПР радикала циклогептатриенила (тропила) в монокристалле нафталина при 298 К [26].

На рис. 4-9 показан октетный спектр радикала циклогептатриенила (тропила) с распределением интенсивностей $1:7:21:35:35:21:7:1$. Радикал можно получить путем ультрафиолетового облучения жидкого дитропила ($C_7H_7-C_7H_7$) [25] или при бомбардировке электронами жидкого циклогепта-

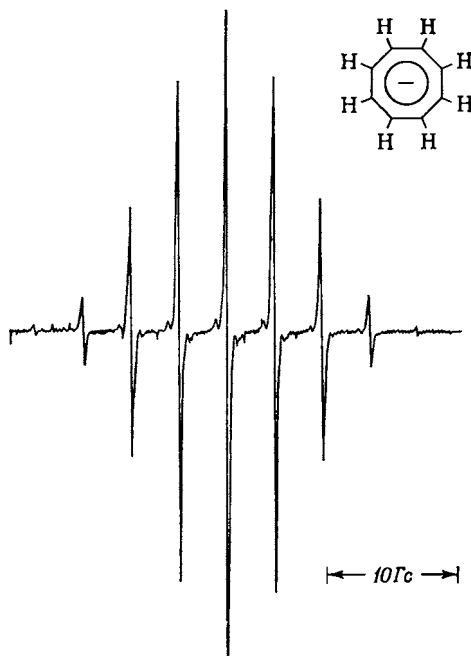


Рис. 4-10. Спектр ЭПР анион-радикала циклооктатетраена.

Линии слабой интенсивности по краям спектра происходят от молекул, содержащих ^{13}C .

триена [23]. В жидких растворах константа СТВ равна 3,95 Гс примерно при 120 К. Радикал образуется также при облучении твердого раствора циклогептатриена в нафталине [26]. Другой метод его получения — взаимодействие системы $Ti^{3+} - H_2O_2$ с циклогептатриеном в водном растворе [27].

Спектр анион-радикала циклооктатетраена с распределением интенсивностей $1:8:28:56:70:56:28:8:1$ (рис. 4-10) показывает, что все восемь протонов в нем эквивалентны. В согласии с другими данными этот спектр подтверждает плоскую структуру аниона, тогда как структура нейтральной молекулы — неплоская. Константа СТВ равна 3,21 Гс [29].

4-4. Спектры ЭПР радикалов с несколькими группами эквивалентных протонов

Энергетические уровни СТВ с одной группой эквивалентных протонов получаются путем последовательного одинакового расщепления сверхтонких уровней состояний с $M_S = 1/2$ и $-1/2$. Магнитно-неэквивалентные протоны характеризуются в общем

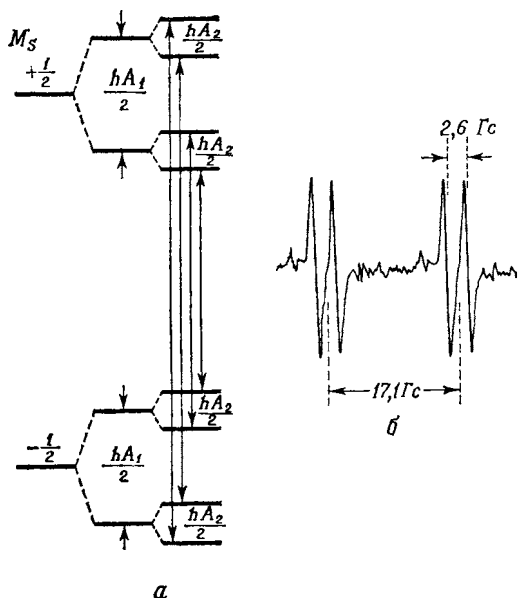


Рис. 4-11. *а* — Расщепление энергетических уровней при наличии двух неэквивалентных ядер со спином $1/2$ в постоянном магнитном поле. *б* — Спектр ЭПР радикала $\text{HO}\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$ как пример двух неэквивалентных протонов.

Более сильное расщепление имеет место на протоне СН-группы, а более слабое — на протоне ОН-группы.

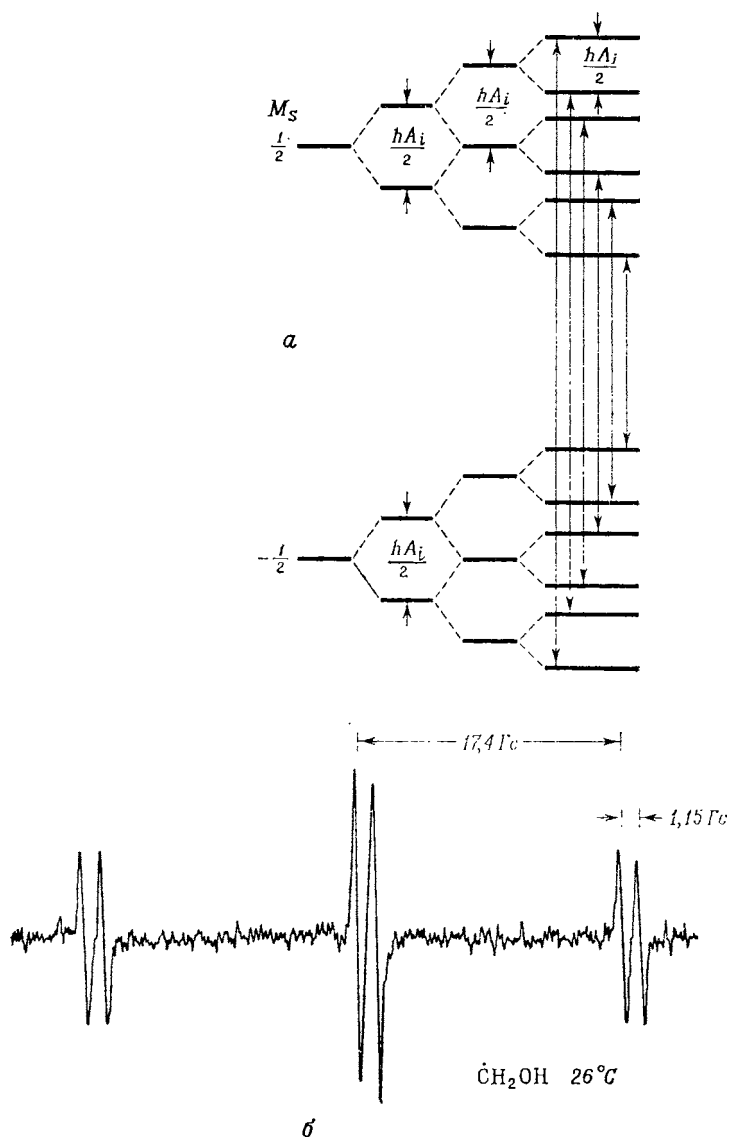
случае различными константами сверхтонкого расщепления. Рассмотрим радикал с двумя неэквивалентными протонами, которым соответствуют константы сверхтонкого взаимодействия A_1 и A_2 ($A_1 \gg A_2$). Схему энергетических уровней для такой системы можно изобразить, начав с расщепления $\hbar A_1/2$ на первом протоне. Далее, каждый из четырех образовавшихся уровней расщепляется на два уровня, отстоящих один от другого на $\hbar A_2/2$. Эти энергетические уровни показаны на рис. 4-11, *а*. И в этом случае разрешенными являются такие переходы, при которых $\Delta M_S = \pm 1$ и $\Delta M_I = 0$. Спектр, изображенный на рис. 4-11, *б*, принадлежит радикалу $\text{HO}\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$. Здесь

$a(\text{ОН}) = 2,56$ Гс и $a(\text{СН}) = 17,13$ Гс. На основании только этого спектра нельзя отнести константы сверхтонкого расщепления к тем или иным протонам; отнесение параметров спектра проводится путем сравнения этих констант сверхтонкого расщепления с константами для других подобных радикалов.

Теперь рассмотрим радикал, содержащий три протона, из которых два эквивалентны. Пусть A_1 — константа СТВ для одного протона из эквивалентной пары, а A_2 — константа СТВ третьего протона. Рассмотрим случай $A_1 \gg A_2$. Рис. 4-12, *a* показывает, как для этого случая строится схема энергетических уровней путем последовательных расщеплений. Можно избежать пересечения многих уровней, если сначала рассмотреть наибольшую из констант. Конечная система уровней не зависит от того порядка, в котором проводится расщепление. Радикал $\dot{\text{СН}}_2\text{ОН}$, получаемый при фотолизе раствора метанол — $\text{Н}_2\text{О}_2$, представляет собой пример такой системы. Спектр изображен на рис. 4-12, *б*. Меньшее из расщеплений, очевидно, происходит на протоне ОН-группы; $a(\text{СН}_2) = 17,4$ Гс и $a(\text{ОН}) = 1,15$ Гс.

В спектре $\dot{\text{СН}}_2\text{ОН}$ шесть линий получаются путем удвоения трех переходов, определяемых двумя эквивалентными протонами, третьим, неэквивалентным протоном. В общем случае при наличии в молекуле групп из n и m эквивалентных протонов максимально возможное число линий в спектре равно $(n+1) \times (m+1)$. Для произвольного числа групп эквивалентных протонов число линий дается произведением $\prod (n_i + 1)$ по всем значениям i .

Анион-радикал бутадиена, который получается при электролизе бутадиена в жидком аммиаке [31], представляет собой пример радикала с двумя группами эквивалентных протонов, содержащих по 2 и 4 протона соответственно. Не обращаясь к теории, невозможно предсказать, будет ли спектр состоять из трех квинтетов или из пяти триплетов. В гл. 5 с помощью простейшего метода молекулярных орбиталей (метод Хюккеля) показано, что более вероятен второй тип спектра. Спектр на рис. 4-13, *a* интерпретируется как совокупность пяти хорошо разрешенных триплетов с распределением интенсивности 1 : 2 : 1 в каждом. Здесь $a_1 = a_4 = 7,62$ Гс и $a_2 = a_3 = 2,79$ Гс. Надо построить систему уровней только для одного из спиновых состояний M_s , так как обе системы представляют собой зеркальные отображения одна другой. Если представить уровни энергии в таком масштабе, как показано на рис. 4-13, *б*, то относительные расстояния между уровнями соответствуют расстояниям между линиями в спектре ЭПР (ср. рис. 4-13, *б* и 4-13, *a*). Высота каждой линии пропорциональна кратности вырождения соответствующего уровня. Относительные длины соответствуют



Р и с. 4-12. *a* — Схема энергетических уровней при наличии СТВ электрона с группой из двух эквивалентных протонов и одним неэквивалентным протоном. *б* — Спектр ЭПР радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ в метаноле [3].

ожидаемым относительным интенсивностям линии в спектре ЭПР. Реконструированный спектр изображен на рис. 4-13, б. Положение линий в спектре зависит от констант сверхтонкого

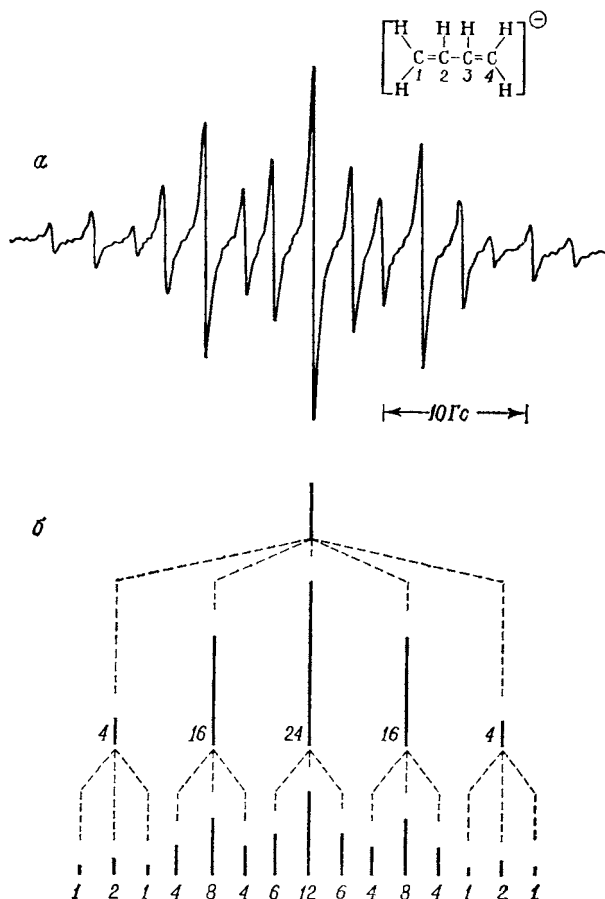


Рис. 4-13. а — Спектр ЭПР анион-радикала бутадиена в жидком аммиаке [31]. б — Реконструкция спектра ЭПР анион-радикала бутадиена.

расщепления a_i . Линия k спектра будет наблюдаться при значении поля H_k , которое дается выражением

$$H_k = H' - \sum_i a_i \tilde{M}_i, \quad (4-1)$$

где H' — магнитное поле в центре спектра, $\tilde{M}_i$ — сумма значений M_i для всех протонов i -го типа. Удобно считать, что значения a_i

отрицательны. Тогда значения $\tilde{M}_i$ будут положительны в той части спектра, которая соответствует высоким значениям напряженности магнитного поля. В гл. 6 будет показано, что константы сверхтонкого расщепления могут быть как положительными, так и отрицательными. Однако знак константы сверхтонкого расщепления не влияет на положение линий в спектре ЭПР.

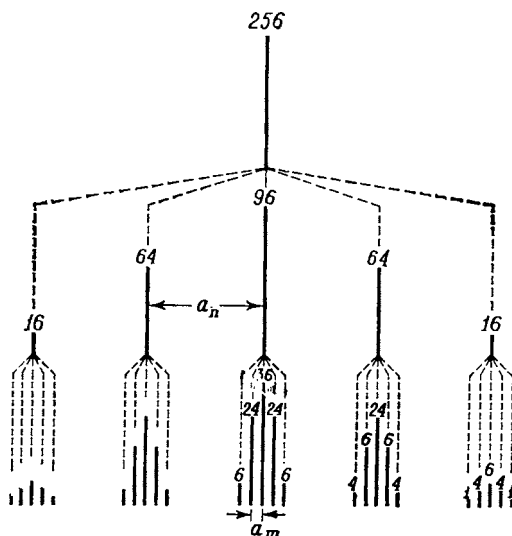


Рис. 4-14. Реконструкция спектра ЭПР радикала, содержащего две группы из четырех эквивалентных протонов в каждой с сильно различающимися константами СТВ.

Числа при соответствующих линиях указывают на относительные кратности вырождения.

Рассмотрим далее случай $n=m=4$, причем $a_n \gg a_m$. Сначала построим ожидаемый спектр для n протонов (на рис. 4-14 ему соответствует обозначение a_n). Показано также дальнейшее расщепление, определяемое другими m протонами (обозначение a_m). На рисунке приведены относительные интенсивности всех линий. Следует отметить, что в результирующем спектре центральная линия в 36 раз интенсивнее, чем крайние. Сумма относительных интенсивностей всех линий равна $2^8=256$ (см. подпись к рис. 4-3). Это число равно числу энергетических уровней для одного значения M_S при наличии восьми взаимодействующих протонов.

Спектр анион-радикала бифенилена (рис. 4-15) прекрасно иллюстрирует случай $a_n \gg a_m$ ($n=m=4$). С помощью теоретиче-

ских соображений, изложенных в гл. 5, можно дать предположительную интерпретацию спектра. Экспериментально эта интерпретация проверяется путем введения дейтерия в известные и надлежащим образом выбранные положения в молекуле. Одиночный дейтрон дает в спектре триплетное расщепление (вместо дублета от протона). Однако при прочих равных условиях расщепление на дейтроне составляет всего одну седьмую часть от расщепления на протоне и часто оказывается слишком слабым, чтобы его можно было наблюдать.

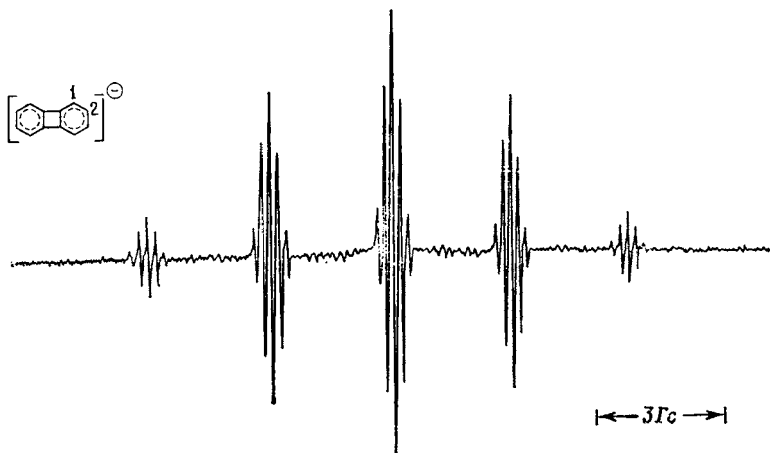


Рис. 4-15. Спектр ЭПР анион-радикала бифенилена.

Многочисленные линии низкой интенсивности между основными линиями спектра происходят от молекул, содержащих ^{13}C .

При $a_n > a_m$ и условии, что a_m достаточно велика, группы линий будут перекрываться. Такая ситуация возникает для анион-радикала нафталина (рис. 4-16). Константы расщепления равны: $a_1 = 4,90$ и $a_2 = 1,83$ Гс. Интерпретация в подобных случаях очевидна не сразу. Расстояние между крайней и соседней линиями всегда соответствует минимальному расщеплению в спектре.

Для упрощения анализа над каждой из линий указана кратность вырождения спиновых состояний ядер для каждого перехода. Анион-радикал нафталина представляет некоторый исторический интерес, так как это был первый радикал, для которого в растворе наблюдали сверхтонкое расщепление на протонах [32].

Если разница между a_n и a_m мала, то вследствие перекрывания мы не увидим в спектре всех ожидаемых линий. Во всех случаях, когда имеется много протонов, следует ожидать хотя бы частичного перекрывания линий. Если $a_n = k a_m$, где k — це-

ное число или целое число в минус первой степени, то в спектре будет меньше линий, чем можно ожидать, а распределение интенсивностей будет отличаться от биномиального. В литературе встречается множество ошибочных интерпретаций, предложенных в связи с наличием в спектрах такого рода случайных соотношений. Легко ошибиться при анализе спектра и тогда, когда разность двух констант сверхтонкого расщепления равна или примерно равна целому кратному некоторой другой константы сверхтонкого расщепления.

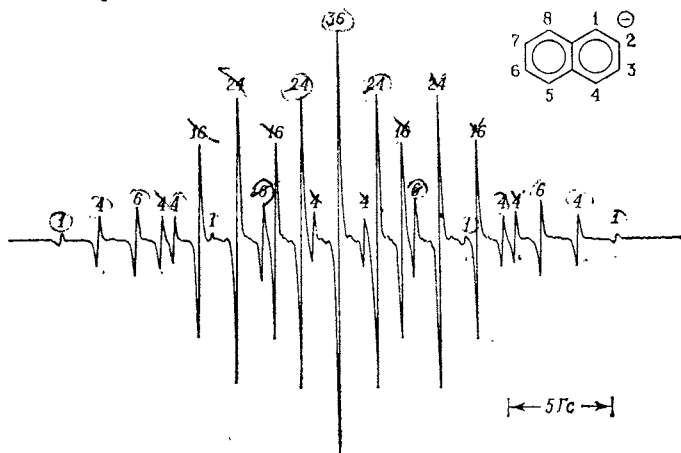


Рис. 4-16. Спектр ЭПР анион-радикала нафталина (с K^+ в качестве противоиона) при 298 К.

Числа над каждой из линий указывают на кратность вырождения соответствующих спиновых состояний ядер. Эти числа примерно соответствуют относительным амплитудам.

В некоторых спектрах наблюдается отклонение от биномиального распределения линий по амплитудам. Наличие таких отклонений можно ожидать, когда линии различаются по ширине (см. табл. 2-1, в которой указаны соотношения между амплитудой и шириной линии). Однако при этом интегральные интенсивности линий должны подчиняться биномиальному распределению.

Анион-радикал антрацена представляет собой простой пример радикала с тремя группами эквивалентных по симметрии протонов (рис. 4-17). Спектр можно реконструировать, продолжив далее описанную выше процедуру для бифенилена. Дополнительные триплетные расщепления возникают вследствие взаимодействия с протонами в положениях 9 и 10; $a_1 = 2,73$, $a_2 = 1,51$ и $a_3 = 5,34$ Гс [33]. Проще всего рассматривать расщепления в порядке убывания их величин. Последовательный анализ спектра проведен в разд. 4-7.

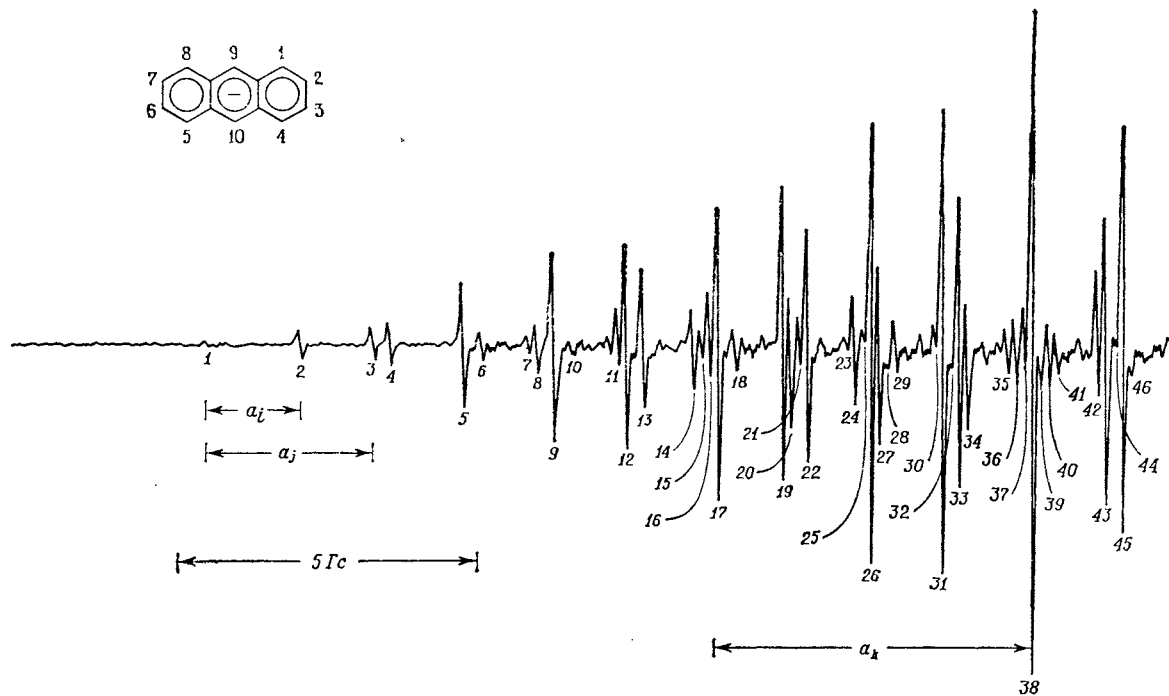


Рис. 4-17. Низкопольная часть спектра ЭПР анион-радикала антрацена.

Пронумерованы линии сверхтонкого расщепления на протонах. Непронумерованные линии — результат расщепления на ^{13}C . Указаны три константы сверхтонкого расщепления на протонах.

Анион-радикал бифенила также имеет три группы протонов (рис. 4-18). Спектр состоит из девяти равноудаленных квинтетов. Поскольку всего может быть $5 \times 5 \times 3 = 75$ линий, ясно, что некоторые линии будут накладываться одна на другую. Разрешенная структура квинтета свидетельствует о том, что константа расщепления (0,39 Гс) одной из групп четырех эквивалентных протонов сильно отличается от других констант. На первый

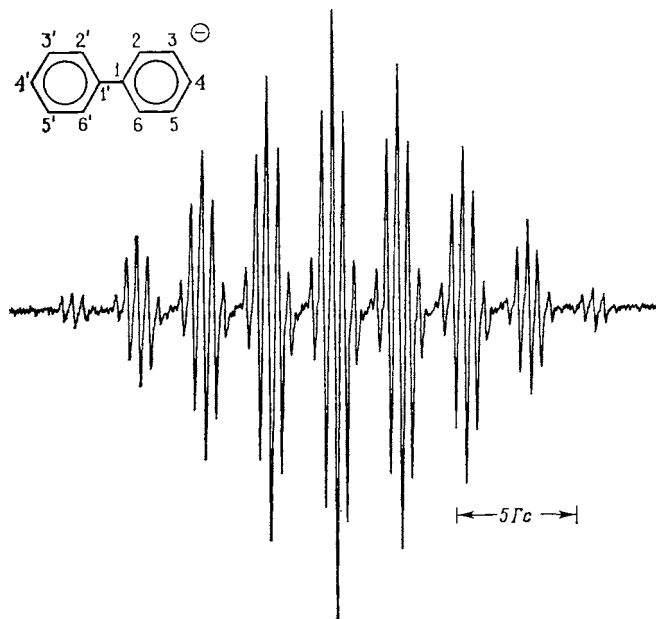


Рис. 4-18. Спектр ЭПР анион-радикала бифенила (с K^+ в качестве противоиона).

взгляд неясно, каким образом группы из двух и четырех протонов могут дать систему из девяти линий с наблюдаемым распределением интенсивностей. Необходимо предположить, что одно из расщеплений равно целому кратному другому. В качестве первого предположения примем, что расщепление для двух эквивалентных протонов равно половине расщепления для одной из групп четырех эквивалентных протонов.

Для правильного установления вида спектра полезен метод, показанный на рис. 4-19, а. Если исходить из нашего предположения, то должны наблюдаться одиннадцать групп линий. Следовательно, предположение было неверно. Альтернативное допущение состоит в том, что расщепление для четырех эквивалентных протонов равно половине расщепления для двух

эквивалентных протонов. Результирующие расщепления в спектре (рис. 4-19, б) правильно предсказывают наличие в спектре

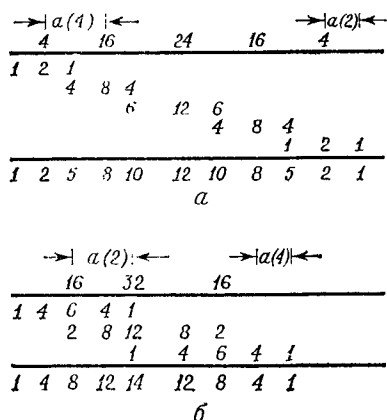


Рис. 4-19. Метод определения относительных интенсивностей линий путем рассмотрения последовательного расщепления на нескольких группах эквивалентных протонов.

а — случай $a(4) = 2a(2)$, где в скобках указано число эквивалентных протонов в каждой из групп; б — случай $a(2) = 2a(4)$.

деяти групп линий. Используя константы сверхтонкого расщепления $a_4 = 5,40$, $a_2 = 2,70$ и $a_3 = 0,39$ Гс, получим реконструированный спектр, который хорошо согласуется со спектром на

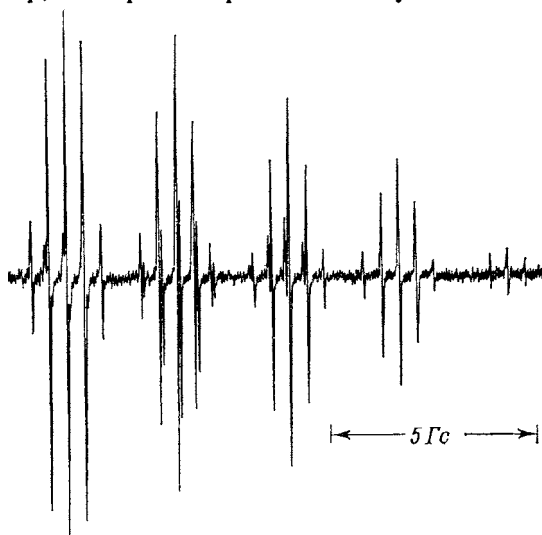


Рис. 4-20. Высокопольная часть спектра ЭПР анион-радикала бифенила при более высоком разрешении, чем на рис. 4-18.

рис. 4.18. В условиях более высокого разрешения (рис. 4-20) можно получить уточненные значения констант сверхтонкого расщепления $a_4 = 5,387$, $a_2 = 2,675$ и $a_3 = 0,394$ Гс. При этом раз-

решаются все 75 ожидаемых линий. Однако не всегда удается полностью разрешить все возможные линии в спектре ЭПР. Отнесение квинтетных расщеплений можно легко произвести на основе элементарной теории, изложенной в гл. 5. Хотя теория дает только отношение 1,8 : 1 для двух самых больших расщеплений, этого достаточно для полной интерпретации спектра.

4-5. Сверхтонкое расщепление на других ядрах с $I = 1/2$

Из ядер со спином $I = 1/2$ в органических радикалах чаще всего встречаются ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{31}P . Сверхтонкое расщепление на протонах уже было выше подробно рассмотрено. Расщепление на ^{19}F и ^{31}P обычно не отличается от расщепления на протонах. Важным свойством спектров ЭПР является то, что их анализ дает только спин взаимодействующих с неспаренным электроном ядер и сверхтонкое расщепление. Для идентификации же ядер требуются независимые данные. Поэтому все, что было сказано выше об анализе и реконструкции спектров с расщеплением на протонах, справедливо также и для расщепления на ядрах ^{19}F и ^{31}P . Иногда отнесение линий оказывается возможным благодаря необычному большому расщеплению на ^{31}P . В случае ^{19}F для интерпретации спектров можно использовать изменения ширины линий [34]. Расщепление на ядрах ^{13}C потребует хотя бы краткого специального обсуждения.

Расщепление на ^{19}F наблюдали во многих органических радикалах, например таких, как перфтор-*n*-бензосемихинон [35]. Особый интерес представляет радикал $\dot{\text{C}}\text{F}_3$ [36], в котором сверхтонкое расщепление составляет 144,75 Гс.

Примером радикала, обнаруживающего расщепление на ^{31}P , является $\cdot\text{PO}_3^{2-}$. Константа сверхтонкого расщепления для этого радикала [37] велика (~ 600 Гс), что указывает на пирамидальную структуру с гибридизацией приблизительно типа sp^3 . Если бы радикал имел плоскую структуру, то константы изотропного СТВ должны были быть значительно меньше (разд. 8-4, в котором обсуждается связь между расщеплением и структурой радикалов).

В качестве примера молекулы, в которой наблюдается одновременно расщепление на ^{31}P и ^{19}F , рассмотрим спектр радикала $\cdot\text{FPO}_2^-$ (рис. 4-21) [38, 39]. Этот ион дает наиболее интенсивные линии в спектре ЭПР. Четыре линии одинаковой интенсивности могут получаться вследствие двух различных расщеплений на ядрах с $I = 1/2$.

Природное содержание изотопа ^{13}C составляет 1,1%. Преобладающий изотоп ^{12}C имеет нулевой спин. В некоторых случаях

запись спектров ЭПР органических радикалов при большем усилении позволяет обнаружить сателлитные линии, обусловленные расщеплением на ^{13}C . Рассмотрим простой случай молекулы, содержащей один атом углерода (например, $\cdot\text{CO}_2^-$). В среднем 1,1% молекул $\cdot\text{CO}_2^-$ будет содержать ^{13}C . Эти молекулы дадут две линии из-за расщепления на ^{13}C , а молекулы $^{12}\text{CO}_2^-$ — только одну резонансную линию, так как ^{12}C и ^{16}O имеют нулевые

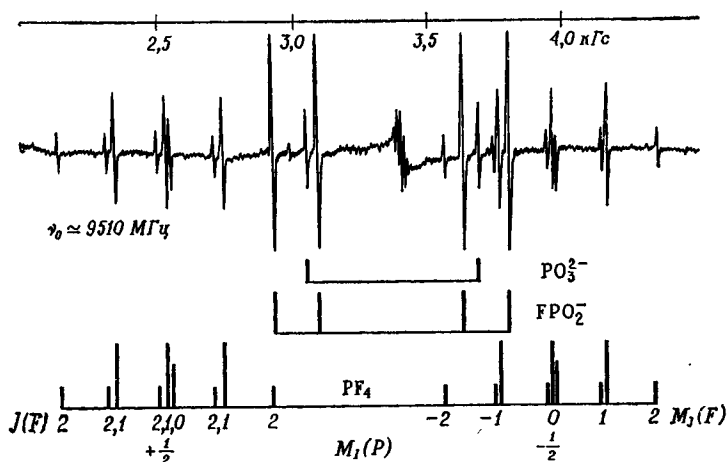


Рис. 4-21. Спектр ЭПР γ -облученного монокристалла NH_4PF_6 [38, 39].

Три образующихся при облучении радикала идентифицированы как PF_4 , FPO_2^- и PO_3^{2-} . Расщепления линий в спектре радикала PF_4 определяются взаимодействиями второго порядка. Здесь $J(F)$ обозначает квантовое число полного ядерного спина атомов фтора в сопряженном представлении.

спины. Интенсивность спектра $^{13}\text{CO}_2^-$ разделится между двумя линиями: таким образом, интенсивность каждой линии в спектре $^{13}\text{CO}_2^-$ составит только 0,55% от интенсивности центральной линии в спектре $^{12}\text{CO}_2^-$.

Для молекул, содержащих n эквивалентных атомов углерода, интенсивность каждой сателлитной линии составит 0,0055 n от интенсивности центральной линии. Рассмотрим спектр анион-радикала бензола (рис. 4-22). Здесь интенсивность каждой сателлитной линии составляет 3,3% от интенсивности центральной линии ^{12}C .

Радикал, который получается из 2,5-диокси- n -бензосемихинона в щелочном растворе, дает спектр ЭПР, в котором наблюдается два различных сверхтонких расщепления на ^{13}C . Этот спектр при большем усилении показан на рис. 4-23. Он состоит из триплета с распределением интенсивностей 1:2:1 от двух

кольцевых протонов (эти линии находятся в центральной части рисунка и выходят за его рамки). Линии ^{13}C располагаются как спутники по краям спектра. В спектре указаны оба расщепле-

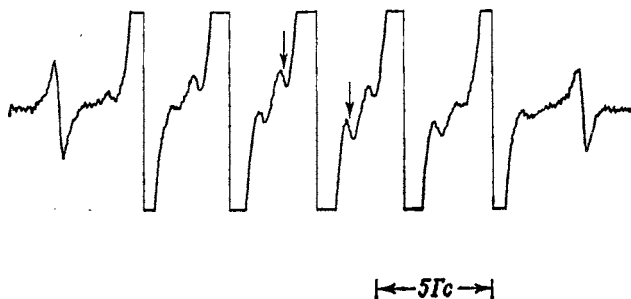


Рис. 4-22. Спектр ЭПР анион-радикала бензола [30].

Сверхтонкий дублет (отмечен стрелками) около каждой из линий протонной сверхтонкой структуры обусловлен ядрами ^{13}C .

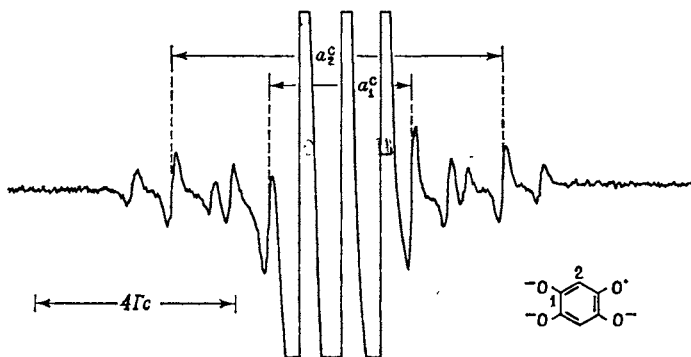


Рис. 4-23. Спектр ЭПР анион-радикала 2,5-диокси-*n*-бензосемихинона [40].

Центральный триплет, не укладывающийся в формат рисунка, обусловлен молекулами, у которых все атомы углерода — ядра ^{12}C . Спутные линии по краям спектра принадлежат молекулам, содержащим ^{13}C .

ния на ^{13}C . Относительное распределение интенсивностей спутных линий позволяет интерпретировать спектр. Меньшее из расщеплений на ^{13}C обусловлено атомом углерода карбонильной группы.

4-6. Сверхтонкое расщепление на ядрах с $I > 1/2$

Чаще всего встречающиеся в литературе примеры ядер с $I=1$ это ^{14}N и $^2\text{H}(\text{D})$. Если ядро обладает спином $I=1$, это означает, что в магнитном поле возможны три ориентации, определяемые значениями $M_I=0, \pm 1$ (гл. 3). Эти состояния не

вырождены в магнитном поле в отличие от случая двух эквивалентных протонов (разд. 4-2). Таким образом, спектр должен

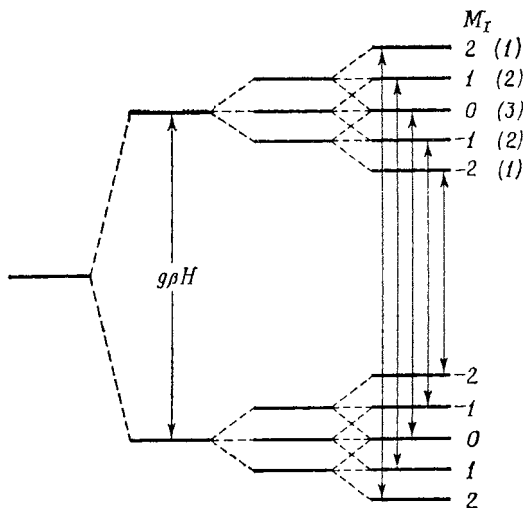


Рис. 4-24. Схема энергетических уровней, показывающая сверхтонкие уровни для двух эквивалентных ядер со спином $I=1$.

Числа в скобках указывают на кратность вырождения каждого уровня.

состоять из трех линий одинаковой интенсивности. Схемы энергетических уровней для одного и двух эквивалентных ядер со спинами $I=1$ показаны на рис. 3-6 и 4-24 соответственно.

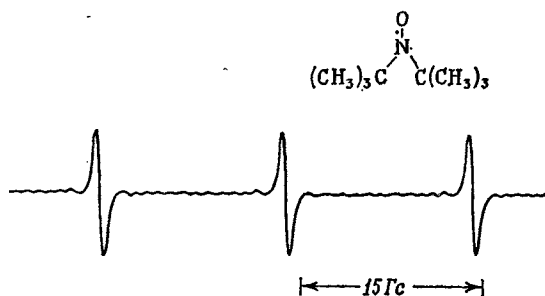


Рис. 4-25. Спектр ЭПР ди-*tert*-бутилиминоксильного радикала в этанольном растворе.

На рис. 4-25 представлен пример сверхтонкого расщепления на одном ядре ^{14}N (ди-*tert*-бутилиминоксильный радикал).

На рис. 1-3 был показан спектр радикала NH_3^+ . Отметим, что отношение интенсивностей как сильных, так и слабых линий

в триплетах составляет 1:1:1. Триплеты обусловлены взаимодействием с одним ^{14}N . Видны также три квартета с распределением интенсивностей 1:3:3:1; они появляются благодаря наличию трех эквивалентных протонов.

Для двух эквивалентных ядер с $I=1$ следует ожидать наличия в спектре пяти линий с распределением интенсивностей 1:2:3:2:1 (рис. 4-24). Такая картина наблюдается для радикала, спектр которого изображен на рис. 4-26.

Как уже отмечалось, анализ спектра ЭПР не позволяет идентифицировать ядра, на которых происходит сверхтонкое

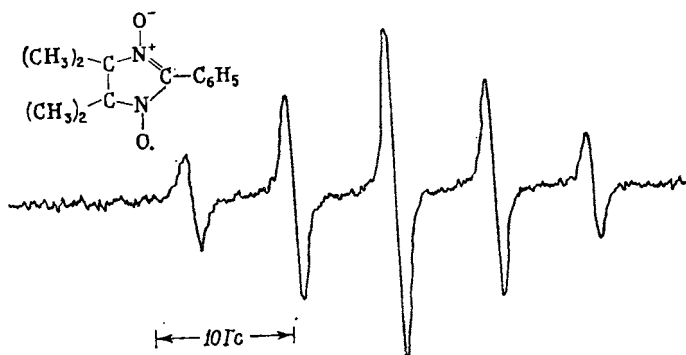


Рис. 4-26. Спектр ЭПР замещенного нитронитроксильного радикала, в котором расщепление обусловлено двумя эквивалентными атомами азота [43].

расщепление. Один из методов отнесения спектров ЭПР — использование изотопного замещения. Чаще всего для этой цели применяли дейтерий. Установив вид спектра при уменьшении числа протонов (в результате их замены на дейтроны), можно интерпретировать спектр ЭПР. Таким способом удалось объяснить сверхтонкое расщепление в спектре ЭПР анион-радикала нафталина [41].

Наиболее распространенными ядрами со спином $I=3/2$ являются ^7Li , ^{23}Na , ^{33}S , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{39}K , ^{53}Cr , ^{63}Cu и ^{65}Cu . В этом случае имеется четыре спиновых состояния ($M_I = +3/2, +1/2, -1/2$ и $-3/2$). В соответствии с этим должны наблюдаться четыре компоненты сверхтонкого расщепления равной интенсивности. Иногда в спектрах анион-радикалов обнаруживается небольшое расщепление на катионах щелочных металлов. Такие расщепления указывают на существование в растворах ионных пар. На рис. 4-27, а показан спектр ЭПР анион-радикала пиразина, полученного путем восстановления пиразина натрием в диметоксиэтаноле [42]. В отсутствие расщепления на ^{23}Na в спектре должно быть 25 линий (рис. 4-27, б). Однако благодаря

образованию ионных пар каждая из линий расщепляется в кватер в результате взаимодействия с ^{23}Na .

На рис. 1-4 был показан спектр XeF , полученный при γ -облучении монокристалла XeF_4 [45]. Это простой пример системы, для которой наблюдаются отдельные спектры от каждой изотопной формы молекул. Расщепление возникает на ядрах изотопов ^{129}Xe ($I=1/2$) и ^{131}Xe ($I=3/2$); изотопы с четными массовыми числами расщепления не дают. Содержание изотопов ^{129}Xe

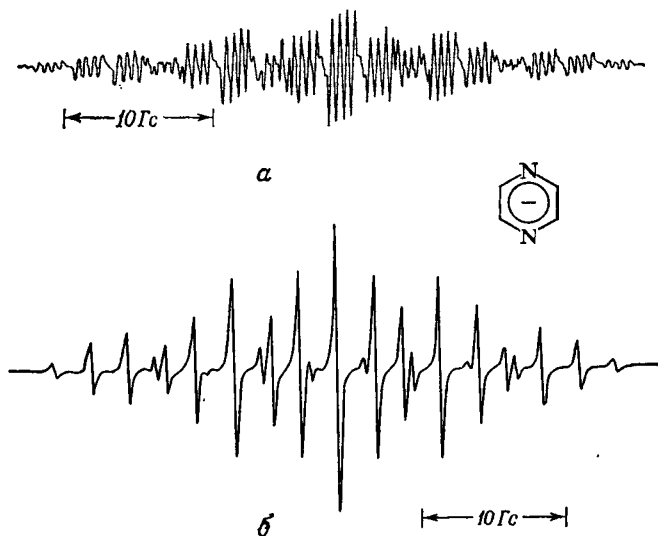


Рис. 4-27. а — Спектр ЭПР анион-радикала пиразина (противоион — Na^+) [42]. б — Спектр ЭПР анион-радикала пиразина (противоион — K^+). Сверхтонкое расщепление на ^{39}K не наблюдается [44].

и ^{131}Xe составляет соответственно 26,4 и 21,2%. На остальные 52,4% приходятся все другие изотопы с массовыми числами 124, 126, 128, 130, 132, 134 и 136. Радикалы XeF , содержащие эти изотопы, обозначим все вместе как $^{\text{чет}}\text{XeF}$. Анализ спектра можно начать с составления таблицы ожидаемых групп и относительных интенсивностей линий для различных типов XeF (табл. 4-1).

Полная интенсивность всех линий для данной изотопной формы молекул соответствует природному содержанию соответствующего изотопа Xe .

Сверхтонкое расщепление на Xe будет пропорционально гиромангнитному отношению (т. е. μ/I) для данного изотопа. Для ядер ^{129}Xe и ^{131}Xe это отношение равно 3,374, что хорошо согласуется с отношением 3,380 между средними наблюдаемыми величинами.

Таблица 4-1

Соединение	Вид спектра	Число линий	Ожидаемая относительная интенсивность линий	Магнитные моменты ядер ксенона (в ядерных магнетонах)	Средняя константа сверхтонкого расщепления на ксеноне a , Гс	Средняя константа сверхтонкого расщепления на фторе a , Гс
^{232}XeF	Один дублет	4, 11	1,000	—	—	959
^{129}XeF	Два дублета	1, 7; 8, 14	0,252	$-0,7725$	862	960
^{131}XeF	Два квартета	2, 3, 5, 6; 9, 10, 12, 13	0,101	$+0,6868$	255	960

а) Средние значения наблюдаемого расстояния между соответствующими линиями (в гауссах) в спектре XeF на рис. 1-4.

нами сверхтонкого расщепления. Небольшое дублетное расщепление каждой линии обусловлено соседними атомами фтора в кристалле XeF_4 . Из-за очень большой величины сверхтонких расщеплений в этом спектре они не вполне постоянны по всему спектру и не соответствуют в точности $hA/g\beta$, где A — константа СТВ в мегагерцах (разд. 4-9, В-7 и В-9). Для ^{129}XeF константы СТВ равны: $A^{\text{Xe}}=2,368$ и $A^{\text{F}}=2,637$; для ^{131}XeF : $A^{\text{Xe}}=701$ и $A^{\text{F}}=2,653$; наконец, для ^{232}XeF : $A^{\text{F}}=2,649$. Эти константы СТВ были определены с точностью ± 10 МГц. g -Фактор для всех изотопных форм молекул равен 1,9740. Все данные приведены для H , параллельного оси XeF .

4-7. Некоторые правила, применяемые при интерпретации спектров

Ниже приведены некоторые полезные правила, помогающие при анализе изотропных спектров ЭПР.

1. Положения линий спектра должны быть симметричны относительно некоторого центра спектра. Асимметрия может быть обусловлена наложением двух спектров, как показано на рис. 4-28, и связана с различием в соответствующих g -факторах. Если константы сверхтонкого расщепления велики, то расщепления второго порядка могут приводить к асимметрии в положениях линий (разд. 4-9). Различия в ширинах линий могут быть вызваны медленным вращением радикала (разд. 9-7). Это также может быть причиной появления асимметрии спектра.

2. Если в спектре нет интенсивной центральной линии, то это указывает на наличие нечетного числа эквивалентных ядер

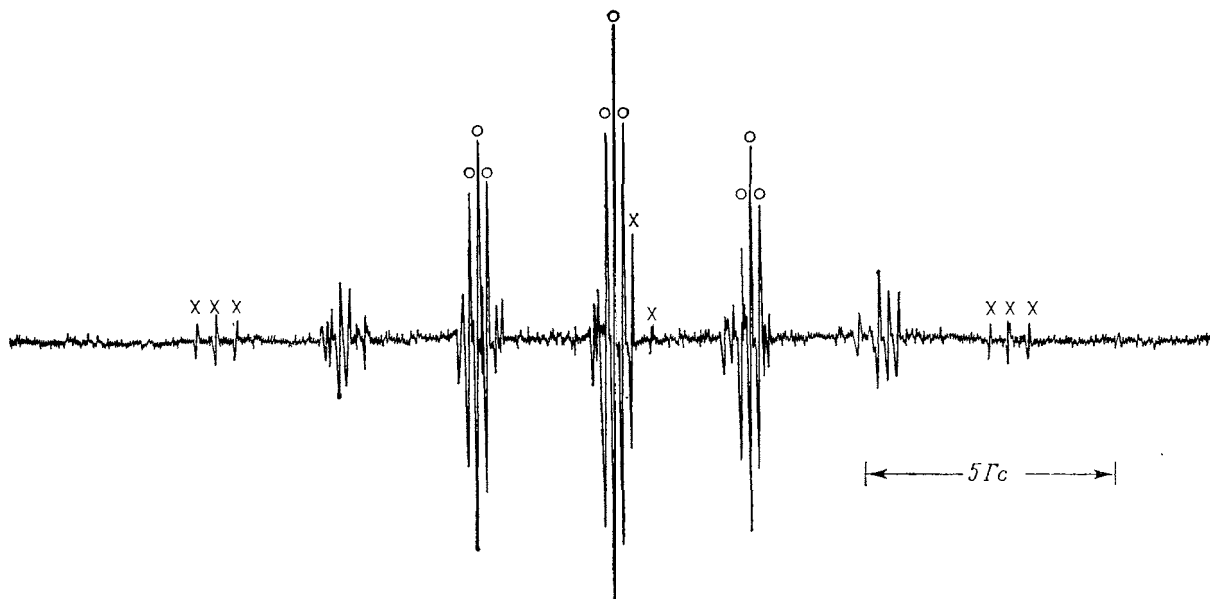


Рис. 4-28. Спектр ЭПР раствора, содержащего анион-радикалы бифенила и бифенилена.

Линии, отмеченные крестиком, происходят от анион-радикала бифенила, а линии, отмеченные кружочками, — от анион-радикала бифенилена.

с полуцелыми спинами. Наличие центральной линии еще не исключает присутствия нечетного числа ядер.

3. Для ядер с $I=1/2$ сумма абсолютных значений констант сверхтонкого расщепления для всех ядер должна быть равна расстоянию (в гауссах) между крайними линиями, которые могут быть очень слабыми и даже вовсе не наблюдаться. Эта сумма равна $\sum_i n_i a_i$, где n_i — число ядер со сверхтонким расщеплением a_i .

4. Реконструкция спектра, если она верна, должна соответствовать экспериментальным положениям линий, в особенности по краям спектра. Если ширины линий равны и перекрывание незначительно, то относительные амплитуды линий должны соответствовать кратностям вырождения. Если же ширины линий не совпадают или перекрывание значительно, то желательно рассчитать спектр при помощи ЭВМ (см. правило 9).

5. Расстояния между двумя соседними наиболее удаленными от центра линиями всегда равно наименьшей величине сверхтонкого расщепления.

6. Общее число энергетических уровней в системе для одного значения M_S дается выражением $\prod_i (2I_i + 1)^{n_i}$, где n_i — число ядер со спином I_i .

7. Максимально возможное число линий (при неразрешенных расщеплениях второго порядка) равно $\prod_i (2n_i I_i + 1)$, где n_i — число эквивалентных ядер со спином I_i .

8. Положения всех линий в спектре даются выражением

$$H_k = H' - \sum_i a_i \tilde{M}_i.$$

9. Когда разрешение недостаточно или спектр содержит слишком много линий, лучше провести расчет при помощи ЭВМ, основанный на некоторых допущениях о величинах сверхтонких расщеплений и ширинах линий. В ряде работ описаны программы таких расчетов [46—48]*. Если имеется несколько различных сверхтонких расщеплений и в системе присутствует более одного типа радикалов, то для проверки интерпретации спектра совершенно необходимо провести расчет при помощи ЭВМ.

* См. также следующие работы:

Лебедев Я. С., Атлас спектров ЭПР, вып. 1—2, М., Изд. АН СССР, 1962—1964;

Лебедев Я. С., Черникова Д. М., Тихомирова Н. Н., Расчет спектров ЭПР на ЭВМ. Спектры ЭПР со сверхтонкой структурой, Ж. структ. химии, 2, 690 (1961);

Добряков С. Н., Лебедев Я. С., ДАН СССР, 182, 68 (1968);

Лебедев Я. С., Ж. структ. химии, 3, 151 (1962). — Прим. ред.

Для иллюстрации применения перечисленных правил рассмотрим анализ спектра ЭПР анион-радикала антрацена (рис. 4-17). Согласно правилу 5, наименьшее из сверхтонких расщеплений соответствует расстоянию между линиями 1 и 2; это расщепление обозначим через a_i . Откладывая при помощи циркуля расстояния между двумя крайними линиями в сторону центра спектра, установим положение пяти линий (линии 1, 2, 4, 6, 10) с примерным распределением интенсивностей 1 : 4 : 6 : 4 : 1.

Таким образом, расщепление a_i следует приписать четырем эквивалентным протонам. Линия 3 — первая до сих пор неидентифицированная линия в спектре. Если взять за основу то же самое расстояние и откладывать его от линии 3, то можно отыскать другой квинтет линий с распределением интенсивностей 1 : 4 : 6 : 4 : 1 (т. е. линии 3, 5, 9, 13, 18). Расстояние между соответствующими линиями в этих двух квинтетах дает другое сверхтонкое расщепление (расстояние между линиями 1 и 3); обозначим это расщепление как a_j . Отложим далее это расстояние от центральной линии первого квинтета (т. е. от линии 4). При этом выявится квинтет линий с распределением интенсивностей 1 : 4 : 6 : 4 : 1 (линии 4, 9, 17, 27, 39). Таким образом, и второе расщепление a_j обусловлено группой из четырех эквивалентных протонов.

Чтобы найти третье и последнее расщепление a_k , которое должно соответствовать двум эквивалентным протонам (протоны 9 и 10), нужно использовать правило 3. Расстояние между линиями 1 и 38, т. е. половина всей протяженности спектра, равно

$$\Delta H(1-38) = 2a_i + 2a_j + a_k.$$

Интервал $2a_i$ от линии 1 приводит к линии 4. Двигаясь вправо от линии 4 на расстояние $2a_j$, наталкиваемся на линию 17. Следовательно, расстояние между линиями 17 и 38 должно быть равно a_k , и сверхтонкое расщепление обусловлено двумя эквивалентными протонами.

Теперь можно рекомендовать читателям самим попытаться построить по указанным правилам (рис. 4-13, б и 4-14) схемы спектров ЭПР. Анализ желательнее начинать с самого большого сверхтонкого расщепления (т. е. с a_k).

4-8. Другие проблемы, возникающие при анализе спектров ЭПР свободных радикалов

Большинство уже встречавшихся в этой главе спектров ЭПР получены на жидких образцах, в которых радикалы могли бы-

стро менять свою ориентацию. Вращение приводит к усреднению анизотропии g -фактора и сверхтонкого расщепления. Однако часто свободные радикалы находятся в жесткой матрице. Максимальную информацию можно получить из спектра ЭПР радикала в монокристаллической матрице путем изучения зависимости спектра от ориентации кристалла в магнитном поле. Но и при случайной ориентации радикалов можно из спектра ЭПР получить важные сведения об их структуре. Для анализа таких спектров ЭПР необходимо детальное понимание природы анизотропных взаимодействий. Этот вопрос рассматривается в гл. 7, а многочисленные примеры даны в гл. 8.

Во всех спектрах, приведенных в этой главе, амплитуды линий пропорциональны интенсивностям. Для других систем это часто не выполняется, особенно если радикалы находятся в сильновязкой среде, которая допускает изменение их ориентации, или если сами радикалы способны к внутренней перестройке. В этих случаях ширины линий могут меняться разнообразными способами. Анализ таких спектров дает сведения о кинетике некоторых процессов. Этот аспект обсуждается в гл. 9.

4-9. Расщепления второго порядка

Приведенный выше анализ сверхтонких расщеплений годится только для случаев, когда энергия сверхтонкого взаимодействия hA_0 намного меньше зеемановской энергии электронов $g\beta H$. Если же СТВ велико или напряженность внешнего магнитного поля мала, то возникает дополнительное расщепление некоторых линий. Это дополнительное расщепление обычно называют «расщеплением второго порядка», так как соответствующие энергетические уровни могут быть рассчитаны методом теории возмущений второго порядка. Мы не будем подробно анализировать здесь этот случай, рассмотренный, например, в работах [36, 49] (разд. В-7 и В-9). Будет кратко описано лишь поведение системы с эквивалентными ядрами со спином $I = 1/2$.

Рассмотрим случай двух эквивалентных ядер с $I = 1/2$. Отметим, что центральная линия триплета с распределением интенсивностей 1:2:1 определяется переходами между вырожденными энергетическими уровнями. Если hA_0 составляет существенную часть от $g\beta H$, то кратность вырождения увеличивается, и наблюдаются четыре линии одинаковой интенсивности (рис. 4-29, а). В действительности при этом все линии, кроме одной из центральных, сдвигаются в сторону уменьшающихся полей по сравнению с их положениями при рассмотрении в «первом приближении».

В общем случае, если ядерные спины I группы эквивалентных ядер векторно складываются, образуя суммарный вектор $\mathbf{J}$ с компонентами M_J , сдвиг линий второго порядка дается выражением

$$\Delta H^{(2)} = -\frac{\hbar A_0^2}{2g\beta\nu_0} [J(J+1) - M_J^2]. \quad (4-2)$$

Далее рассмотрим случай трех эквивалентных ядер со спином $I = 1/2$. На рис. 4-29, б схематически изображены спектры в пер-

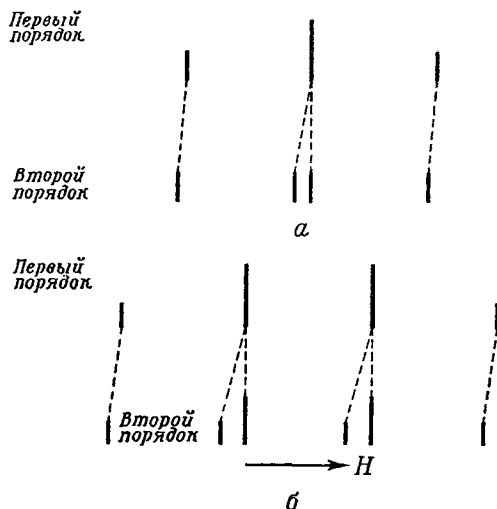
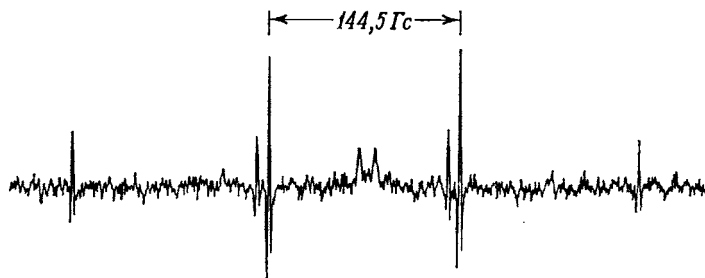


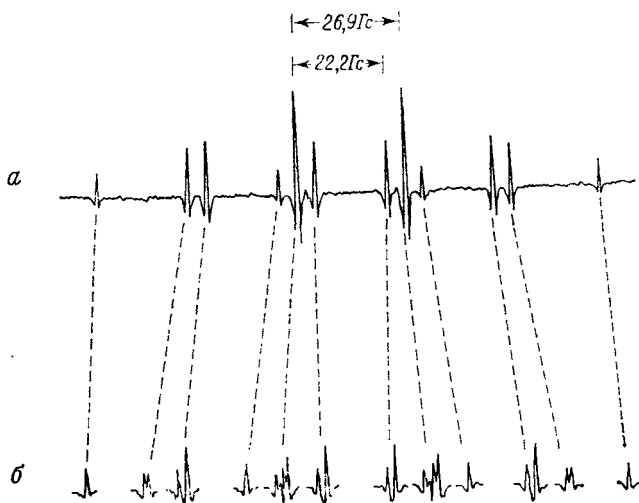
Рис. 4-29. а — Расщепление второго порядка для триплета от двух эквивалентных ядер со спином $1/2$, когда константы сверхтонкого расщепления становятся достаточно большими. б — Расщепление второго порядка для квартета (с распределением интенсивностей 1:3:3:1) от трех эквивалентных ядер со спином $1/2$.

вом и втором приближении. Спектр радикала $\dot{\text{C}}\text{F}_3$ (рис. 4-30) обнаруживает расщепления второго порядка [уравнение (4-2)]. Спектр ЭПР первого порядка этильного радикала изображен на рис. 4-31, а. При более высоком разрешении становятся заметными расщепления второго порядка (рис. 4-31, б).

Рассмотренные расщепления второго порядка наблюдаются только при сравнительно больших расщеплениях. И они указаны здесь, чтобы предупредить читателя о такой возможности. Однако расщепление второго порядка не дает какой-либо информации, которую нельзя было бы получить из спектров первого порядка.



Р и с. 4-30. Вторая производная ЭПР-поглощения радикала $\dot{\text{C}}\text{F}_3$. Разрешено расщепление второго порядка [36].



Р и с. 4-31. *a* — Спектр ЭПР этильного радикала, наблюдаемый при непрерывной бомбардировке электронами жидкого этана [50].

Линии представляют собой запись второй производной при низком разрешении.

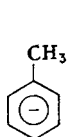
б — Спектр ЭПР этильного радикала в условиях более высокого разрешения [49].

Дополнительное расщепление определяется эффектами второго порядка.

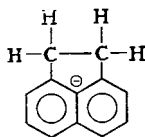
Задачи

4-1. Покажите, что при реконструировании спектра ЭПР последовательность рассмотрения различных констант сверхтонкого расщепления не влияет на положение и интенсивность линий. Рассмотрите случай трех неэквивалентных протонов с $a_1=7,0$, $a_2=3,0$ и $a_3=1,0$ Гс.

4-2. Какое максимальное число линий сверхтонкой структуры можно ожидать в спектре первого порядка следующих радикалов в жидком растворе (считать, что расщепление имеет место на всех протонах)?



Анион толуола

Анион аценафтена
(все 4 метиленовых
протона эквивалентны)

4-3. Используйте уравнение (4-1) и константы СТВ анион-радикала бутадиена для установления относительных положений всех линий в спектре ЭПР. Воспользуйтесь схемой на рис. 4-13 для определения резонансных значений поля для каждой линии относительно центра спектра. Сравните с расчетными данными.

4-4. Нарисуйте схему энергетических уровней для одного из состояний M_S анион-радикала бифенила, используя величины расщеплений, приведенные в тексте. Сравните результаты со спектрами, показанными на рис. 4-18 и 4-20.

4-5. Дайте интерпретацию спектра анион-радикала *o*-бензосемихинона (рис. 4-32). Определите константы сверхтонкого расщепления и покажите, как последовательно расщепляются уровни для одного из состояний M_S .

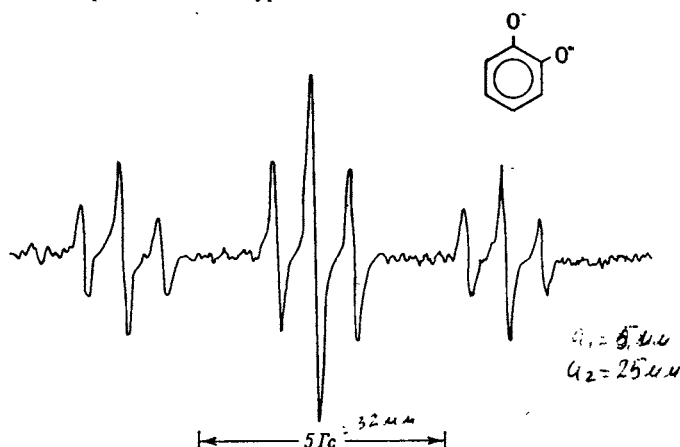
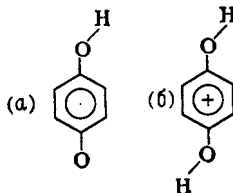
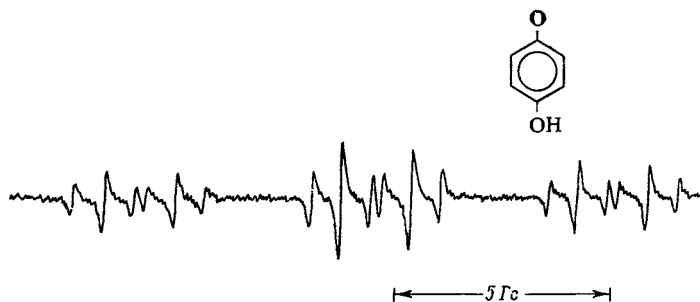
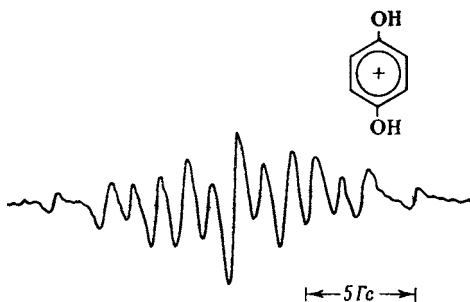


Рис. 4-32. Спектр ЭПР анион-радикала *o*-бензосемихинона при pH 7,6.

4-6. Проанализируйте спектры (рис. 4-33 и 4-34) нейтральной (а) и катионной (б) форм *n*-бензосемихинона и определите константы сверхтонкого расщепления.

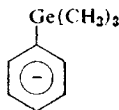


Р и с. 4-33. Спектр ЭПР нейтрального радикала *p*-бензосемихинона ($\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$).Р и с. 4-34. Спектр ЭПР катион-радикала *p*-бензосемихинона ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OH}^+$) [51].

4-7. Проанализируйте спектр анион-радикала фенилтриметилгермана (рис. 4-35) и определите константы сверхтонкого расщепления. Нужно учесть,

Р и с. 4-35. Спектр анион-радикала фенилтриметилгермана $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]$ [52].

что с неспаренным электроном эффективно взаимодействуют только кольцевые протоны.



4-8. Закончите отнесение линий в спектре анион-радикала антрацена (рис. 4-17), пользуясь величинами расщеплений, указанными в тексте.

4-9. Дайте интерпретацию спектра ЭПР анион-радикала пирена (рис. 4-36). Полезно вспомнить рис. 4-19.

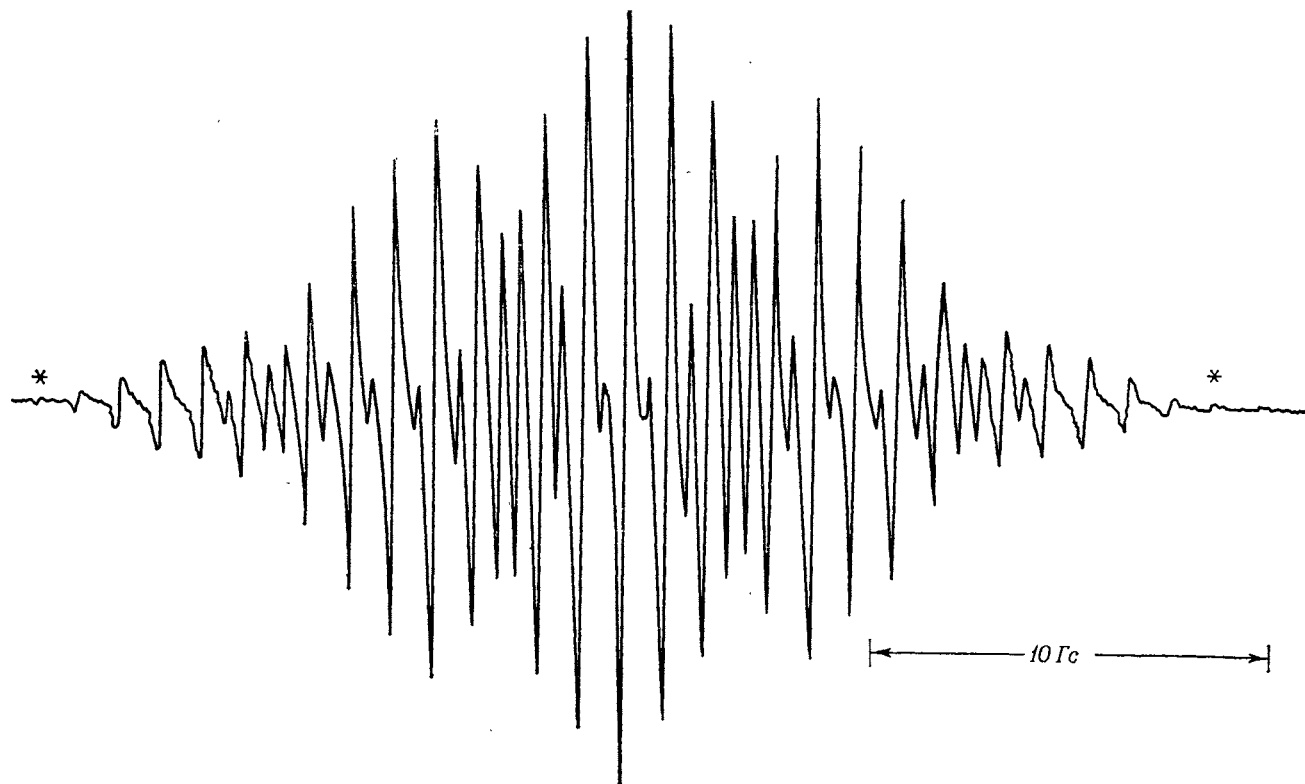
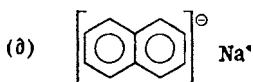
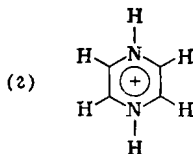


Рис. 4-36. Спектр ЭПР анион-радикала пирена.
Крайние линии отмечены звездочками.

4-10. Нарисуйте схему энергетических уровней для взаимодействия одного электрона в сильном магнитном поле (а) с тремя эквивалентными ядрами со спином $I=1$, (б) с двумя эквивалентными ядрами со спином $I=3/2$.

4-11. Какое максимальное число линий сверхтонкой структуры можно ожидать при полном разрешении для жидких растворов следующих радикалов (при условии взаимодействия со всеми магнитными ядрами)?

(а) $\dot{\text{C}}\text{F}_2\text{H}$, (б) $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{D}$, (в) $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$,



4-12. (а) Можно ли оценить величину a^{D} в свободном радикале, если известна константа a^{H} для недейтерированного радикала? Считать, что никаких других изменений, кроме дейтерирования, в радикале не происходит.

(б) На рис. 4-37 показан спектр смеси $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{D}$ и $\dot{\text{C}}\text{HD}_2$. Идентифицируйте линии, принадлежащие каждому из спектров, и определите константы сверх-

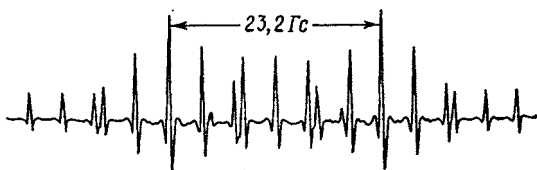
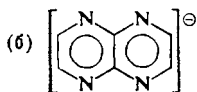
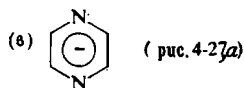


Рис. 4-37. Вторая производная ЭПР-поглощения смеси $\dot{\text{C}}\text{HD}_2$ и $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{D}$ [53].

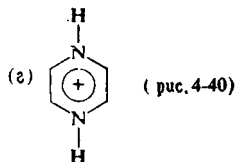
тонкого расщепления для каждого из радикалов. Рассчитайте отношение $a^{\text{H}}/a^{\text{D}}$.

4-13. Используя правила, изложенные в разд. 4-7, дайте интерпретацию спектров ЭПР следующих радикалов:

(а) $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ (рис. 4-38)

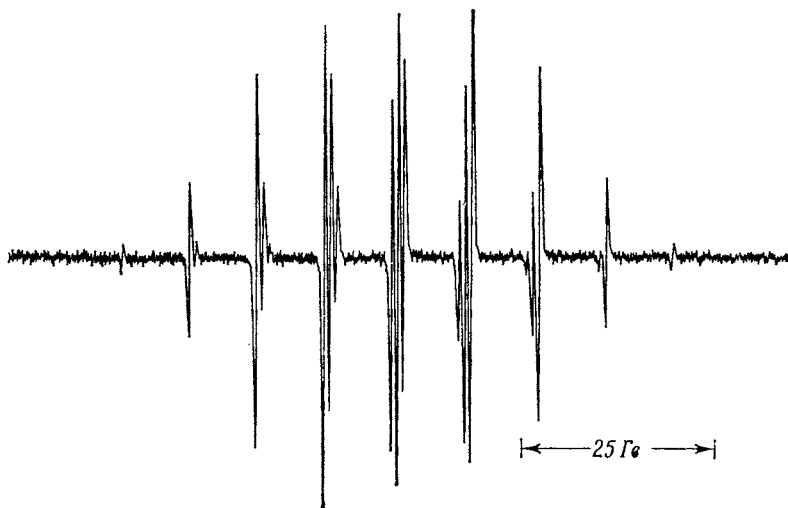


(рис. 4-39)



(рис. 4-40)

(д) $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$ и $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (рис. 1-5)

Р и с. 4-38. Спектр $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ [54].

Р и с. 4-39. Спектр ЭПР анион-радикала тетраазанафталина [55].

4-14. На рис. 4-41 показан спектр ЭПР γ -облученного монокристалла KCl , содержащего ^{33}S . Кристалл приготовлен из препарата серы, обогащенного ^{33}S до 60%. Спектр приписывается иону S_2^- .

(а) Каковы все возможные разновидности ионов S_2^- и каково их относительное содержание в образце?

(б) Какое максимальное число линий можно ожидать для каждой изотопной формы S_2^- ?

(в) Рассчитайте величину расщепления на ^{33}S .

4-15. В спектре на рис. 4-21 некоторые линии приписываются радикалу PF_4 . Значения констант изотропного СТВ и g -фактора следующие: $a^{\text{P}} = 3769$ МГц, $a^{\text{F}} = 549$ МГц, $g = 1,9985$. В случае расщепления на ядрах фтора отчетливо разрешаются линии второго порядка.

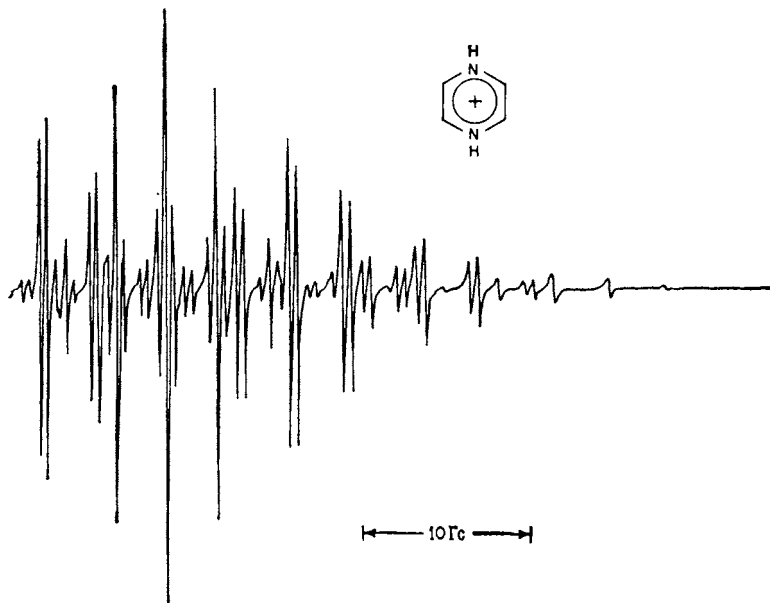


Рис 4-40. Высокопольная часть спектра ЭПР катион-радикала дигидропиразина в диметилформамиде.

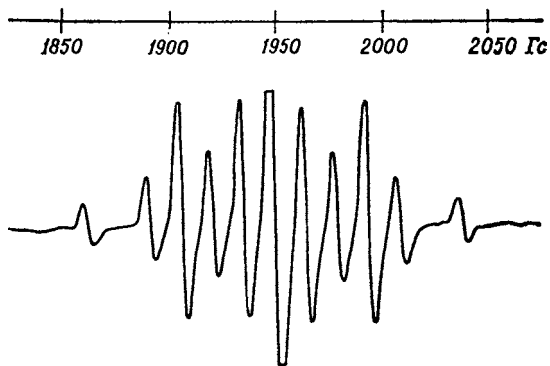


Рис. 4-41. Спектр иона S_2^- в γ -облученном монокристалле KCl, легированном ^{33}S (60%) при 9,550 ГГц [56].

(а) Несмещенная линия в низкопольной группе линий (т. е. линия $J=0$ и $M_J=0$), возникающих вследствие расщепления на фторе, наблюдается при 2501,1 Гс. Установите положения остальных восьми линий в низкопольной группе.

(б) Несмещенная линия в высокопольной группе линий наблюдается при 3848,4 Гс. Расстояние между несмещенными линиями в низкопольной и высокопольной группах соответствует сверхтонкому расщеплению на ^{31}P . Почему эта величина несколько отличается от $hA_0^{\text{P}}/g\beta$?



$\leftarrow 15\text{Гс} \rightarrow$

Рис. 4-42. Спектр ЭПР пероксиаминдисульфоната $(\text{SO}_3)_2\text{NO}^{2-}$ при большом усилении [57].

4-16. Спектр пероксиаминдисульфоната (рис. 4-42) содержит восемь сателлитных линий. Объясните их происхождение и относительные интенсивности сателлитных и центральных линий.

ТЕОРИЯ СВЕРХТОНКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ В π -ЭЛЕКТРОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛАХ

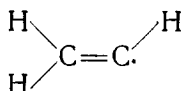
5-1. Введение

Для многих спектров, рассмотренных в гл. 4, нельзя было полностью идентифицировать все сверхтонкие расщепления на основе одних только этих спектров. В случае анион-радикала нафталина (рис. 4-16) неясно, какая из систем, образованных четырьмя эквивалентными протонами, дает большую константу сверхтонкого расщепления. Некоторая неоднозначность остается и для анион-радикала бифенилена (рис. 4-15). Не удалось отнести два квинтетных расщепления в спектре анион-радикала антрацена (рис. 4-17). Было бы желательно иметь какую-то основу для интерпретации таких сверхтонких расщеплений и, кроме того, полезно уметь предсказывать относительные величины констант сверхтонкого расщепления без слишком сложных расчетов. Пригодный для этих целей и несложный метод разработан уже давно. Это — метод молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ) [58].

Все упомянутые выше радикалы, равно как и многие другие, рассматриваемые в гл. 4, представляют собой сопряженные молекулы. Классическим примером сопряжения является бензол. Отличительный признак всех этих соединений — перекрывание $2p_z$ -орбиталей соседних атомов. Перекрывание обеспечивает возможность делокализации электронов по всему молекулярному остову. Энергетические состояния этих электронов можно описать с помощью молекулярных орбиталей, образованных линейными комбинациями атомных $2p_z$ -орбиталей.

В двухатомных молекулах орбитали, для которых распределение электронной плотности имеет цилиндрическую симметрию относительно межъядерной оси, называются σ -орбиталями. Орбитали, для которых распределение электронов характеризуется узловой плоскостью, проходящей через межъядерную ось, называются π -орбиталями. Каждая из $2p_z$ -орбиталей бензола имеет узел в плоскости молекулы. Таким образом, π -орбитали образованы комбинацией $2p_z$ -орбиталей. Если неспаренный электрон в радикале находится на π -орбитали, то такой радикал называют π -электронным. К этому классу относится большинство органических свободных радикалов. Однако у сравнительно небольшого числа радикалов неспаренный электрон находится на

σ -орбитали. Как правило, эта орбиталь оказывается локализованной в том месте молекулы, где для насыщения валентности не хватает атома. В качестве примера можно привести виниловый радикал



Такие σ -радикалы обсуждаются в гл. 8 (разд. 8-3). Гл. 5 посвящена исключительно π -электронным радикалам.

Ниже мы дадим краткий очерк теории молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ) и ее применений для расчета орбитальных энергий и распределения плотности неспаренного электрона в π -электронных системах. Этот очерк будет полезен читателю, незнакому с такими приложениями метода. В цитированной литературе можно найти более подробные сведения о методах расчета, а также табулированные данные по квантовохимическим расчетам для многих молекул.

5-2. Расчет энергии методом молекулярных орбиталей

Чтобы отнести неспаренный электрон к той или иной молекулярной орбитали, надо знать общее число орбиталей и соответствующие этим орбиталям энергии. Выяснение того, на какой орбитали находится неспаренный электрон, даст нам

возможность установить распределение плотности неспаренного электрона в радикале. Поскольку точное решение уравнения Шредингера для многоатомного радикала безнадёжно сложно, приходится вводить целый ряд приближений, в том числе и весьма грубых.

Метод молекулярных орбиталей Хюккеля (построение молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации атомных орбиталей МО

ЛКАО) применим только к плоским молекулам, в которых углерода гибридизуются с образованием трех эквивалентных (sp^2) σ -связей, ориентированных под углом 120° одна относительно другой (рис. 5-1). $2p_z$ -Орбиталь перпендикулярна плоскости трех других орбиталей. Перекрывание $2p_z$ -орбиталей сосед-

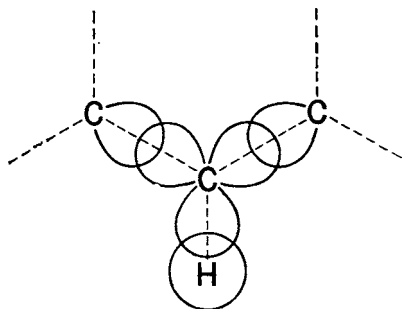


Рис. 5-1. Фрагмент плоского сопряженного углеводорода.

Показаны тригональное расположение σ -связей (sp^2 -гибридных орбиталей) при каждом из атомов углерода и одна из σ -связей с атомом водорода.

к плоским молекулам, в которых углерода гибридизуются с образованием трех эквивалентных (sp^2) σ -связей, ориентированных под углом 120° одна относительно другой (рис. 5-1). $2p_z$ -Орбиталь перпендикулярна плоскости трех других орбиталей. Перекрывание $2p_z$ -орбиталей сосед-

них атомов обеспечивает значительную делокализацию π -электронов по всему остову молекулы, образованному σ -связями. При рассмотрении магнитного резонанса полагают, что взаимодействием между π -электронами и σ -связями можно пренебречь. Поэтому схему энергетических уровней можно строить с учетом только π -электронов.

Для молекулярного остова из n атомов молекулярную орбитальную волновую функцию ψ_i строят в виде линейной комбинации атомных $2p_z$ -орбиталей:

$$\psi_i = c_{i1}\varphi_1 + c_{i2}\varphi_2 + \dots + c_{ij}\varphi_j + \dots + c_{in}\varphi_n = \sum_{j=1}^n c_{ij}\varphi_j. \quad (5-1)$$

Энергия, соответствующая этой волновой функции, определяется выражением

$$W_i = \frac{\int \psi_i^* \hat{\mathcal{H}} \psi_i d\tau}{\int \psi_i^* \psi_i d\tau} \quad [\text{см. уравнение (1-19)}]. \quad (5-2)$$

Здесь $\hat{\mathcal{H}}$ — гамильтониан, учитывающий взаимодействие одного π -электрона с потенциальным полем ядер и σ -электронов. Однако $\hat{\mathcal{H}}$ не включает взаимодействий между π -электронами*. Поскольку мы не знаем точной волновой функции ψ , полезно установить правила, которыми можно было бы руководствоваться при выборе приближенной волновой функции. Вариационный принцип утверждает, что при подстановке точной функции в уравнение (5-2) получается минимальная энергия, совпадающая с точной энергией системы. Из нескольких пробных функций лучшей будет та, которая даст наименьшее значение энергии. В качестве иллюстрации вариационного принципа рассмотрим самую простую из всех молекул, состоящую из одного электрона и двух протонов, т. е. H_2^+ . Молекулярную волновую функцию можно аппроксимировать суммой

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2, \quad (5-3)$$

где φ_1 и φ_2 — водородоподобные $1s$ -орбитали, c_1 и c_2 — коэффициенты, которые надо найти. В дальнейшем предполагается, что

* Это утверждение неверно. В методе Хюккеля предполагается, что $\hat{\mathcal{H}}$ учитывает взаимодействие одного π -электрона со всеми ядрами и со всеми другими электронами, в том числе с остальными π -электронами. Однако численные значения соответствующих интегралов не рассчитываются, а используемые «резонансные» и «кулоновские» интегралы являются по существу эмпирическими параметрами, автоматически принимающими на себя ошибки приближенного расчета и зависящими от всех неучитываемых непосредственно взаимодействий, отраженных в гамильтониане $\hat{\mathcal{H}}$. — Прим. ред.

волновые функции действительны, т. е. $\psi^* = \psi$. Тогда

$$W = \frac{\int_{\tau} (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) \widehat{\mathcal{H}} (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) d\tau}{\int_{\tau} (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2)^2 d\tau} = \frac{\int_{\tau} [(c_1 \varphi_1 \widehat{\mathcal{H}} c_1 \varphi_1) + (c_1 \varphi_1 \widehat{\mathcal{H}} c_2 \varphi_2) + (c_2 \varphi_2 \widehat{\mathcal{H}} c_1 \varphi_1) + (c_2 \varphi_2 \widehat{\mathcal{H}} c_2 \varphi_2)] d\tau}{\int_{\tau} (c_1^2 \varphi_1^2 + 2c_1 c_2 \varphi_1 \varphi_2 + c_2^2 \varphi_2^2) d\tau}. \quad (5-4)$$

Для такой формы молекулярной орбитали H_2^+ вариационный принцип дает критерий выбора значений коэффициентов c_1 и c_2 . Наилучшими волновыми функциями будут такие, для которых коэффициенты удовлетворяют условиям $\frac{\partial W}{\partial c_1} = 0$ и $\frac{\partial W}{\partial c_2} = 0$. Последующие преобразования можно упростить, если ввести обозначения H_{ij} и S_{ij} :

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int_{\tau} \varphi_1 \widehat{\mathcal{H}} \varphi_1 d\tau, & S_{11} &= \int_{\tau} \varphi_1^2 d\tau; \\ H_{22} &= \int_{\tau} \varphi_2 \widehat{\mathcal{H}} \varphi_2 d\tau, & S_{22} &= \int_{\tau} \varphi_2^2 d\tau; \\ H_{12} &= \int_{\tau} \varphi_1 \widehat{\mathcal{H}} \varphi_2 d\tau, & S_{12} &= \int_{\tau} \varphi_1 \varphi_2 d\tau; \\ H_{21} &= \int_{\tau} \varphi_2 \widehat{\mathcal{H}} \varphi_1 d\tau. \end{aligned} \quad (5-5)$$

Поскольку $\widehat{\mathcal{H}}$ — эрмитовый оператор (разд. А-2а), $H_{12} = H_{21}$; H_{11} называется кулоновским интегралом, а H_{12} — резонансным интегралом. Теперь W можно записать следующим образом:

$$W = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}. \quad (5-6)$$

Далее

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial c_1} &= \frac{(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) (2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12})}{(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})^2} - \\ &\quad - \frac{(c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}) (2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})}{(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})^2} = 0. \end{aligned} \quad (5-7)$$

После некоторых упрощений получим

$$2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} (2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12}). \quad (5-8)$$

Дробь в правой части в точности равна W , поэтому

$$c_1 H_{11} + c_2 H_{12} = W (c_1 S_{11} + c_2 S_{12}) \quad (5-9)$$

или

$$c_1 (H_{11} - W S_{11}) + c_2 (H_{12} - W S_{12}) = 0. \quad (5-10)$$

Из условия $\frac{\partial W}{\partial c_2} = 0$ точно так же получим

$$c_1 (H_{12} - W S_{12}) + c_2 (H_{22} - W S_{22}) = 0. \quad (5-11)$$

Уравнения (5-10) и (5-11) образуют систему линейных уравнений, которую можно решить, приравняв к нулю определитель из коэффициентов при варьируемых параметрах c_1 и c_2 :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - W S_{11} & H_{12} - W S_{12} \\ H_{12} - W S_{12} & H_{22} - W S_{22} \end{vmatrix} = 0. \quad (5-12)$$

Уравнения (5-10) и (5-11) называются *вековыми уравнениями*, а уравнение (5-12) — *вековым определителем*. Из соображений симметрии ясно, что $H_{11} = H_{22}$ и $S_{11} = S_{22}$. Поскольку атомные орбитали предполагаются нормированными, следует приравнять S_{11} и S_{22} к единице. Интеграл перекрывания S_{12} произвольно предполагается равным нулю. После этих существенных упрощений получим уравнение (5-13):

$$\begin{vmatrix} H_{11} - W & H_{12} \\ H_{12} & H_{11} - W \end{vmatrix} = 0. \quad (5-13)$$

Каждый член разделим на H_{12} . Далее, определитель еще более упростится, если ввести $x = (H_{11} - W)/H_{12}$. Тогда

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0, \quad x^2 - 1 = 0, \quad x = \pm 1. \quad (5-14)$$

Получим два решения:

$$W_1 = H_{11} + H_{12}, \quad (5-15)$$

$$W_2 = H_{11} - H_{12}. \quad (5-16)$$

Таким образом, возможны два значения орбитальной энергии для H_2^+ : одно (W_1) ниже, а другое (W_2) выше, чем энергия двух изолированных атомов H. В основном состоянии* электрон за-

* Следует тщательно различать термины «орбиталь», «конфигурация» и «состояние». *Орбиталь* — это волновая функция, представляющая собой решение одноэлектронного гамильтониана. *Конфигурация* выражает распределение электронов по системе орбиталей в соответствии с принципом Паули. Конфигурационная волновая функция состоит из антисимметризованного произведения заселенных орбиталей. *Состояние* молекулы в общем случае представляет собой линейную комбинацию конфигураций. В этой книге, как правило, будут встречаться состояния, которые представлены только одной конфигурацией.

нимает орбиталь, соответствующую W_1 , поскольку H_{12} отрицательно (равно как и H_{11}).

Подставляя $W_1 = H_{11} + H_{12}$ в уравнение $c_1(H_{11} - W) + c_2 H_{12} = 0$, получим отношение $c_1/c_2 = 1$. Точно так же после подстановки значения W_2 получим $c_1/c_2 = -1$. Следовательно, волновые функции, соответствующие W_1 и W_2 , таковы:

$$\psi_1 = c_1 (\varphi_1 + \varphi_2), \quad (5-17)$$

$$\psi_2 = c_1 (\varphi_1 - \varphi_2). \quad (5-18)$$

Значение c_1 находим из условия нормировки:

$$\int_{\tau} \psi^2 d\tau = 1.$$

Подставляя в него выражение (5-17), имеем

$$\begin{aligned} \int_{\tau} c_1^2 (\varphi_1 + \varphi_2)^2 d\tau &= c_1^2 \left(\int_{\tau} \varphi_1^2 d\tau + 2 \int_{\tau} \varphi_1 \varphi_2 d\tau + \int_{\tau} \varphi_2^2 d\tau \right) = \\ &= c_1^2 (S_{11} + 2S_{12} + S_{22}). \end{aligned} \quad (5-19)$$

Поскольку $S_{12} = 0$ и $S_{11} = S_{22} = 1$, получим $c_1 = 1/\sqrt{2}$. Таким образом,

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2), \quad (5-20a)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2), \quad (5-20b)$$

где ψ_1 — симметричная или связывающая волновая функция, так как перестановка ядер 1 и 2 не изменяет знака ψ_1 , а ψ_2 — антисимметричная или разрыхляющая орбиталь, которая меняет знак при перестановке ядер и, следовательно, имеет узел между двумя ядрами. Возрастание энергии при увеличении числа узловых точек — результат весьма общего характера. Это свойство мы обсудим далее на примере бензола.

Рассмотрим теперь простейшую из π -электронных органических молекул — молекулу этилена. Молекулярная орбиталь одного электрона, движущегося в поле атомного остова, может быть представлена в виде линейной комбинации атомных $2p_z$ -орбиталей углерода по аналогии с H_2^+ . Действительно, выражения для орбитальных энергий и молекулярных волновых функций π -электронной системы такие же, как и в случае H_2^+ . В молекуле этилена два π -электрона. Оба они находятся на орбитали с низкой энергией (связывающей) и имеют противоположно на-

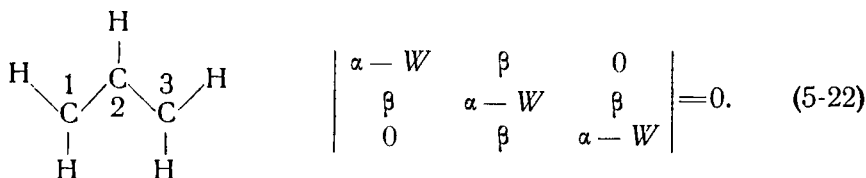
правленные спины в соответствии с принципом Паули. Эта конфигурация представляет основное состояние.

В случае линейной сопряженной молекулы из n атомов имеется n молекулярных орбиталей, каждая из которых является линейной комбинацией из n атомных орбиталей. Результирующий вековой определитель приравняется к нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - WS_{11} & H_{12} - WS_{12} & H_{13} - WS_{13} & \dots & H_{1n} - WS_{1n} \\ H_{12} - WS_{12} & H_{22} - WS_{22} & H_{23} - WS_{23} & \dots & \dots \\ H_{13} - WS_{13} & H_{23} - WS_{23} & H_{33} - WS_{33} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{1n} - WS_{1n} & \dots & \dots & \dots & H_{nn} - WS_{nn} \end{vmatrix} = 0. \quad (5-21)$$

Сделаем теперь ряд упрощающих допущений:

1. $S_{ii} = 1$, $S_{ij} = 0$ ($i \neq j$).
 2. Для связанных между собой атомов $H_{ij} = \beta$, а для всех остальных $H_{ij} = 0$ ($j \neq i$); β называется резонансным интегралом.
 3. Все $H_{ii} = \alpha$; α называется кулоновским интегралом.
- Для аллильного радикала



Разделим все члены на β и подставим $x = (\alpha - W)/\beta$. Тогда

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (5-23)$$

Решая это уравнение, получим

$$\begin{aligned} x^3 - 2x &= 0, \\ x &= 0, \pm \sqrt{2}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} W_1 &= \alpha + \sqrt{2}\beta, \\ W_2 &= \alpha, \\ W_3 &= \alpha - \sqrt{2}\beta. \end{aligned}$$

На рис. 5-2 показаны орбитальные энергии и конфигурации основного состояния для аллильных радикала, катион-радикала и анион-радикала.

Из векового определителя можно получить набор соответствующих молекулярных орбиталей, если записать каждую

$\alpha - \sqrt{2}\rho$				$\psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$
α				$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + 0\phi_2 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3$
$\alpha + \sqrt{2}\rho$				$\psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$
	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	

Рис. 5-2. Орбитальные энергии и волновые функции аллильных радикала (*a*), катион-радикала (*б*) и анион-радикала (*в*).

ϕ_i представляет собой $2p_z$ -орбиталь при атоме углерода i .

строчку уравнения (5-23) в виде отдельного уравнения и подставить одно из значений x , например $x = -\sqrt{2}$:

$$\begin{aligned} -\sqrt{2}c_1 + c_2 &= 0, \\ c_1 - \sqrt{2}c_2 + c_3 &= 0, \\ c_2 - \sqrt{2}c_3 &= 0. \end{aligned} \quad (5-24)$$

Решение уравнений (5-24) дает только отношения коэффициентов. Сами коэффициенты получаются после учета условия нормировки

$$\begin{aligned} \int \psi^2 d\tau &= \int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3)(c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3) d\tau = 1, \\ &= c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1, \end{aligned} \quad (5-25)$$

так как ϕ_1 , ϕ_2 и ϕ_3 предполагаются ортогональными и нормированными. Для системы из n π -центров уравнение (5-25) записывается в общем виде:

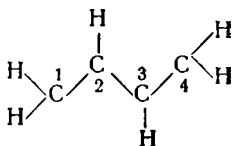
$$\sum_{i=1}^n c_i^2 = 1. \quad (5-26)$$

Комбинируя уравнения (5-25) и (5-24), находим коэффициенты для ϕ_1 , приведенные на рис. 5-2. Подстановка $x=0$ и $x = +\sqrt{2}$ дает в свою очередь коэффициенты для ψ_2 и ψ_3 соответственно.

В конце главы в качестве задачи для самостоятельного решения предлагается рассчитать четыре хюккелевские молекулярные орбитали и энергии бутадиена. Результаты такого расчета даны в табл. 5-1.

Таблица 5-1

Молекулярные орбитали и энергии бутадиена



$$\psi_4 = 0,371\varphi_1 - 0,600\varphi_2 + 0,600\varphi_3 - 0,371\varphi_4; \quad W_4 = \alpha - \frac{\sqrt{5} + 1}{2} \beta$$

$$\psi_3 = 0,600\varphi_1 - 0,371\varphi_2 - 0,371\varphi_3 + 0,600\varphi_4; \quad W_3 = \alpha - \frac{\sqrt{5} - 1}{2} \beta$$

$$\psi_2 = 0,600\varphi_1 + 0,371\varphi_2 - 0,371\varphi_3 - 0,600\varphi_4; \quad W_2 = \alpha + \frac{\sqrt{5} - 1}{2} \beta$$

$$\psi_1 = 0,371\varphi_1 + 0,600\varphi_2 + 0,600\varphi_3 + 0,371\varphi_4; \quad W_1 = \alpha + \frac{\sqrt{5} + 1}{2} \beta$$

Нейтральная молекула бутадиена содержит четыре π -электрона. В соответствии с сформулированными выше правилами в основном состоянии они должны располагаться на молекулярных орбиталях с низшей энергией, т. е. два электрона на ψ_1 и два электрона на ψ_2 , так как β отрицательно.

Таким же способом можно рассматривать и другие сопряженные системы. Для линейных сопряженных систем вековой определитель содержит диагональные члены, равные $\alpha - W$; члены, расположенные рядом с диагональю, равны β ; остальные члены равны нулю. Для циклических систем есть и другие ненулевые недиагональные члены. Решение определителя, содержащего $n \times n$ членов, довольно трудоемкое при расчете вручную, может быть легко получено при помощи ЭВМ. Во многих случаях вековой определитель можно существенно упростить, если использовать методы теории групп для анализа свойств симметрии молекулы [59, 60].

Энергии хюккелевских орбиталей моноциклических π -электронных систем можно получить при помощи простого геометрического построения (рис. 5-3) [61]. Соответствующий правильный многоугольник вписывается в окружность радиуса 2β таким образом, чтобы одна из его вершин находилась в нижней точке окружности. Горизонтальные линии, проведенные через каждую из вершин, представляют орбитальные энергии каждой из молекул. Расстояния x по вертикали от центра (принятого за α) дают энергии $W = \alpha - \beta x$. В каждой из таких систем некоторые пары орбиталей оказываются вырожденными; орбиталь

с низшей энергией всегда невырождена. На рис. 5-3 эти свойства ясно видны. Орбитали, энергии которых меньше α , — *связываю-*

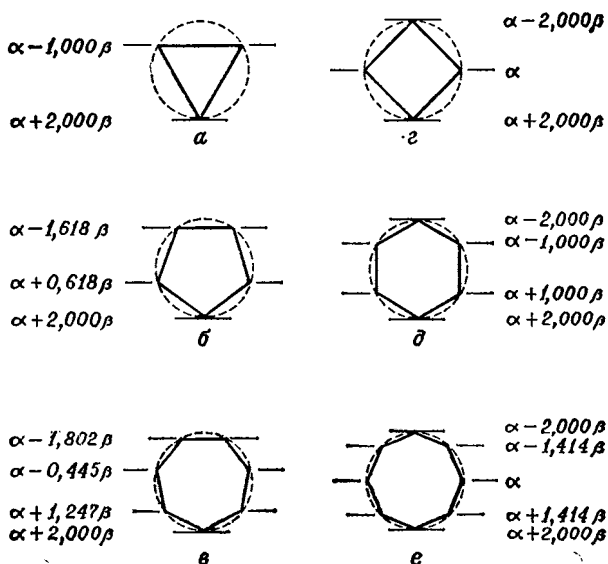


Рис. 5-3. Орбитальные энергии для моноциклических систем. Энергия отсчитывается от α .

a — циклопропенил; *б* — цикlopentадииенил; *в* — циклогептатриенил; *г* — циклобутадиеи⁻; *д* — бензол⁻; *е* — циклооктатетраеи⁻.

щие; орбитали, энергии которых больше α , — *разрыхляющие*; орбиталь, энергия которой равна α , — *несвязывающая*.

5-3. Распределение плотности неспаренного электрона

Предполагается, что неспаренный электрон в π -электронном органическом радикале распределяется по молекулярному остову. Из соображений симметрии ясно, что в анион-радикале бензола усредненная по времени вероятность нахождения неспаренного электрона около каждого из атомов углерода равна $1/6$. Такого же однородного распределения следует ожидать и для других моноциклических радикалов. Вид спектров со сверхтонким расщеплением (рис. 4-7—4-10) свидетельствует об эквивалентности всех положений в молекулах моноциклических радикалов.

Для радикалов с более низкой симметрией (например, анион-радикал бутадиена) такого очевидного правила для установления распределения плотности неспаренного электрона нет. Теория МОХ позволяет оценить распределение неспаренного элек-

трона, хотя иногда ее предсказания не вполне оправдываются. Интересующая нас информация содержится в выражении для молекулярной орбитали ψ_k , занятой неспаренным электроном:

$$\psi_k = \sum_{i=1}^n c_{ki} \psi_i. \quad (5-27)$$

При нормированных ψ_k сумма $\sum_{j=1}^n c_{kj}^2 = 1$. Квадраты коэффициента c_{kj} при атомных орбиталях ψ_j выражают вероятность нахождения электрона, принадлежащего ψ_k , на j -м атоме. Таким образом, c_{kj}^2 является мерой *плотности неспаренного π -электрона* ρ_j на j -м атоме:

$$\rho_j = c_{kj}^2. \quad (5-28)$$

Как пример рассмотрим анион-радикал 1,3-бутадиена [31]. Его спектр ЭПР показан на рис. 4-13, а. Анализ этого спектра был проведен в гл. 4 на основе квинтета линий с относительной интенсивностью 1:4:6:4:1 и сверхтонким расщеплением 7,62 Гс; каждая линия квинтета расщепляется далее в триплет (1:2:1) со сверхтонким расщеплением 2,79 Гс. Из структуры молекулы следует, что квинтетное расщепление осуществляется на четырех эквивалентных протонах в положениях 1 и 4; триплетное расщепление возникает вследствие взаимодействия с двумя эквивалентными протонами в положениях 2 и 3. Значительное различие в константах сверхтонкого расщепления на этих двух типах протонов показывает, что плотность неспаренного электрона распределена весьма неоднородно.

В анион-радикале бутадиена содержится пять π -электронов. Как видно из данных табл. 5-1, неспаренный электрон должен находиться на орбитали ψ_3 . Плотности неспаренного электрона, рассчитанные по уравнению (5-28), таковы: $\rho_1 = \rho_4 = 0,360$ и $\rho_2 = \rho_3 = 0,140$. По теории МОХ концевые атомы углерода должны иметь более высокие плотности неспаренного электрона. Сверхтонкое расщепление на протонах при этих атомах углерода также больше. Отметим, что отношение констант сверхтонкого расщепления ($a_1/a_2 = 2,73$) удовлетворительно согласуется с отношением плотностей неспаренного электрона ($\rho_1/\rho_2 = 2,61$). Такое соответствие наводит на мысль, что между константой сверхтонкого расщепления на протонах и плотностью неспаренного электрона в π -электронных радикалах существует линейная зависимость. Для выражения этой зависимости было предложено соотношение вида [62—64]

$$a = Q\rho, \quad (5-29)$$

где Q — коэффициент пропорциональности. Происхождение соотношения (5-29) обсуждается в гл. 6. Пока будем предполагать,

что оно справедливо. Рис. 5-4 показывает, что эта корреляция удовлетворительно выполняется для большинства π -электронных органических радикалов.

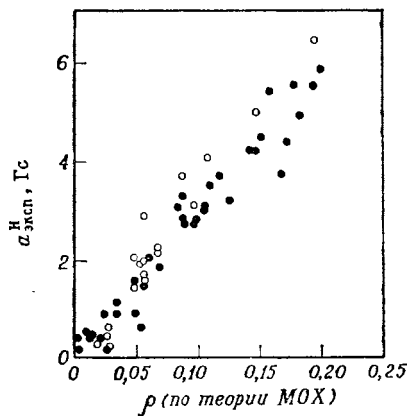


Рис. 5-4. Сопоставление констант сверхтонкого расщепления на протонах с плотностями неспаренного электрона, оцениваемыми методом МОХ, для некоторых ион-радикалов углеводородов [65].

Светлые кружочки соответствуют катион-радикалам, а темные — анион-радикалам.

радикалов; Q может принимать довольно сильно отличающиеся друг от друга значения. Если сравнивать между собой значения Q для двух нейтральных радикалов или для двух отрицательно

Теоретические оценки величины Q находятся между -20 и -30 Гс. Смысл отрицательного знака поясняется в гл. 6. Для некоторых молекул эту величину можно установить полуэмпирическим путем из экспериментальных данных по сверхтонкому расщеплению. В частности, плотность неспаренного электрона в плоских моноциклических полиеновых радикалах C_5H_5 , $C_6H_6^\pm$, C_7H_7 , $C_8H_8^-$ известна благодаря симметрии этих молекул. Экспериментальное определение a позволяет оценить Q . В табл. 5-2 даны экспериментальные значения a и соответствующие значения Q для перечисленных моноциклических радикалов.

Таблица 5-2

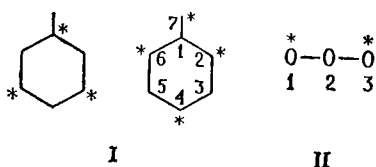
Параметры сверхтонкой структуры для моноциклических радикалов

Радикал	Температура ^{а)} , К	a , Гс	Q , Гс	Литература
C_5H_5	~ 200	6,00	30,0	23
$C_6H_6^-$	173	3,75	22,5	30
$C_6H_6^+$	298	4,28	25,7	66
C_7H_7	298	3,95	27,7	25,27
$C_8H_8^-$	~ 298	3,21	25,7	29

^{а)} Некоторые из этих констант зависят от температуры [23, 25, 66].

заряженных радикалов, то разница между значениями Q в пределах каждой пары будет существенно меньше. Следовательно, заряд радикала влияет на Q . Этот эффект подробно обсуждается в разд. 6-5.

Рассмотрению параметров сверхтонкого расщепления на протонах в сопряженных углеводородных радикалах помогает классификация углеводородов на *альтернантные* и *неальтернантные*. Систему называют альтернантной, если атомы молекулярного остова можно разделить на две группы (пометив, например, атомы одной группы звездочками) таким образом, чтобы не было ни одной пары соседей, принадлежащих к одной группе. К альтернантным относятся все линейные системы, равно как и все циклические системы, не содержащие циклов с нечетным числом атомов углерода. Таким образом, циклопентадиенильный и циклогептатриенильный радикалы, а также анион-радикал азулена — неальтернантные системы. Если можно пометить атомы двумя способами, то принимается такое обозначение, при котором число помеченных звездочкой атомов больше. Для бензильного радикала I, например, выбирается второе обозначение:



Нечетные альтернантные углеводородные радикалы обладают тем удобным свойством, что можно легко рассчитать плотность неспаренного электрона без определения коэффициентов в молекулярных орбитальных функциях. На примере аллильного радикала II (простейшего радикала такого типа) видно, что для несвязывающих молекулярных орбиталей ψ_2 (рис. 5-2) коэффициенты в атомных функциях для непомеченных звездочкой положений равны нулю; сумма коэффициентов для соседних положений также равна нулю.

В качестве второго примера рассмотрим несвязывающую молекулярную орбиталь ψ_4 бензильного радикала I:

$$\psi_4 = 0\varphi_1 - 0,378\varphi_2 + 0\varphi_3 + 0,378\varphi_4 + 0\varphi_5 - 0,378\varphi_6 + 0,756\varphi_7.$$

Пометив звездочками положения атомов в этом нечетном альтернантном радикале соответствующим образом, припишем равные и противоположные по знаку коэффициенты атомным функциям для непомеченных звездочкой атомов углерода, имеющих двух соседей. Атому 2 припишем коэффициент $-x$, атому 4 — коэффициент $+x$, атому 6 — коэффициент $-x$; атому 7 надо приписать коэффициент $+2x$, чтобы компенсировать

вклад от атомов 2 и 6*. Сумма квадратов коэффициентов должна быть равна единице, следовательно, $x = 1/\sqrt{7}$. Таким образом, плотность неспаренного электрона на атомах 2, 4 и 6 равна $1/7$, а на атоме 7 она равна $4/7$. Этот способ гораздо проще непосредственного расчета по методу МОХ. При наличии несвязывающих орбиталей его можно применить и в случае четных альтернантных углеводородов, например циклооктатетраена.

Экспериментальные константы сверхтонкого расщепления для бензильного радикала даны в табл. 5-3. Если использовать расщепление в положении 7 для определения Q , то можно считать расщепление на протонах в положениях 2, 4 и 6, которое оказывается равным $-4,0$ Гс. Расщепления на протонах в положениях 3 и 5 ожидать не приходится, так как соответствующие коэффициенты в атомных орбитальных функциях равны нулю. В гл. 6 обсуждается смысл небольших положительных констант сверхтонкого расщепления на протонах в этих положениях. Несмотря на довольно значительные отклонения от оценочных значений, учитывая приближенный характер этих оценок, можно считать, что расчетные значения согласуются с экспериментальными.

Таблица 5-3

Расщепления в спектре ЭПР бензильного радикала

Положение протона (номер атома углерода)	Константа сверхтонкого расщепления	
	эксперимент [67, 68]	расчет (по методу МОХ)
2, 6	$-4,9$	$-4,0$
4	$-6,1$	$-4,0$
7	$-15,9$	$(-15,9)$
3, 5	$1,5$	$0,0$

5-4. Анион-радикалы бензола и его производных

Энергии орбиталей бензола представляют особый интерес. Так же как и в случае других моноциклических систем, представленных на рис. 5-3, самая низкая молекулярная π -орбиталь бензола невырождена; некоторые из более высоких орбиталей образуют вырожденные пары (табл. 5-4). Обычно используются теоретико-групповые обозначения. Для наших целей достаточно отметить, что e всегда относится к вырожденной паре орбиталей,

* Сумма коэффициентов для атомов 2, 6 и 7 должна быть равна нулю: они соседи непомеченного звездочкой атома 1.— *Прим. ред.*

Таблица 5-4

Молекулярные орбитали и энергии для бензола

Молекулярные орбитали	Орбитальные энергии
$\psi(b) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$	$W(b) = \alpha - 2\beta$
$\psi(e_2) = \frac{1}{2} (\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$	$W(e_2) = \alpha - \beta$
$\psi(e_2) = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)$	$W(e_2) = \alpha - \beta$
$\psi(e_1) = \frac{1}{2} (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$	$W(e_1) = \alpha + \beta$
$\psi(e_1) = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6)$	$W(e_1) = \alpha + \beta$
$\psi(a) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$	$W(a) = \alpha + 2\beta$

тогда как буквами a и b обозначаются невырожденные орбитали.

В анион-радикале бензола «лишний» электрон принадлежит e_2 -орбиталям, в то время как в катион-радикале недостает электрона на e_1 -орбиталях. Совокупность шести молекулярных орбиталей бензола в порядке *возрастания* энергии (снизу вверх) приведена в табл. 5-4. Орбитали, объединенные квадратной скобкой, вырождены. Отметим, что в выражении для a -орбитали все знаки одинаковы и, следовательно, нет узловых точек. Этой орбитали соответствует самая низкая энергия. Рассматривая орбитали в порядке возрастания энергии, видим, что для e_1 -орбиталей знак меняется однократно, а для e_2 -орбиталей — дважды, и, следовательно, имеются две узловые плоскости. b -Орбиталь с самой высокой энергией содержит три перемены знака и имеет три узловые плоскости. Вскоре на основе данных по сверхтонкому расщеплению будет показано, что заместители могут снимать вырождение e_2 -орбитали бензола.

На рис. 4-8 был показан спектр ЭПР анион-радикала бензола при -100°C в присутствии щелочного металла. Спектр состоит из семи линий с распределением интенсивностей, типичным для расщепления на шести эквивалентных протонах. Этот результат непосредственно следует из симметрии. Однако поучительно проследить, каким образом он получается из хюккелевских молекулярных орбиталей, приведенных в табл. 5-4. Шесть π -электронов нейтрального бензола размещаются на шести связывающих

орбиталях, однако введение дополнительного электрона с образованием анион-радикала ставит новую задачу. Нижняя свободная орбиталь бензола дважды вырождена. Следовательно, неспаренный электрон будет находиться в среднем одинаковое время на каждой из двух разрыхляющих e_2 -орбиталей. Коэффициенты в атомных волновых функциях в e_2 -орбиталях представлены в правой части рис. 5-5. Ясно, что A антисимметрична относительно отражения в плоскости, проходящей через атомы 1 и 4, а S симметрична относительно той же операции. Будем называть A «антисимметричной» орбиталью, а S — «симметричной».

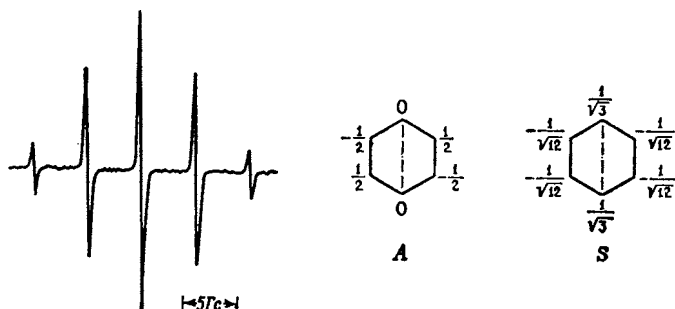


Рис. 5-5. Спектр ЭПР анион-радикала *p*-ксилола [69].

Приведены коэффициенты при атомных орбиталях для антисимметричной A и симметричной S молекулярных орбиталей бензола (справа). Симметрия определяется относительно плоскости, перпендикулярной плоскости кольца и проходящей через центр молекулы (пунктирная прямая).

Среднюю плотность неспаренного электрона можно получить, взяв полусумму электронных плотностей (квадратов коэффициентов) для соответствующего положения в каждой из орбиталей; например, в положении 1: $\rho_1 = \frac{1}{2} (0 + \frac{1}{3}) = \frac{1}{6}$, в положении 2: $\rho_2 = \frac{1}{2} (\frac{1}{4} + \frac{1}{12}) = \frac{1}{6}$. Эти результаты можно ожидать и на основании симметрии молекулы.

Влияние заместителей на спектры ЭПР анион-радикала производных бензола проще всего понять, если рассмотреть предельные случаи, когда распределение плотности неспаренного электрона приближенно соответствует его нахождению только на A - или только на S -орбиталях. На рис. 5-5 изображен спектр анион-радикала *p*-ксилола [69]. Расщепление на метильных протонах очень мало. Такой результат следует ожидать, если неспаренный электрон принадлежит в основном A -орбитали.

Хотя в анион-радикале бензола A - и S -орбитали обычно заселены примерно одинаково, баланс между ними сильно зависит от различных влияний. Введение заместителей снимает эффективное вырождение, делая одну орбиталь более устойчивой, чем

другая. Даже замена водорода на дейтерий влияет на относительные энергии A - и S -конфигураций. Спектр ЭПР анион-радикала бензола- D_1 (рис. 5-6) [70] можно объяснить, исходя из значений констант сверхтонкого расщепления, приведенных в правой части рисунка. Наблюдаемое отклонение от распределения плотности неспаренного электрона для недейтерированного аналога может возникать, только если A становится более устойчивой, чем S . Тем не менее значение констант расщепления на про-

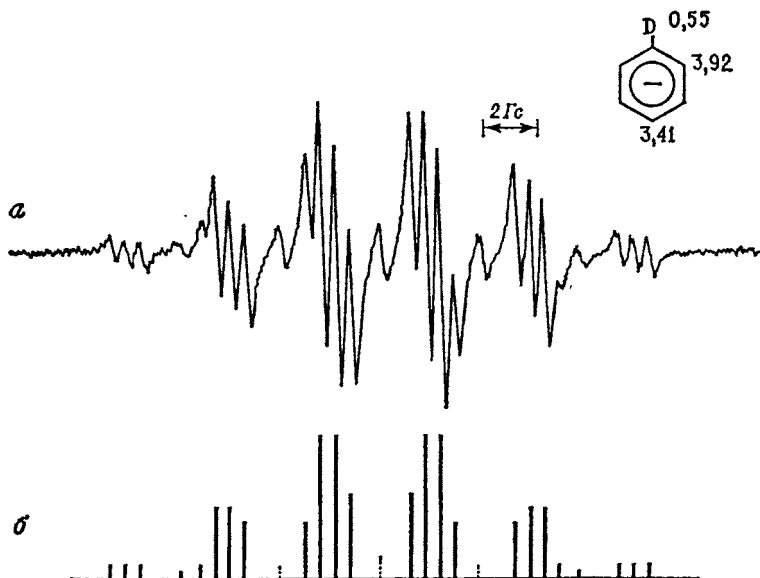


Рис. 5-6. a — Спектр ЭПР анион-радикала бензола- D_1 (C_6H_5D) $^-$. b — Реконструкция спектра на основе значений констант сверхтонкого расщепления, приведенных над спектром справа. Пунктиром показаны линии, обусловленные примесью $C_6H_6^-$ [70].

тонах свидетельствуют о том, что эти различия в энергии A и S весьма малы. Спектр анион-радикала n -ксилола показывает, что введение таких заместителей, как CH_3 , снимает вырождение A и S^* [71]. На рис. 5-7 указаны наблюдаемые константы сверхтонкого расщепления метилзамещенных бензолов. Электронные свойства заместителей определяют, какая из A - или S -орбиталей будет иметь более низкую энергию. Считается, что метильная группа частично отдает свои электроны сопряженной системе. В анион-радикале толуола антисимметричная орбиталь

* По-видимому, при введении алкильных заместителей остается еще небольшой вклад в спиновое распределение от конфигурации с более высокой энергией, а именно от S -конфигурации.

имеет узловую плоскость, проходящую через положения 1 и 4, тогда как симметричная орбиталь имеет в этих положениях высокую плотность неспаренного электрона ($1/3$). Отталкивание

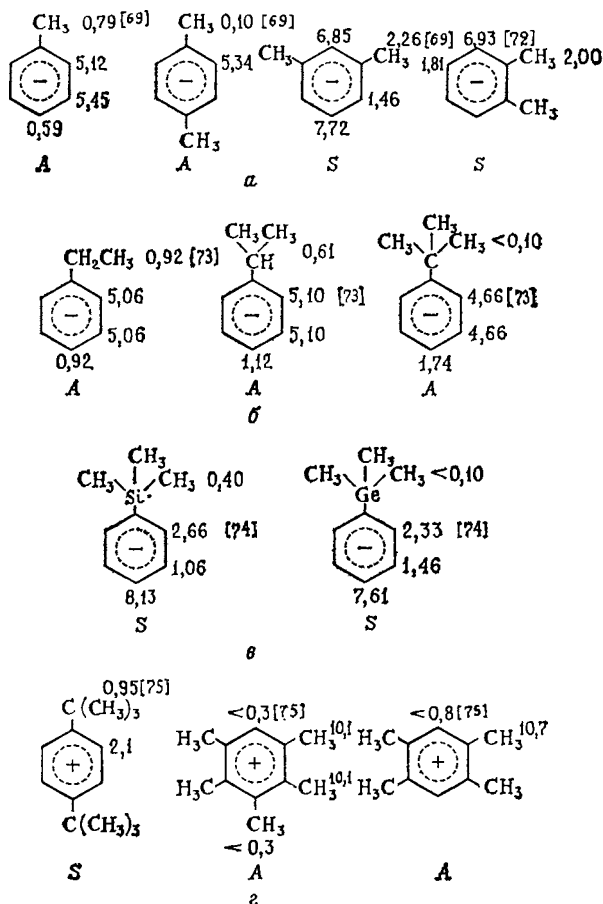


Рис. 5-7. Константы сверхтонкого расщепления на протонах (в гауссах) для замещенных анион-радикалов бензола [69, 72—75].

a — анион-радикалы метилбензолов; *б* — анион-радикалы алкилбензолов; *в* — кремниевый и германиевый аналоги анион-радикала *трет*-бутилбензола; *г* — катион-радикалы алкилзамещенных бензолов. Буквами *A* и *S* показано, какая из орбиталей (антисимметричная или симметричная) является ниже для этих молекул.

между электронами метильной группы и большой отрицательный заряд в положении 1 на *S*-орбиталях делают ее менее устойчивой по сравнению с *A*-орбиталью.

Для оценки сверхтонких расщеплений можно использовать значение Q (22,5 Гс), полученное для анион-радикала бензола.

Плотность неспаренного электрона, равная $1/4$, должна дать сверхтонкое расщепление около 5,6 Гс. Из-за наличия узлов в положениях 1 и 4 расщепление на метильных протонах или на протонах в *пара*-положении к метильной группе должно быть мало или вовсе отсутствовать. Результаты измерения констант сверхтонкого расщепления (рис. 5-7, а) показывают, что распределение плотности неспаренного электрона примерно соответствует *A*-орбитали.

A-Орбиталь стабилизируется также в анион-радикале *n*-ксилола. Для *m*- и *o*-ксилолов, по-видимому, более стабильна *S*-орбиталь. Для этой орбитали метильные группы находятся в положениях с низкой электронной плотностью. Чтобы установить, насколько хорошо *S*-орбиталь выражает распределение плотности неспаренного электрона, можно, как и раньше, рассчитать ожидаемые значения констант сверхтонкого расщепления. Для плотностей неспаренного электрона $1/3$ и $1/12$ эти константы равны 7,5 и 1,9 Гс соответственно. Согласие с данными для анион-радикалов *m*- и *o*-ксилолов (рис. 5-7, а) очень хорошее.

Последовательное замещение атомов водорода в метильной группе толуола на метильные радикалы приводит к интересному эффекту в спектрах ЭПР. Из рис. 5-7, б видно, что по мере введения метильных групп сверхтонкое расщепление на протонах в *n*-положении увеличивается, а на протонах в *o*- и *m*-положениях уменьшается.

Известно, что электронодонорные свойства алкильных групп по отношению к сопряженным системам ослабляются в ряду $\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > (\text{CH}_3)_3\text{C}$. Наблюдаемое поведение констант сверхтонкого расщепления можно объяснить как следствие последовательного уменьшения разности энергий для *A*- и *S*-орбиталей по мере ослабления электронодонорных свойств заместителя [71, 73].

Были изучены некоторые катион-радикалы алкилзамещенных бензолов [75]. Их следует рассматривать как соединения с электронной дыркой (положительным зарядом $+e$) на e_1 -орбиталих бензола. Алкильная группа должна притягивать электронную дырку и тем самым стабилизировать *S*-орбиталь в случае моно- и 1,4-диалкилбензолов. Как видно из рис. 5-7, г, это и наблюдается в действительности.

Чувствительность орбиталей бензола к электронодонорным характеристикам заместителей была использована для выяснения свойств заместителей — $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и — $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ [74]. Константы сверхтонкого расщепления для анион-радикалов соответствующих замещенных бензолов даны на рис. 5,7, в. В противоположность анион-радикалу *трет*-бутилбензола (рис. 5-7, б) здесь более стабильна *S*-орбиталь. Из этих опытных данных следует, что указанные заместители обладают электроноакцептор-

ными свойствами. Симметрия d_{xz} -орбитали кремния и германия такова, что эта орбиталь может перекрываться с π -орбиталями. Перекрывание обеспечивает делокализацию электронов, принадлежащих к d_{xz} -орбитали кремния или германия, что и объясняет электроноакцепторные свойства этих групп.

Анион-радикалы бензонитрила

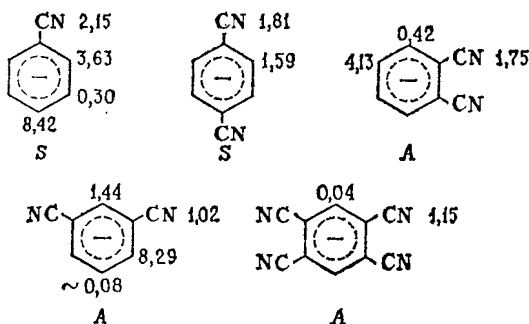


Рис. 5-8. Константы сверхтонкого расщепления в бензонитрилах [76].

Значение А и S указано в подписи к рис. 5-7.

Некоторые примеры влияния электроноакцепторных групп для анион-радикалов цианзамещенных бензолов даны на рис. 5-8. Из этих данных видно, что метильные группы стабилизируют А-орбитали, а циангруппы стабилизируют S-орбитали.

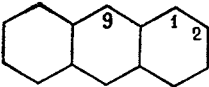
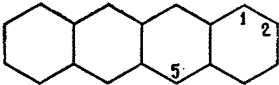
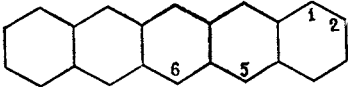
5-5. Анион- и катион-радикалы полиаценов

В приближении МОХ орбитальные энергии альтернантных углеводородов располагаются симметрично относительно среднего значения α . В случае нечетных альтернантных углеводородов этой энергии соответствует несвязывающая орбиталь. В образовании орбиталей с энергиями, симметрично расположенными относительно энергии α , участвуют те же самые атомные орбитали, и их коэффициенты совпадают по абсолютной величине. Поэтому квадраты коэффициентов верхней связывающей и нижней разрыхляющей орбиталей в нечетных альтернантных углеводородах совпадают, а распределение плотности неспаренного электрона должно быть одинаковым у соответствующих катион- и анион-радикалов [77, 78].

Были изучены спектры ЭПР анион- и катион-радикалов некоторых полиаценов (антрацена, тетрацена и пентацена). В табл. 5-5 приведены константы сверхтонкого расщепления для этих молекул.

Таблица 5-5

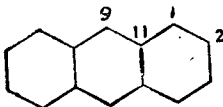
Константы сверхтонкого расщепления в ион-радикалах полнаценов

Молекула	Положение	a_{+}^H , Гс	a_{-}^H , Гс
	9	6,53	5,34
	1	3,06	2,74
	2	1,38	1,51
	5	5,05	4,23
	1	1,69	1,54
	2	1,03	1,16
	6	5,08	4,26
	5	3,55	3,03
	1	0,98	0,92
	2	0,76	0,87

Из этих данных видно, что для анионных и катионных форм радикалов из одних и тех же молекул сверхтонкие расщепления на соответствующих протонах близки и теорема Маклеллана удовлетворительно выполняется. Это согласие даже лучше, чем может показаться, так как Q несколько зависит от избыточной электронной плотности (разд. 6-5). В спектрах ЭПР анион- и катион-радикалов антрацена было обнаружено сверхтонкое расщепление на ^{13}C [33]. Расщепления на ^{13}C не связаны простой линейной зависимостью с плотностью неспаренного электрона на данном атоме углерода (разд. 6-7). Тем не менее расщепление на ^{13}C должно быть одинаково у катионных и анионных радикалов одного и того же состава, если распределение электронной плотности в них одинаково. Соответствующие данные представлены в табл. 5-6.

Таблица 5-6

Константы сверхтонкого расщепления на ^{13}C в анион- и катион-радикалах антрацена

Молекула	Положение	a_{+}^C , Гс	a_{-}^C , Гс
	9	8,48	8,76
	11	-4,50	-4,59
	1	—	3,57
	2	$\pm 0,37$	-0,25

Сходство сверхтонкого расщепления в анионных и катионных радикалах является подтверждением вышеуказанных закономерностей коэффициентов в молекулярных орбиталях альтернантных углеводородов.

5-6. Другие органические радикалы

До сих пор мы не рассматривали алкильные радикалы. В них неспаренный электрон в основном локализован у одного атома углерода. Алкильные радикалы сыграли важную роль в развитии теории сверхтонкого взаимодействия с протонами и будут обсуждаться в разд. 6-4.

Другой важный класс образуют радикалы, содержащие азот, кислород или серу. К ним также можно применить метод МОХ, если рассматривать гетероатомы как псевдоуглеродные с подходящими значениями кулоновского и резонансного интегралов. Интегралы вводятся в форме

$$\alpha_x = \alpha_c + h_x \beta_{cc}, \quad (5-30a)$$

$$\beta_{cx} = k_{cx} \beta_{cc}, \quad (5-30b)$$

где β_{cc} и α_c — интегралы для сопряженных углеводородов, h_x зависит от природы гетероатома и типа связи. Обычно h_x растет вместе с электроотрицательностью атома. Значения h_x и k_{cx} приведены в работе [79].

В этой главе мы не останавливаемся на интерпретации спектров ЭПР неорганических радикалов. Они были исследованы в основном в твердой фазе. В разд. 8-4 будут обсуждаться многочисленные осложнения, возникающие при анализе их спектров ЭПР.

5-7. Выводы

Из вышеизложенного ясно, что теория МОХ может оказать существенную помощь при интерпретации сверхтонкого расщепления на протонах в π -электронных радикалах. Действительно, даже когда были обнаружены серьезные расхождения между теорией и наблюдаемыми спектрами, для четных альтернантных углеводородов в ряде случаев ошибочным оказался эксперимент, а не теория. Это не значит, что теория МОХ может дать точные значения констант сверхтонкого взаимодействия, однако она позволяет получить представление об их относительных величинах. Один из наиболее существенных недостатков теории МОХ состоит в том, что она предсказывает нулевую плотность неспаренного электрона для некоторых положений, где на самом деле наблюдаются небольшие сверхтонкие расщепления на протонах (например, положения 3 и 5 в бензильном радикале). Для выяснения происхождения этих расщеплений в разд. 6-3 используется другой подход.

На этой стадии изложения полезно суммировать некоторые правила, которыми следует руководствоваться при установлении энергетических уровней и волновых функций π -электронных систем.

Орбитальные энергии π -электронных систем

1. Сопряженная система из n атомов, каждый из которых участвует в ней одной своей $2p_z$ -орбиталью, имеет n π -орбитальных энергетических уровней.

2. В соответствии с принципом Паули следует поместить по два электрона с противоположно направленными спинами на каждую из орбиталей, начиная с нижней, пока все π -электроны не будут размещены. Это соответствует конфигурации основного состояния.

3. Орбитали с энергией ниже энергии α (рис. 5-3) называются связывающими, а орбитали с энергией выше α — разрыхляющими. Если же орбиталь характеризуется энергией α , то ее называют несвязывающей.

4. Для углеводородного анион-радикала число электронов в π -системе равно $n+1$, а для катион-радикала это число равно $n-1$.

5. Если число электронов нечетное, то свойства спектра ЭПР определяются прежде всего волновой функцией орбитали, содержащей неспаренный электрон.

6. Если имеются два электрона, которые надо разместить на двух вырожденных орбиталях, то электроны распределяются по одному на каждой орбитали, причем спины электронов параллельны (одно из правил Гунда).

Волновые функции π -электронных систем

1. Система с n $2p_z$ -атомными орбиталями образует n волновых функций (молекулярных орбиталей), каждая из которых представляет собой линейную комбинацию атомных орбиталей.

2. Коэффициенты при атомных орбиталях положительны для молекулярной орбитали с низшей энергией. Для орбитали с высшей энергией знаки коэффициентов чередуются. Для орбиталей с промежуточной энергией некоторые коэффициенты в соответствующей волновой функции могут обращаться в нуль.

3. Если знак произведения коэффициентов при соседних атомах положительный, то говорят, что волновая функция является связывающей для этих двух атомов. Если же знак отрицательный, то волновая функция — разрыхляющая и имеет узловую точку между двумя атомами. В общем случае, чем больше число узловых точек в волновой функции, тем выше энергия соответствующей орбитали.

4. Если на i -й молекулярной орбитали находится неспаренный электрон, то его плотность при j -м атоме равна квадрату

коэффициента при атомной орбитали данного атома в i -й молекулярной орбитали, т. е. $\rho_j = c_{ij}^2$.

Метод МОХ и его приложения рассматриваются в книге Стрейтвизера [79] (в гл. 2 и 3 этой книги описаны во всех подробностях расчеты орбитальных энергий и волновых функций углеводородов, в гл. 4 рассматривается уточненный метод, а в гл. 5 метод МОХ применяется к соединениям, содержащим гетероатомы N, O, S или галогены). В монографии Коттона [60] особый интерес представляет рассмотрение моноциклических систем. Теории Хюккеля посвящены также руководства [80—82].

Таблицы молекулярных орбиталей имеются в книгах [83, 84].

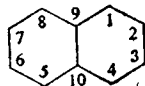
Задачи

5-1. Составьте вековое уравнение для циклопропенильного радикала C_3H_3 и рассчитайте орбитальные энергии. Нарисуйте схему орбитальных энергий и покажите распределение электронов по орбиталям.

5-2. Составьте вековой определитель для анион-радикала 1,3-бутадиена и рассчитайте орбитальные энергии. Подставьте энергии в вековые уравнения и определите коэффициенты для четырех молекулярных орбиталей (табл. 5-1).

5-3. Молекула нафталина относится к группе симметрии D_{2h} . Это означает наличие трех взаимно перпендикулярных осей симметрии второго порядка: ось Z выбирается перпендикулярно плоскости молекулы, ось Y проходит через атомы 9 и 10, а ось X — между атомами 2 и 3 или 6 и 7. Заполните приведенную ниже таблицу, показав результаты применения операций идентичности (E), вращения на 180° вокруг осей Z (C_2^Z), Y (C_2^Y) и X (C_2^X). В нижнем ряду таблицы укажите число атомов, положение которых не меняется при каждой из операций симметрии.

Атом	E	C_2^Z	C_2^Y	C_2^X
1	1	5	8	4
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10	—	—	—	—
Число положений, не меняющихся при операции симметрии				



Смысл этого упражнения состоит в том, чтобы показать, что атомы, связанные операциями симметрии, должны входить в молекулярные орбитали с одинаковыми по абсолютной величине коэффициентами: т. е. если в некоторой молекулярной орбитали коэффициент c_1 отличается от нуля, то коэффициенты c_4 , c_5 и c_8 также должны быть ненулевыми, причем никакая операция симметрии не может исключить данный атом из его подгруппы (или класса).

Данные задачи 5-4 иллюстрируют это положение. Атомы 2, 3, 6, 7 образуют класс симметрии, равно как и атомы 9 и 10. При расчетах молекул, которым соответствуют большие вековые определители (в данном случае 10×10), задачу можно значительно упростить, записав отдельные вековые определители для каждого класса. В теории групп разработаны методы такого рода упрощения, которое начинается с составления выписанной выше таблицы * [60, 79—83].

5-4. Ниже выписаны выражения для нижних хюккелевских молекулярных орбиталей нафталина в порядке возрастания энергии:

$$\psi_n = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + \dots + c_{10}\varphi_{10}.$$

(а) Не производя никаких расчетов, приближенно расположите уровни энергии молекулярных орбиталей нафталина и укажите их заполнение электронами.

(б) Сопоставьте ψ_5 с ψ_6 и ψ_4 с ψ_7 . Как относятся между собой коэффициенты в этих двух парах молекулярных орбиталей?

	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	c_9	c_{10}
ψ_1	0,301	0,231	0,231	0,301	0,301	0,231	0,231	0,301	0,461	0,461
ψ_2	0,263	0,425	0,425	0,263	-0,263	-0,425	-0,425	-0,263	0	0
ψ_3	0,400	0,174	-0,174	-0,400	-0,400	-0,174	0,174	0,400	0,347	-0,347
ψ_4	0	0,408	0,408	0	0	0,408	0,408	0	-0,408	-0,408
ψ_5	0,425	0,263	-0,263	-0,425	0,425	0,263	-0,263	-0,425	0	0
ψ_6	0,425	-0,263	-0,263	0,425	-0,425	0,263	0,263	-0,425	0	0
ψ_7	0	-0,408	0,408	0	0	0,408	-0,408	0	0,408	-0,408

(в) Каков смысл нулевых коэффициентов c_i ?

(г) Укажите положение узловых плоскостей для всех орбиталей.

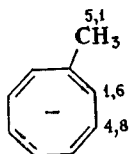
5-5. Константы сверхтонкого расщепления для анион-радикала нафталина равны 4,95 и 1,87 Гс. Как отнести эти сверхтонкие расщепления исходя из молекулярных орбиталей нафталина (см. задачу 5-4)? Сопоставьте отношения констант сверхтонкого расщепления и отношение квадратов коэффициентов при атомных орбиталях в молекулярной орбитали, на которой находится неспаренный электрон.

5-6. (а) Используя орбитальные энергии, указанные на рис. 5-3, разместите электроны по орбиталям анион-радикала циклооктатетраена.

* Это изложение теоретико-групповых методов несколько упрощено и не совсем верно. Термин «класс симметрии» относится к операциям симметрии, обладающим некоторыми общими свойствами. Следуя авторам, можно было бы подумать, что определитель 10-го порядка распадается на три определителя (поскольку имеются три «класса симметрии»). На самом деле приведение по симметрии методами теории групп дает в этом случае четыре определителя 3-, 3-, 2- и 2-го порядков. См., например, *Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж.*, Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.—Прим. ред.

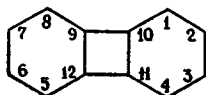
(б) Найдите коэффициенты для высших занятых молекулярных орбиталей. Примените тот же метод, что и в случае бензильного радикала (разд. 5-3). Два возможных способа разметки звездочками означают наличие вырожденной пары орбиталей.

(в) Какая из двух высших занятых орбиталей анион-радикала метилциклооктатетраена содержит неспаренный электрон? Сравните ваш вывод со следующими экспериментальными данными [85]:



5-7. Ниже приведены энергии хюккелевских молекулярных орбиталей и молекулярные орбитали для бифенилена.

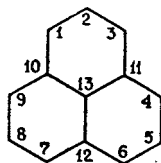
Энергия	Абсолютные значения коэффициентов для атомов		
	9 (10, 11, 12)	1 (4, 5, 8)	2 (3, 6, 7)
$\alpha + 2,532\beta$	ψ_1 0,422	0,225	0,147
$\alpha + 1,802\beta$	ψ_2 0,164	0,296	0,368
$\alpha + 1,347\beta$	ψ_3 0,225	0,147	0,422
$\alpha + 1,247\beta$	ψ_4 0,296	0,368	0,164
$\alpha + 0,879\beta$	ψ_5 0,147	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



Приняв $Q=27,0$ Гс, определите ожидаемые значения констант сверхтонкого расщепления для анион-радикала бифенилена. Сравните ваши выводы с экспериментальными значениями $a_2=0,21$ и $a_3=2,86$ Гс.

5-8. Пользуясь тем же методом, что и в случае бензильного радикала, покажите, что коэффициенты для несвязывающей орбитали перинафтенильного радикала таковы:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_6 + \varphi_7 - \varphi_9)$$



Укажите ожидаемые параметры спектра ЭПР. Сравните ваши выводы с константами сверхтонкого расщепления в задаче 6-6. Расхождения между теоретическими оценками и экспериментом обсуждаются в разд. 6-3.

МЕХАНИЗМ СВЕРХТОНКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ В СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМАХ

6-1. Природа сверхтонкого расщепления

В гл. 5 предполагалось, что в плоских сопряженных радикалах сверхтонкое расщепление на протонах пропорционально плотности неспаренного электрона на атоме углерода по соседству с протоном:

$$a_i = Q\rho_i. \quad (6-1)$$

В гл. 3 было показано, что изотропное сверхтонкое расщепление возникает в тех случаях, когда на протоне имеется некоторая ненулевая плотность неспаренного электрона. В π -электронных радикалах неспаренный электрон находится на молекулярной π -орбитали, построенной в виде линейной комбинации атомных $2p_z$ -орбиталей углерода. Однако каждая $2p_z$ -орбиталь имеет узловую точку в плоскости молекулы. Поскольку в этой плоскости находятся также все протоны, на протонах не должно быть никакой плотности неспаренного электрона, а следовательно, должно отсутствовать и сверхтонкое расщепление. Как видно из многочисленных спектров, приведенных в гл. 4, изотропное сверхтонкое расщепление на протонах в π -электронных радикалах все же имеет место, несмотря на наличие узловой плоскости.

Чтобы разрешить этот парадокс, придется пересмотреть изложенные ранее представления о природе плотности неспаренного электрона. Предполагалось, что когда электрон добавляется к молекуле с образованием отрицательного иона, это никак не влияет на другие электроны в молекуле. В этом случае плотность электронного спина (или спиновая плотность) в точности равна плотности добавленного неспаренного электрона. На самом же деле введение электрона извне слабо влияет на все другие электроны в молекуле. В результате в некоторых областях молекулы спаренные электроны слегка распариваются (в этом состоит один из нескольких эффектов, известных под общим названием «электронной корреляции»). Таким образом, спиновая плотность не совпадает с плотностью неспаренного электрона. Вот почему мы осторожно использовали именно последний термин, пока рассмотрение проводилось в рамках теории МОХ. Поскольку изотропное сверхтонкое расщепление возникает при

наличии *спиновой* плотности на ядре, необходимо дать точное определение этого понятия.

Спиновая плотность — это функция многих электронов и ее можно определить выражением

$$\rho_i = P_i(\alpha) - P_i(\beta), \quad (6-2)$$

где ρ_i — спиновая плотность в i -й части молекулы, $P_i(\alpha)$ и $P_i(\beta)$ — полные плотности вероятностей для электронов со спинами α и β в i -й части; $P_i(\alpha)$ и $P_i(\beta)$ получаются путем сложения плотностей электронов со спинами α и β соответственно*.

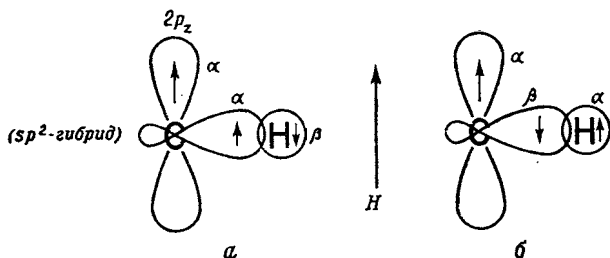


Рис. 6-1. Возможные электронно-спиновые конфигурации для σ -орбитали, связывающей атом водорода во фрагменте С—Н, со спином α на $2p_z$ -орбитали атома углерода.

а — спины на связывающей σ -орбитали и $2p_z$ -орбитали атома углерода параллельны;
б — те же спины антипараллельны.

Рассмотрим фрагмент С—Н сопряженной системы. Если приписать одному из электронов на $2p_z$ -орбитали атома углерода спин α , то для ориентации спинов на σ -связи С—Н имеются две возможности, показанные на рис. 6-1.

Предполагается, что $2p_z$ -орбиталь атома углерода направлена по нормали к связи С—Н; $2p_x$ - и $2p_y$ -орбитали, а также $2s$ -орбиталь атома углерода образуют тригональные sp^2 -гибридные орбитали. Атом водорода связывается по одной из этих sp^2 -гибридных орбиталей.

Если бы $2p_z$ -орбиталь не содержала электронов, то конфигурации **а** и **б** на рис. 6-1 были бы одинаково вероятными. При этом спиновая плотность на протоне была бы нулевой. Равенство этих вероятностей, однако, нарушается, если на $2p_z$ -орбитали есть электрон. Из атомных спектров следует, что если две различные орбитали одного и того же атома заняты электронами по одному на каждую, то более устойчиво состояние, в котором

* Плотности, о которых говорилось ранее, «нормированы». Плотности неспаренного электрона и спиновые плотности нормированы к единице по всей молекуле. Электронные плотности нормированы к полному числу электронов.

электронные спины параллельны (одно из правил Гунда). Таким образом, конфигурация *a*, для которой спины обоих электронов на атоме углерода параллельны, более устойчива и, следовательно, более вероятна, чем конфигурация *b*, для которой спины антипараллельны. В результате на протоне имеется результирующая отрицательная спиновая плотность (т. е. избыток спинов β над спинами α). Отметим также, что на ядре углерода имеется положительная спиновая плотность. Если на $2p_z$ -орбитали один неспаренный электрон, то отрицательная спиновая плотность на протоне приведет к отрицательному сверхтонкому расщеплению, величина которого определяется коэффициентом Q . Этот эффект часто называют спиновой поляризацией. Однако в сопряженных радикалах плотность неспаренного электрона ρ_i на данном атоме углерода обычно меньше единицы. В этом случае константа сверхтонкого расщепления a_i получается по уравнению (6-1). В разд. 6-2 показано, как отрицательный знак a_i был подтвержден экспериментально. Из этих рассуждений качественно ясно, откуда берется отрицательный знак Q в уравнении (6-1). Детальные расчеты методами молекулярных орбиталей и валентных схем подтверждают вид уравнения (6-1) и отрицательный знак Q [86].

6-2. Знак константы сверхтонкого расщепления

Из уравнения (6-1) следует, что спиновая плотность на протоне фрагмента С—Н будет отрицательна, если спиновая плотность на соседней $2p_z$ -орбитали атома углерода положительна. При этом можно ожидать, что сверхтонкое расщепление на протонах сопряженных радикалов будет отрицательно. Первое подтверждение отрицательного знака Q в уравнении (6-1) было получено при анализе сверхтонкого расщепления в радикале малоновой кислоты [87]. Поскольку рассмотрение этих результатов основывается на константах анизотропного СТВ, подробности мы обсудим в разд. 8-2б. Вместо этого рассмотрим, каким образом проверяются знаки констант методом протонного магнитного резонанса.

Метод состоит в измерении сдвига резонансных линий протонов парамагнитных молекул. Линии ЯМР должны быть достаточно узкими по сравнению с величинами сдвигов, чтобы последние поддавались измерению. Уширение резонансных линий происходит вследствие релаксации протонных спинов в присутствии электронных спинов и пропорционально квадрату константы сверхтонкого расщепления (разд. 9-5). Если сверхтонкое расщепление на протонах меньше 6 Гс, то парамагнитные химические сдвиги для свободных радикалов можно наблюдать в растворе при комнатной температуре [88, 89].

На рис. 6-2 показан спектр ЯМР анион-радикала бифенила при комнатной температуре. Наблюдаются огромные по сравнению с диамагнитными соединениями химические сдвиги протонов. Большие химические сдвиги обусловлены локальными магнитными полями, возникающими вследствие СТВ.

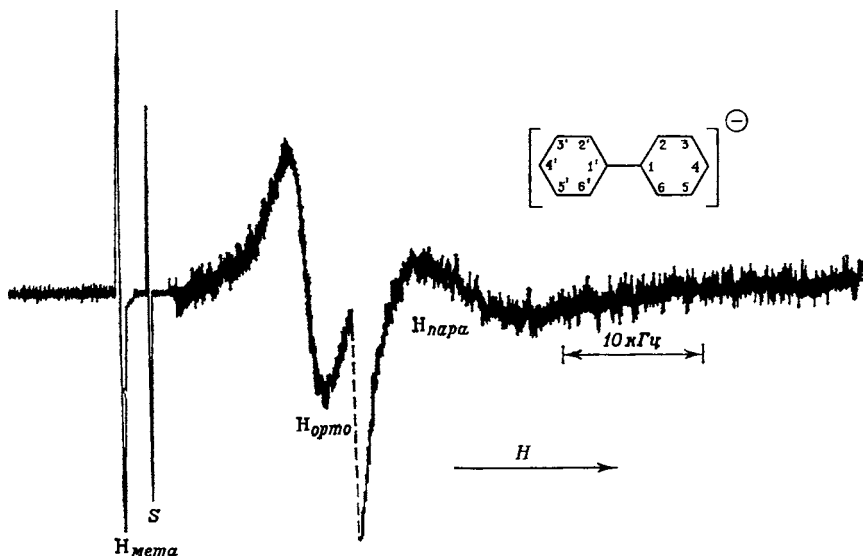


Рис. 6-2. Спектр протонного магнитного резонанса при 60 МГц 1 М раствора анион-радикала бифенила в диглиме $[\text{CH}_3\text{—O—}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—O})_2\text{—CH}_3]$ при комнатной температуре.

Концентрацией нейтрального бифенила можно пренебречь. Линия S происходит от растворителя. Все линии получены при разной радиочастотной мощности, усилении и амплитуде модуляции [89a].

Если a_i положительна, то будет наблюдаться отрицательный химический сдвиг (в сторону низких магнитных полей), и наоборот. Величина химического сдвига дается выражением

$$\Delta H = H_i - H' = -\frac{a_i}{2} \frac{|\gamma_e|}{\gamma_p} \frac{g^2 H'}{2kT}, \quad (6-3)$$

где H_i — резонансное поле для сдвинутой линии, а H' — поле, соответствующее резонансу протона в отсутствие парамагнитного сдвига [90, 91]. Соотношение (6-3) можно получить следующим образом. Для протона со сверхтонким расщеплением a_i вклад сверхтонкого взаимодействия в энергию перехода для протонного резонанса составляет $\pm g\beta \frac{a_i}{2} = \pm \hbar |\gamma_e| \frac{a_i}{2}$. Знак плюс соответствует положительному значению M_S . Полная энер-

гия перехода

$$\hbar\nu_p = \hbar\omega_p = \hbar\gamma_p H_i \pm \hbar |\gamma_e| \frac{a_i}{2}, \quad (6-4)$$

где $\omega_p = 2\pi\nu_p$.

После деления на $\hbar\gamma_p$ и отмечая, что $\omega_p = \gamma_p H$, получим

$$H' = H_i \pm \frac{|\gamma_e|}{\gamma_p} \frac{a_i}{2} \quad (6-5a)$$

или

$$H_i = H' \mp H_{\text{лок}}. \quad (6-5b)$$

Теперь надо усреднить локальное магнитное поле по двум спинным состояниям электрона. Если заселенность α - и β -состояний молекулами равна N_α и N_β соответственно, то среднее локальное магнитное поле $\langle H_{\text{лок}} \rangle$ должно быть пропорционально $N_\alpha - N_\beta$. Тогда среднее взвешенное поле равно

$$\langle H_{\text{лок}} \rangle = \frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} \frac{|\gamma_e|}{\gamma_p} \frac{a_i}{2}. \quad (6-6)$$

Подстановка уравнения (6-6) в уравнение (6-5a) дает

$$H_i - H' = \frac{a_i}{2} \frac{|\gamma_e|}{\gamma_p} \frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} \quad (6-7)$$

Для системы, которая может находиться в состояниях с энергиями $W_1 W_2 \dots W_n$, относительная заселенность i -го состояния дается распределением Больцмана

$$N_i = \frac{N e^{-W_i/kT}}{e^{-W_1/kT} + e^{-W_2/kT} + \dots + e^{-W_n/kT}}, \quad (6-8)$$

где N — полная заселенность всех состояний, т. е. $\sum_i N_i$. В нашем случае $N_\alpha + N_\beta = N$.

Энергия W_α состояния с $M_S = +1/2$ равна $1/2 g\beta H'$, а энергия W_β равна $-1/2 g\beta H'$, поэтому

$$\frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} = \frac{N}{N} \frac{[\exp(-g\beta H'/2kT) - \exp(g\beta H'/2kT)]}{[\exp(-g\beta H'/2kT) + \exp(g\beta H'/2kT)]}. \quad (6-9)$$

При малых x величина $e^x \approx 1 + x$. Поэтому

$$\frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} \approx \frac{1 - g\beta H'/2kT - (1 + g\beta H'/2kT)}{1 - g\beta H'/2kT + (1 + g\beta H'/2kT)} = \frac{-g\beta H'}{2kT}. \quad (6-10)$$

Подстановка уравнения (6-10) в уравнение (6-7) приводит к искомому результату:

$$H_i - H' = -\frac{a_i}{2} \frac{|\gamma_e|}{\gamma_p} \frac{g\beta H'}{2kT}. \quad (6-11)$$

Сравнивая это выражение с рис. 6-2, отметим, что две линии сдвинуты в сторону более высоких значений поля по сравнению с линиями диамагнитных молекул. Это соответствует отрицательному знаку a_i для двух локализаций протонов в радикале. Такой результат следует из уравнения (6-1) с отрицательным знаком Q . Однако одна из линий сдвигается в сторону меньших напряженностей поля. Следовательно, ей соответствует положительная константа a_i для одного типа магнитно-эквивалентных протонов. Этот результат, как показано в разд. 6-3, можно объяснить на основе представления об отрицательной спиновой плотности.

Если в сопряженной системе с каждым атомом углерода связано не более одного протона и если все спиновые плотности π -электронов положительны, то протяженность спектра ЭПР не может превышать Q Гс. Протяженность спектров для ряда сопряженных радикалов приведена в табл. 6-1. Для большинства радикалов спектр ЭПР охватывает не более 27 Гс. Однако протяженность спектра перинафтенильного радикала значительно превышает эту величину.

Таблица 6-1

Соединение	Протяженность спектра, Гс
Бензол -	22,5
Бифенил -	22,9
Нафталин -	27,3
Антрацен -	27,7
Тетрацен -	27,7
Тропил	27,4
Пирен -	29,2
Перинафтенил	43,1

Большие протяженности спектров могут возникнуть при наличии отрицательных спиновых плотностей π -электронов. Условие нормировки для спиновой плотности требует, чтобы алгебраическая сумма всех спиновых плотностей была равна единице. Если некоторые из спиновых плотностей отрицательны, то другие должны быть более положительны. Следовательно, сумма абсолютных значений спиновых плотностей может превышать единицу. Поскольку протяженность спектра зависит только от абсолютной величины сверхтонких расщеплений, наличие отрицательных спиновых плотностей приведет к необычно большой протяженности спектра.

В спектре анион-радикала бифенила (рис. 6-2) смещенная в сторону низкого поля линия должна быть отнесена к протонам в положениях с отрицательной спиновой плотностью π -электронов. Этот факт нельзя установить непосредственно из протяженности спектра. Имеются, однако, заметные спиновые плотности в положениях, где нет протонов. Величина сдвига для низкочастотной линии показывает, что эта линия определяется протонами, для которых сверхтонкое расщепление наименьшее. Из спектра ЭПР радикала в растворе наименьшее расщепление дают четыре эквивалентных протона. Таковыми могут быть протоны в положениях 2, 6, 2', 6' или 3, 5, 3', 5' (рис. 6-2). Исследование методом молекулярных орбиталей показало, что правильно второе предположение [92].

6-3. Учет электронной корреляции в теории молекулярных орбиталей

Экспериментальные данные, приведенные в разд. 6-2, показывают, что на некоторых атомах углерода в сопряженных органических радикалах может быть отрицательная спиновая плотность π -электронов. Для учета такой возможности следует расширить рамки простой теории молекулярных орбиталей, которой мы пользовались до сих пор. Теория МОХ дает только плотность неспаренного электрона в предположении, что все остальные электроны полностью спарены. Однако присутствие неспаренного электрона приводит к некоторому «распариванию» остальных π -электронов по тому же механизму, который обеспечивает изотропное сверхтонкое расщепление в сопряженных радикалах (разд. 6-1). Эффект состоит в том, что пространственное распределение двух электронов на данной орбитали становится различным. В связи с этим при расчете спиновой плотности по уравнению (6-2) надо учитывать *все* π -электроны.

Существует несколько способов учета электронной корреляции в теории молекулярных орбиталей [81]. Один из них состоит в том, что каждому электрону приписывается особая пространственная орбиталь. Рассмотрим хюккелевские молекулярные орбитали для аллильного радикала, как они даны на рис. 5-2 и ниже:

$$\begin{aligned}\psi_3 &= \frac{1}{2} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3, \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 \quad \quad - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_3, \\ \psi_1 &= \frac{1}{2} \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3.\end{aligned}\tag{6-12}$$

Конфигурационную волновую функцию, соответствующую основному состоянию, можно записать в виде

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{3!}} \parallel \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \psi_2(3) \alpha(3) \parallel. \quad (6-13)$$

Уравнение (6-13) представляет собой волновую функцию, записанную в форме определителя (разд. А-3). Для данной волновой функции спиновые плотности даются квадратами коэффициентов ψ_2 уравнения (6-12). Простой вариант теории МОХ не учитывает взаимодействия между π -электронами. В этом случае имеются два электрона на ψ_1 -орбитали и один электрон на ψ_2 -орбитали. Детальные расчеты показывают, что взаимодействие между α -электроном на ψ_1 и α -электроном на ψ_2 меньше, чем с β -электроном на ψ_1 . Это вызвано теми же причинами, которые приводят к одному из правил Гунда для атомов. Другими словами, электроны на различных пространственных орбиталях будут иметь меньшую энергию при параллельных спинах. Таким образом, выражение для Φ_0 можно уточнить, если допустить, что электроны на ψ_1 описываются разными пространственными орбиталями. Это можно сделать, например, примешав к ψ_1 некоторый вклад от ψ_3 [81]:

$$\psi'_1 = \psi_1 + \epsilon \psi_3, \quad (6-14a)$$

$$\psi''_1 = \psi_1 - \epsilon \psi_3. \quad (6-14b)$$

После подстановки хюккелевских функций в уравнение (6-14) получим

$$\psi'_1 = \frac{1}{2} (1 + \epsilon) \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - \epsilon) \varphi_2 + \frac{1}{2} (1 + \epsilon) \varphi_3, \quad (6-15a)$$

$$\psi''_1 = \frac{1}{2} (1 - \epsilon) \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + \epsilon) \varphi_2 + \frac{1}{2} (1 - \epsilon) \varphi_3. \quad (6-15b)$$

Коэффициенты при φ_1 и φ_3 больше в ψ'_1 , чем в ψ''_1 , и поэтому ψ'_1 будет иметь меньшую энергию благодаря большой делокализации электронов. Поскольку ψ_1 -орбиталь со спином α имеет меньшую энергию, ψ'_1 должна содержать электрон со спином α , тогда как электрон на ψ''_1 имеет спин β . Спинные плотности можно рассчитать по уравнению (6-2), суммируя квадраты соответствующих коэффициентов; c_{ki} — коэффициент для i -го атома в выражении для k -й молекулярной орбитали:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= |c'_{11}|^2 + |c_{21}|^2 - |c''_{11}|^2 = \rho_3 \\ &= \frac{1}{4} (1 + 2\epsilon + \epsilon^2) + \frac{1}{2} - \frac{1}{4} (1 - 2\epsilon + \epsilon^2) = \frac{1}{2} + \epsilon, \end{aligned} \quad (6-16a)$$

$$\rho_2 = |c'_{12}|^2 + |c_{22}|^2 - |c''_{12}|^2 = \frac{1}{2} (1 - 2\epsilon + \epsilon^2) - \frac{1}{2} (1 + 2\epsilon + \epsilon^2) = -2\epsilon. \quad (6-16b)$$

Поскольку ϵ положительно, спиновая плотность на центральном атоме углерода должна быть отрицательной (экспериментальное доказательство этого приводится в разд. 8-2в). В одной из задач в конце данной главы предлагается определить ϵ для аллильного радикала.

Обычно ϵ меньше 0,1. Следовательно, можно рассчитывать на хороший результат при использовании теории возмущений. Маклечлан [92] развил этот метод, приняв в качестве невозмущенных функций хюккелевские орбитали. Для сопряженной системы из n атомов углерода такой подход приводит к следующему выражению для спиновой плотности на t -м атоме углерода:

$$\rho_t = c_{mt}^2 + \lambda \sum_{r=1}^n \pi_{rt} c_{mr}^2, \quad (6-17)$$

где c_{mt} — коэффициент для t -го атома в выражении для m -й молекулярной орбитали, содержащей неспаренный электрон; λ — параметр, варьируемый с целью достижения наилучшего соответствия со спектрами (обычно его значение оказывается в пределах 1,0—1,2); π_{rt} — безразмерная взаимная поляризуемость атомов, определяемая выражением

$$\pi_{rt} = -4\beta \sum_j^{\text{связ.}} \sum_k^{\text{разрыхл.}} \frac{(c_{jr} c_{kr}^*) (c_{jt}^* c_{kt})}{W_k - W_j}, \quad (6-18)$$

где c — хюккелевские коэффициенты для атомов r и t в выражении для молекулярных орбиталей j и k ; W_k и W_j — хюккелевские энергии k -го и j -го уровней. Суммирование в уравнении (6-18) не включает несвязывающие уровни, так как их вклад при суммировании взаимно компенсируется.

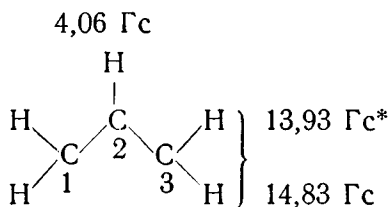
Для примера рассчитаем спиновые плотности в аллильном радикале, исходя из хюккелевских молекулярных орбиталей и энергий, приведенных на рис. 5-2, приняв $\lambda = 1,1$:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= c_{21}^2 + 1,1 (\pi_{11} c_{21}^2 + \pi_{13} c_{23}^2), \\ \rho_2 &= 0 + 1,1 (2\pi_{21} c_{21}^2), \\ \pi_{11} &= -4\beta \frac{(1/2) (1/2) (1/2) (1/2)}{(\alpha - \sqrt{2}\beta) - (\alpha + \sqrt{2}\beta)} = -\frac{1}{8\sqrt{2}} = \pi_{13}, \\ \pi_{21} &= -4\beta \frac{(1/\sqrt{2}) (1/2) (-1/\sqrt{2}) (1/2)}{(\alpha - \sqrt{2}\beta) - (\alpha + \sqrt{2}\beta)} = -\frac{1}{4\sqrt{2}}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \rho_1 &= 0,500 + 0,097 = 0,597, \\ \rho_2 &= 0,000 - 0,194 = -0,194. \end{aligned}$$

Эти результаты можно непосредственно сравнить с экспериментально наблюдаемым сверхтонким расщеплением [19].



Используя подходящие значения Q (разд. 6-4), можно рассчитать, что спиновые плотности равны: $\rho_1 = 0,589$ и $\rho_2 = -0,155$.

Доступность быстродействующих вычислительных машин позволяет в настоящее время использовать более сложные варианты теории молекулярных орбиталей, включающие все валентные электроны и учитывающие электронные корреляции. Примером такого метода является метод INDO (частичный учет дифференциального перекрывания). Этот подход оказался весьма полезным при интерпретации спектров ЭПР обширного ряда радикалов [94].

6-4. Алкильные радикалы. Значения Q

Читатель может заподозрить, что коэффициент Q в уравнении (6-1) изменяется непредсказуемым путем. Однако для нейтральных радикалов, в особенности для алкильных радикалов, изменение Q происходит закономерно. Алкильные радикалы отличаются от сопряженных тем, что неспаренный электрон в них локализуется преимущественно у одного атома углерода. Обозначим его символом α . Соседние атомы в углеводородной цепи будем обозначать последовательно β , γ , δ , ... Константы сверхтонкого расщепления для четырех алкильных радикалов даны в табл. 6-2.

Начиная с метильного радикала, можно заметить небольшое уменьшение сверхтонкого расщепления на α -протонах при замещении атомов водорода на группы CH_3 . Расщепление на β -протонах уменьшается гораздо сильнее при дальнейшем замещении на CH_3 . За исключением метильного радикала, установлению значения Q должна предшествовать оценка спиновой плотности на центральном атоме углерода (т. е. на α -атоме). По-видимому,

* Не совсем обычно, что для двух атомов водорода при одном и том же атоме углерода наблюдаются различные величины сверхтонкого расщепления. Это означает, что для них значения Q также не совпадают. Было предложено объяснение этого эффекта [93].

Таблица 6-2

**Параметры сверхтонкого взаимодействия
для алкильных радикалов [19]**

Радикал	ρ	a_{α}^H , Гс	Q_{α} , Гс	a_{β}^H , Гс	Q_{β} , Гс
$\dot{C}H_3$	1,000	23,04	23,04	—	—
$CH_3\dot{C}H_2$	0,919	22,38	24,35	26,87	29,25
$(CH_3)_2\dot{C}H$	0,844	22,11	26,20	24,68	29,25
$(CH_3)_3\dot{C}$	0,766	—	—	22,72	29,30

для этого пригодно выражение [95, 96]

$$\rho_{\alpha} = (1 - 0,081)^m = 0,919^m, \quad (6-19)$$

где m — число метильных групп, соединенных с α -атомом углерода. Тогда можно сразу определить Q_{α} и Q_{β} . Отметим, что распределение спиновой плотности таково, что Q_{β} оказывается постоянной во всех случаях, указанных в табл. 6-2.

Другой изученный ряд радикалов можно представить в виде $CH_3-\dot{C}H-X$. Расщепления на протонах при различных заместителях X приведены в табл. 6-3. Значения Q_{β} для протонов $\dot{C}-CH_3$ -групп принято равным 29,25 Гс, а спиновые плотности на центральном атоме углерода рассчитаны исходя из расщепления на метильных протонах. Таким образом, значения Q_{α} можно получить из констант сверхтонкого расщепления на протонах $C-H$ -групп. Значения Q_{α} даны в табл. 6-3. В настоящее время

Таблица 6-3

**Изменение Q_{α} в зависимости от заместителя в радикалах
типа $CH_3-\dot{C}H-X$ [97]**

X	a_{α} , Гс	a_{β} , Гс	Q_{α} , Гс
CH_3	21,11	24,68	26,2
H	22,38	26,87	24,4
$COCH_2CH_3$	18,45	22,59	23,9
$COOH$	20,18	24,98	23,7
OH	15,04	22,61	19,5
$O-CH_2CH_3$	13,96	22,28	18,3

причины изменений Q_α остаются неясными. Было высказано предположение, что эти изменения связаны с индуктивным эффектом заместителя, так как значения Q_α хорошо коррелируют с химическими сдвигами протонов в спектрах ЯМР соответствующих диамагнитных соединений [97].

Хотя в целом значения Q_α , как видно из табл. 6-3, могут меняться в довольно широких пределах, для протонов в близких по структуре и свойствам соединениях, в особенности для нейтральных радикалов, они, вероятно, весьма близки. На примере аллильного радикала можно проверить степень переноса значений Q_α с одной молекулы на другие. Для положений 1 и 3, в которых имеется по одному атому водорода, следует принять значение Q_α , равное 24,4 Гс (как в этильном радикале), а для центрального положения 2 с одним протоном — значение 26,2 Гс (изопропильный радикал). Используя среднее из двух расщеплений на протонах CH_2 -групп (13,93 и 14,83 Гс) и приняв $Q_\alpha = 24,4$ Гс, получим $\rho_1 = 0,589$. Взяв $a_2 = 4,06$ Гс и $Q_\alpha = 26,2$ Гс, найдем $\rho_2 = -0,155$. Сумма спиновых плотностей равна 1,023, что довольно близко к ожидаемому значению 1,000. Данные для аллильного и других нейтральных углеводородных радикалов в известной мере подтверждают общую применимость значений Q_α из табл. 6-2. В таких радикалах значение Q_α около 27 Гс, по-видимому, лучше всего согласуется с экспериментальными данными для атомов углерода, соединенных с одним протоном.

6-5. Влияние избыточного заряда на параметр Q

Хотя уравнение (6-1) сравнительно хорошо выполняется, наблюдались и некоторые систематические отклонения. В качестве примера рассмотрим константы сверхтонкого расщепления на протонах, приведенные в табл. 5-5. Спиновые плотности π -электронов для соответствующих положений в катион- и анион-радикалах данного альтернантного углеводорода должны быть одинаковы (разд. 5-5). Тот факт, что расщепление для катион-радикала обычно бывает больше, чем для анион-радикала (особенно при больших константах сверхтонкого расщепления), свидетельствует о зависимости величины Q в уравнении (6-1) от избыточного заряда на атоме углерода (избыточный заряд ϵ_i определяется как $\epsilon_i = 1 - q_i$, где q_i — полная плотность π -электронов на атоме i). Чтобы учесть влияние заряда, было предложено следующее видоизменение уравнения (6-1) [98, 99]:

$$a_i = [Q(0) + K\epsilon_i] \rho_i, \quad (6-20)$$

где $Q(0)$ — параметр в уравнении (6-1) для нейтральных радикалов, а K — константа, зависящая от избыточного заряда. Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими рас-

четами [100, 101] показало применимость уравнения (6-20). Следующие значения констант лучше всего удовлетворяют опытным данным $Q(0) = -27$ Гс и $K = -12$ Гс. Для альтернантных сопряженных углеводородов хорошо выполняется приближение $\epsilon_i = \rho_i$. Это позволяет определить «экспериментальные» спиновые плотности из наблюдаемых сверхтонких расщеплений. В частности, в положении 9 антрацена $a_9 = 6,53$ Гс для катион-радикала и $a_9 = 5,34$ Гс для анион-радикала. Используя соотношение (6-20), учитывая избыточный заряд, получим $\rho_9 = 0,224$ и $0,215$ для катионной и анионной форм соответственно. Хотя поправка на избыточный заряд представляет собой полезное обобщение, следует отметить, что для многих приложений простое соотношение (6-1) является хорошим приближением. Даже в самых крайних случаях поправка на избыточный заряд меняет Q только на $\pm 15\%$ от его значения для нейтральных радикалов.

Были предприняты и другие попытки объяснения общих закономерностей, прослеживаемых в табл. 5-5. Предложено следующее уравнение [102]:

$$\rho_i = Q_1 c_{mi}^2 + Q_2 \sum_j c_{mi} c_{mj}, \quad (6-21)$$

где c — хюккелевские коэффициенты, j обозначает атом, связанный с i -м атомом. Во многих случаях это уравнение дает такую же хорошую поправку к уравнению (6-1), как и уравнение (6-20) [103]. Однако для тропильного радикала и соответствующего ему двухзарядного отрицательного иона оно дает одинаковые константы сверхтонкого расщепления. Наблюдаемые значения для нейтрального радикала и двухзарядного отрицательного иона (3,92 и 3,52 Гс соответственно [104]) хорошо согласуются с уравнением (6-20).

6-6. Сверхтонкое расщепление на метильных протонах. Сверхсопряжение

Из рис. 5-7 видно, что расщепление на некоторых метильных протонах больше, чем на протонах кольца. Следовательно, существуют механизмы, по которым метильные протоны эффективно сопрягаются с π -системой.

Эффективный механизм, который обеспечивает непосредственное взаимодействие метильных атомов водорода с электронами в π -системе, представляет собой *сверхсопряжение*. Хорошо известно, что взаимодействие между двумя фрагментами молекулы больше в тех случаях, когда симметрии их волновых функций близки. $2p_z$ -Орбиталь или π -орбиталь антисимметрична относительно плоскости молекулы, т. е. меняет знак при отражении в плоскости. Атомные орбитали трех атомов водорода

можно скомбинировать таким образом, что они дадут молекулярную орбиталь с тем же типом симметрии, что и π -орбиталь. Эта комбинация следующая:

$$\psi = c_1\varphi_1 - c_2(\varphi_2 + \varphi_3). \quad (6-22)$$

Эта симметрия схематически показана на рис. 6-3. ψ можно рассматривать как псевдо- $2p_z$ -орбиталь и считать ее частью π -системы. Неожиданно большие величины сверхтонкого расщепления на метильных протонах можно приписать непосредственному

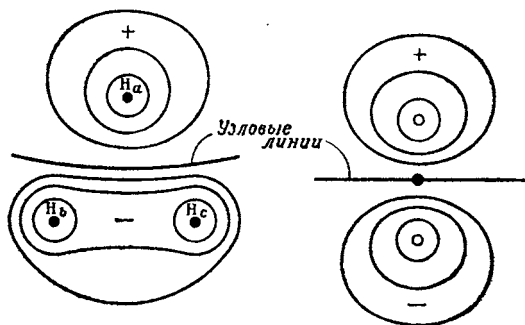


Рис. 6-3. Схематическое изображение трехатомных молекулярных орбиталей водорода той же симметрии, что и π -орбитали в сопряженном радикале [105].

взаимодействию протонов с π -системой. Поскольку метильные протоны образуют часть π -системы, спиновая плотность на протонах должна быть положительной. Напомним, что сверхтонкое расщепление a_i на i -м протоне пропорционально квадрату волновой функции на протоне, т. е. $|\psi(0)|^2$. Следовательно, расщепления на протонах H_a , H_b и H_c (рис. 6-3) все имеют одинаковый знак.

В экспериментах по ЯМР было показано, что знаки химического сдвига протонов фрагмента $\dot{C}-CH_3$ и фрагмента $>\dot{C}-H$ противоположны [106, 107], откуда был сделан вывод, что противоположны и знаки спиновой плотности на протонах в этих двух случаях*.

6-7. Сверхтонкое расщепление на других ядрах

В разд. 6-1 при рассмотрении изотропного сверхтонкого взаимодействия с протонами было достаточно учитывать взаи-

* Хотя взаимодействие по типу сверхсопряжения объясняет наличие расщепления на метильных протонах, этот эффект сам по себе приводит к неправильной последовательности орбитальных энергий для анион-радикала толуола. Правильный порядок энергий устанавливается при учете небольшого индуктивного эффекта [107].

модействие спиновой плотности π -электронов только с σ -электронами одной связи (связи C—H). Однако в случае ядер, участвующих в образовании молекулярного остова сопряженной молекулы, нужно принимать во внимание взаимодействие с несколькими связями. Рассмотрим сначала сверхтонкое расщепление на ^{13}C , но эта же модель будет применима и к другим ядрам (^{14}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{33}S и т. д.) [108]. Эта модель представляет собой по существу обобщение рассмотрения, проведенного в разд. 6-1 для фрагмента C—H. Ранее было показано, что положительная спиновая плотность индуцируется на ядре углерода по тому же механизму, который приводит к отрицательной спиновой плотности на протоне фрагмента C—H. Было обнаружено, что экспериментальные значения констант сверхтонкого расщепления на ^{13}C не подчиняются простой пропорциональной зависимости от спиновой плотности π -электронов на данном атоме углерода. Надо, следовательно, учесть вклады от спиновой плотности π -электронов на соседних атомах углерода. На рис. 6-4 показано несколько типов взаимодействий, которые характеризуются различными параметрами Q . Используются следующие обозначения: верхний индекс относится к атому, на котором наблюдается сверхтонкое расщепление; нижний индекс у Q обозначает атом, участвующий в поляризации спина своей спиновой плотностью π -электронов; два индекса, следующих один за другим, означают поляризуемую связь. Параметр S^C характеризует поляризацию $1s$ -электронов локальной спиновой плотностью π -электронов.

По аналогии с фрагментом C—H следует ожидать, что Q_{CH}^C и Q_{CC}^C будут положительны, тогда как Q_{CC}^C и Q_{CH}^H должны быть отрицательны. Одновременный учет всех этих вкладов приводит к соотношению [108]

$$a_i^C = \left(S^C + \sum_{j=1}^3 Q_{\text{CX}_j}^C \right) \rho_i + \sum_{j=1}^3 Q_{\text{X}_j\text{C}}^C \rho_j, \quad (6-23)$$

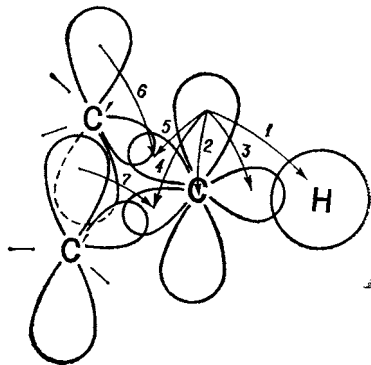


Рис. 6-4. Вклад от поляризации спинов в константы сверхтонкого расщепления на ^{13}C и протоне для фрагмента C_2H .

Цифрами обозначены следующие величины:

$$1-Q_{\text{CH}}^H; 2-S^C; 3-Q_{\text{CH}}^C; 4,5-Q_{\text{CC}}^C; 6,7-Q_{\text{C}'\text{C}}^C.$$

где атомы X_i связаны с i -м атомом углерода. Количественный расчет констант спиновой поляризации в уравнении (6-23) дает следующие результаты [108]:

$$S^C = -12,7 \text{ Гс}, \quad Q_{CH}^C = +19,5 \text{ Гс}, \quad Q_{CC'}^C = +14,4 \text{ Гс},$$

$$Q_{C'C}^C = -13,9 \text{ Гс}.$$

Подставляя эти данные в уравнение (6-23), получим

$$a_i^C = 35,6\rho_i - 13,9 \sum_j \rho_j \quad (6-24a)$$

$$= 30,5\rho_i - 13,9 \sum_j \rho_j, \quad (6-24б)$$

где соотношение (6-24a) применимо к фрагменту CC'_2H , а соотношение (6-24б) — к фрагменту CC'_3 .

Простейший пример системы, обнаруживающей сверхтонкое расщепление на ^{13}C , — это метильный радикал $^{13}CH_3$. Для плоского радикала по уравнению (6-23) найдем $a^C = 45,8$ Гс; экспериментально получается 38,5 Гс [36]. Такое соответствие можно считать удовлетворительным, что подтверждает плоскую структуру CH_3 .

В некоторых случаях удается оценить спиновую плотность на атомах углерода независимым путем из сверхтонкого расщепления на протонах по уравнению (6-1). Такие оценки были сделаны для катион-радикала и анион-радикала антрацена [33]. Спиновые плотности и сверхтонкие расщепления на ^{13}C были рассчитаны при $Q_{CH}^H(0) = -27,0$ Гс с учетом условия нормировки $\sum_i \rho_i = 1$; эти результаты даны в табл. 6-4. Учитывая, что константы сверхтонкого расщепления на ^{13}C вычислены по приближенной теории, такое согласие с экспериментом следует признать очень хорошим. Аналогичные сопоставления для других радикалов показывают, что уравнение (6-23) широко применяется при расчетах сверхтонкого расщепления на ^{13}C в ароматических углеводородах.

В ароматических азотсодержащих гетероциклах ^{14}N заменяет атом углерода. Можно ожидать, что уравнение (6-23) будет применимо и для ^{14}N . По-видимому, это верно, однако эксперимент показывает, что влияние спиновых плотностей π -электронов на соседних атомах мало. Это значит, что мал коэффициент Q_{CN}^N . По некоторым оценкам этот коэффициент изменяется в пределах от -4 до $+4$ Гс [109—113]. В связи с малым влиянием соседних атомов многие исследователи для оценок сверхтонкого расщепления на ^{14}N используют упрощенные урав-

Таблица 6-4

Рассчитанные и экспериментальные константы сверхтонкого расщепления на ^{13}C и спиновые плотности в катион-радикале и анион-радикале антрацена

Положение	Константы сверхтонкого расщепления a_i^{C} , Гс			Спиновая плотность (эксп.) a^{C}
	анион-радикал	катион-радикал	расч.	
9	8,76	8,48	8,42	0,220
11	-4,59	-4,50	-4,90	-0,021
1	3,57	—	3,37	0,107
2	-0,25	$\pm 0,37$	-0,33	0,054

а) Рассчитано по расстояниям между линиями сверхтонкой структуры при $Q_{\text{CH}}^{\text{H}}(0) = -27,0$ Гс.

нения типа (6-1):

$$a_i^{\text{N}} = Q_{\text{N}(\text{C}_2\text{H})}^{\text{N}} p_{\text{N}}, \quad (6-25a)$$

$$a_i^{\text{N}} = Q_{\text{N}(\text{C}_2\text{P})}^{\text{N}} p_{\text{N}}. \quad (6-25б)$$

Первое уравнение применимо к протонированным атомам азота, а второе — к непротонированным; P означает неподеленную пару электронов азота; $Q_{\text{N}(\text{C}_2\text{H})}^{\text{N}}$ варьирует в интервале 27—30 Гс, $Q_{\text{N}(\text{C}_2\text{P})}^{\text{N}}$ — в интервале 23—26 Гс. Основной вклад в сверхтонкое расщепление на азоте определяется спиновой плотностью на самом атоме азота. Знак сверхтонкого расщепления должен быть положительным, что и подтверждается экспериментально [114].

Расщепление на ^{17}C было обнаружено в обогащенных этим изотопом образцах некоторых семихинонных и кетильных радикалов. Для этого случая также, по-видимому, справедливо уравнение типа (6-23). Для анион- и катион-радикалов n -бензосемихинона Q , вероятно, принимает следующие значения: $Q_{\text{OC}}^{\text{O}*} = -44,5$ Гс, $Q_{\text{CO}}^{\text{O}} = -14,3$ Гс [115, 116]. Однако относительно этих оценок имеются разногласия [117].

Поскольку фтор замещает водород в ароматических молекулах, можно было бы ожидать, что для сверхтонкого расщепления на ^{19}F будет справедливо уравнение типа (6-1). Следовательно, при положительном p_{C} значение a^{F} должно быть отрицательно. Однако было убедительно показано, что в соединениях

* Член S^{O} включен в Q_{OC}^{O} .

такого типа сверхтонкое расщепление на фторе положительно [118]. Несвязывающие p -электроны фтора, по-видимому, участвуют в образовании частичной двойной связи с сопряженной системой. Это значит, что часть электронной плотности p -орбиталей фтора делокализована по π -электронной системе молекулы. Перенос электрона приводит к результирующей положительной спиновой плотности на атоме фтора. Таким образом, фтор следует рассматривать скорее как аналог ^{13}C , чем ^1H . Для расчета расщепления на ^{19}F применимо уравнение типа (6-23). Предполагается, что преобладает локальный вклад в a^{F} (т. е. вклад спиновой плотности π -электронов на F). Это в свою очередь приводит к положительному сверхтонкому расщеплению на фторе.

Для многих серосодержащих систем типа тиантрена наблюдали сверхтонкое расщепление на ^{33}S . Для этого случая также можно использовать уравнение типа (6-1):

$$a^{\text{S}} = Q_{\text{S}(\text{C}_2\text{P})}^{\text{S}} \rho_{\text{S}}, \quad (6-26)$$

в котором $Q_{\text{S}(\text{C}_2\text{P})}^{\text{S}} \approx 33$ Гс [119].

Некоторые аспекты, затронутые в данной главе, детально рассматриваются в работах [121, 122].

Задачи

6-1. Часто утверждают, что Q определяет общую протяженность спектра. Для радикала бензола протяженность спектра составляет около 22,5 Гс, для CN_3 — около 69 Гс, для перинафтилена (см. формулу в задаче 5-8) — около 43 Гс. Объясните эти различия в протяженностях спектров.

6-2. Расщепление на протоне при центральном атоме углерода в аллильном радикале равно 4,06 Гс, на концевых протонах составляет 13,93 и 14,83 Гс. Приняв среднее значение для расщепления на протонах метиленовых групп, рассчитайте e в уравнении (6-16) из отношения констант сверхтонкого расщепления.

6-3. На рис. 6-5 показан спектр ЯМР этилбензола при 56,4 МГц и при различных концентрациях соответствующего анион-радикала. Покажите на основании химических сдвигов (рис. 6-5, б), что константы сверхтонкого расщепления на протонах метиленовой группы и на *пара*-протонах равны +0,80 и -0,87 Гс соответственно. В этой системе имеет место быстрый электронный обмен, так что протоны всех молекул этилбензола взаимодействуют с неспаренным электроном. Сдвиги пропорциональны доле восстановленной формы.

6-4. Сверхтонкие расщепления для отрицательного иона 1,3-бутадиена равны -7,62 и -2,79 Гс.

(а) Каково среднее значение Q ?

(б) Можете ли вы объяснить, почему Q так мало (обычно Q равно от -25 до -30 Гс)?

(в) Рассчитайте спиновые плотности исходя из найденного среднего значения Q . Затем используйте уравнение (6-20) для повторной оценки спиновых плотностей (возьмите $Q(0) = -27$ Гс и $K = -12$ Гс, считая $|e_i| = \rho_i$).

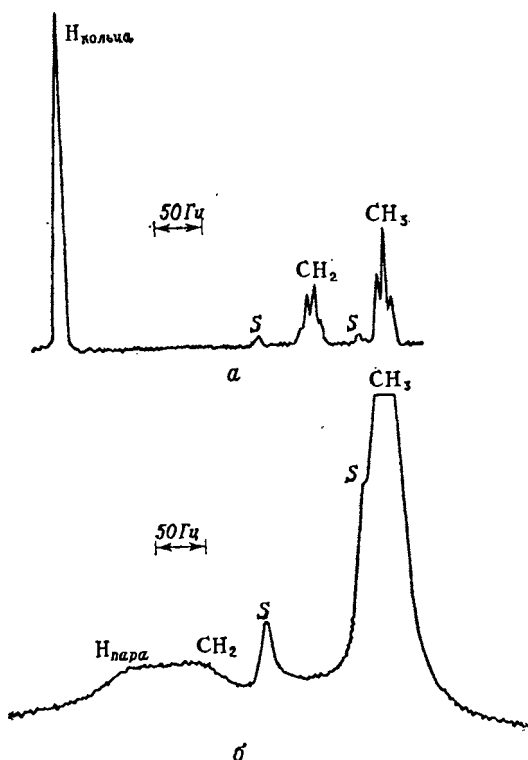


Рис. 6-5. Спектры протонного магнитного резонанса (56,4 МГц) этилбензола в дейтерированном тетрагидрофуране при -75°C и следующих концентрациях [71]:

a — 1,93 М этилбензола; *б* — 1,93 М этилбензола плюс $4,5 \cdot 10^{-2}$ М анион-радикала этилбензола. Линии, обозначенные буквой *S*, обусловлены примесями.

6-5. Рассчитайте «экспериментальные» спиновые плотности для катион- и анион-радикалов пентацена. Константы сверхтонкого расщепления даны в табл. 5-5 (возьмите $Q(0) = -27$ Гс и $K = -12$ Гс, считая $|\epsilon_i| = \rho_i$). Сопоставьте результаты с хюккелевскими плотностями неспаренного электрона: $\rho_1 = 0,0353$, $\rho_2 = 0,0250$, $\rho_5 = 0,1060$ и $\rho_6 = 0,1412$.

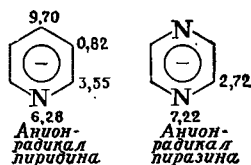
6-6. Для перинафенильного радикала измерены константы сверхтонкого расщепления (в гауссах) на протонах и ^{13}C [120] (см. задачу 5-8): $a_1^{\text{H}} = -6,270$; $a_2^{\text{H}} = +1,833$; $a_1^{\text{C}} = +9,79$; $a_2^{\text{C}} = -7,92$; $a_{10}^{\text{C}} = -7,92$; $a_{13}^{\text{C}} = +3,32$.

(а) Приняв $Q_{\text{CH}}^{\text{H}} = -27$ Гс, рассчитайте ρ_1 и ρ_2 .

(б) Теоретические расчеты дают $\rho_{10} = -0,054$ и $\rho_{13} = +0,044$.

(в) Используйте данное выше распределение спиновой плотности для расчета констант сверхтонкого расщепления на ^{13}C (напомним, что в положениях 10 и 13 с центральным атомом углерода связаны три атома углерода, а в положениях 1 и 2 — два атома углерода и один протон). Насколько согласуются эти данные с экспериментальными константами сверхтонкого расщепления на ^{13}C ?

6-7. Ниже приведены константы сверхтонкого расщепления для аннион-радикалов пиридина и пиразина [113].



(а) Приняв $Q_{\text{CH}}^{\text{H}} = -27$ Гс, рассчитайте все спиновые плотности π -электронов в каждом радикале.

(б) Согласуйте сверхтонкое расщепление на азоте со спиновыми плотностями, рассчитанными по уравнению типа (6-23): $a^{\text{N}} = Q_{(\text{C}_2\text{P})}^{\text{N}} \rho_{\text{N}} = Q_{\text{C}'\text{N}}^{\text{N}} \sum_j \rho_j$,

где атомы j связаны с атомом азота.

АНИЗОТРОПНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ СО СПИНОМ $S=1/2$

7-1. Введение

В предшествующих шести главах были рассмотрены спектры ЭПР систем со спином $S = 1/2$ в разбавленных растворах низкой вязкости. Для таких систем g -фактор и константу сверхтонкого взаимодействия A_0 можно считать скалярными постоянными.

Для твердых тел даже качественное рассмотрение спектра ЭПР существенно зависит от ориентации кристаллического образца в магнитном поле. Ниже перечислены некоторые важные классы систем, проявляющих такого рода анизотропию.

1. *Ориентированные свободные радикалы в твердых телах.* Такие радикалы чаще всего получаются при облучении. Этот случай подробно обсуждается в гл. 8.

2. *Ионы переходных металлов в монокристаллах.* В большинстве случаев $S > 1/2$, благодаря чему в спектрах ЭПР возникают дополнительные осложнения, которые детально описаны в гл. 11 и 12.

3. *Парамагнитные точечные дефекты в монокристаллах.* Сюда относятся электроны и дырки, локализованные в ловушках. Несколько примеров приведено в разд. 8-5.

7-2. Простой пример анизотропии g -фактора

Прежде чем обсуждать анизотропию g -фактора в общем случае, полезно рассмотреть одну из простейших изотропных систем: кубический кристалл с октаэдрической симметрией окружения любого нормального узла в кристаллической решетке. Для такого кристалла g -фактор представляет собой действительно скалярную *постоянную*. Гамильтониан имеет вид

$$\widehat{\mathcal{H}} = g\beta (H_x \widehat{S}_x + H_y \widehat{S}_y + H_z \widehat{S}_z). \quad (7-1)$$

Симметрию можно понизить от октаэдрической до тетрагональной, если приложить внешнее напряжение по одному из направлений [100]*. Другой способ состоит во введении дефекта вдоль

* Индексы Миллера в круглых скобках относятся к плоскостям, например (001); в квадратных скобках — к направлениям, например [011]; в угловых скобках — к осям, например $\langle 111 \rangle$.

одной из осей кристалла. Центр V_1 в MgO (структура типа каменной соли) — пример такого дефектного центра* [123, 124, 126]. Если атом кислорода по соседству с вакансией иона магния потеряет один электрон, то получившийся ион O^- будет немного смещаться в сторону от вакансии. Геометрия такого дефектного центра показана на рис. 7-1. В результате искажения симметрии остается ось симметрии четвертого порядка. Обычно принято обозначать эту единственную ось как направление Z , а с помощью индексов Миллера — как ось $\langle 001 \rangle$.

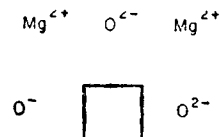


Рис. 7-1. Модель V_1 -центра в MgO .

Если $\mathbf{H}$ параллельно оси $\langle 001 \rangle$ и частота $\nu = 9,0650$ ГГц, то резонансная линия наблюдается при 3233,1 Гс. Если вращать кристалл таким образом, что $\mathbf{H}$ остается в плоскости YZ , или (100) , то линия будет смещаться от 3233,1 к 3177,1 Гс по мере изменения направления поля от $[001]$ к $[010]$. На рис. 7-2 показано изменение положения линии при вращении кристалла. Таким образом,

$$g_{\parallel} = \frac{h\nu}{\beta H_{\parallel}} = \frac{6,6262 \cdot 10^{-27} \cdot 9,0650 \cdot 10^9}{9,2741 \cdot 10^{-21} \cdot 3233,1} = 2,0033, \quad (7-2a)$$

$$g_{\perp} = \frac{h\nu}{\beta H_{\perp}} = 2,0386. \quad (7-26)$$

Здесь $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ являются g -факторами, соответствующими ориентациям $H_{\parallel}$ и $H_{\perp}$ магнитного поля параллельно и перпендикулярно оси симметрии.

Поскольку эти дефекты находятся в кубическом кристалле, направления $[001]$, $[010]$ и $[100]$ все эквивалентны. Следовательно, вероятность того, что оси симметрии дефекта (O^- —катионная вакансия) будут направлены вдоль одного из этих направлений, одинакова. Дефект, ориентированный вдоль каждого из направлений, дает линию ЭПР. Ее положение зависит от ориентации поля относительно кристаллической оси. Таким образом, если $\mathbf{H} \parallel [001]$, то линии спектров от дефектов с осями $\langle 100 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$ совпадают по своим g -факторам, как показано на

* При использовании термина « V_1 -центр» иногда возникает путаница. По Зейтцу [125], оптическая полоса типа V_1 в щелочных галогенидах соответствует положительной дырке по соседству с катионной вакансией. Эта модель описывает дефекты, встречающиеся в окислах щелочноземельных металлов (рис. 7-1). Ориентационные свойства спектра ЭПР для MgO показаны на рис. 7-2. V_1 -Центром называют также дефект, который коррелирует с оптической полосой V_1 в KCl . Этот дефект представляет собой ион Cl_4^{3-} (H -центр) с осью типа $\langle 110 \rangle$ и ионом Na^+ по соседству с одной из внутренних пар атомов хлора [127].

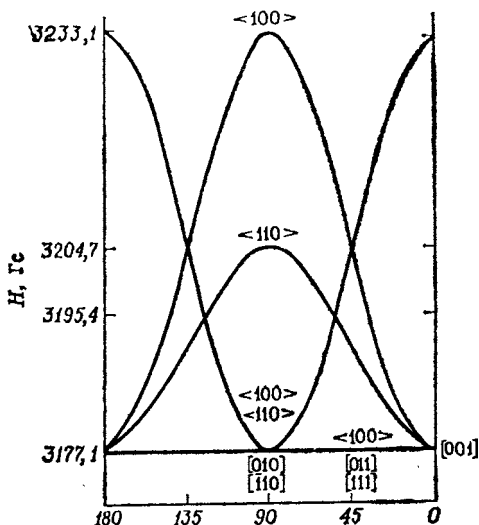


Рис. 7-2. Угловая зависимость спектра ЭПР центра V_1 в MgO .

Слева указаны резонансные значения поля, соответствующие экстремумам или положениям, при которых поля совпадают. Для каждой линии указаны оси вращения. Внизу приведены направления магнитного поля, соответствующие экстремумам или совпадению линий. Если даны два направления, то верхнее из них соответствует вращению вокруг оси 1 , а нижнее — вокруг оси (110) .

рис. 7-2; наблюдается также совпадение для случаев $\mathbf{H} \parallel [011]$ и $\mathbf{H} \perp [111]$.

Форма кривой на рис. 7-2 хорошо описывается эффективным g -фактором ($g_{\text{эфф}}$) из уравнения

$$g_{\text{эфф}}^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \quad (7-3)$$

где θ — угол между $\mathbf{H}$ и осью симметрии дефекта. Позже будет показано, что уравнение (7-3) представляет собой частный случай более общего выражения (7-16б). Уравнение (7-3) применимо ко всем системам со спином $S=1/2$ и осью симметрии порядка 3 или больше. Для таких систем с аксиальной симметрией (в отсутствие СТВ) спин-гамильтониан равен

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \left[g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + g_{\parallel} H_z \hat{S}_z \right]. \quad (7-4)$$

Этот гамильтониан подробно рассмотрен в гл. 11.

Анизотропия g -фактора возникает вследствие взаимодействия спинового момента электрона с небольшим полем, индуцированным изменением орбитального момента. Однако мы не будем в явном виде рассматривать орбитальный момент, так как его можно учесть введением анизотропии g -фактора. Подробно этот подход обсуждается в разд. 11-6.

7-3. Системы с орторомбической или более низкой симметрией

Рассмотрим теперь системы с орторомбической симметрией. Этот тип симметрии не обязательно наблюдается в орторомбических кристаллах. Дефектный центр, показанный на рис. 7-3, встречается в щелочных галогенидах со структурой типа каменной соли (разд. 8-5б). За ось Z удобно принять направление $O-O$ в ионе O_2^- (эта ось совпадает с осью $\langle 110 \rangle$ в кубических кристаллах). Ось, перпендикулярную оси Z и лежащую в плоскости (001) , будем называть осью X . Ось Y в правой системе координат дефекта будет направлена от плоскости (001) . Оси X и Y неэквивалентны, и, следовательно, дефект не обладает аксиальной симметрией. Спин-гамильтониан (в отсутствие СТВ) имеет вид

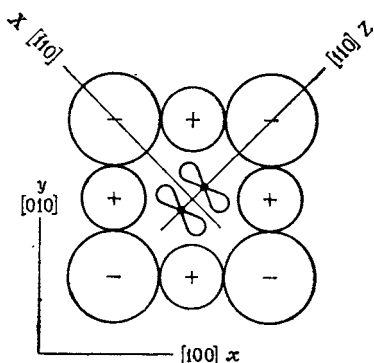


Рис. 7-3. Ориентация иона O_2^- в кристаллической решетке щелочного галогенида со структурой каменной соли.

ются через g_{xx} , g_{yy} или g_{zz} . Эффективное значение g -фактора для произвольной ориентации дается выражением

$$g_{\text{эф}}^2 = g_{xx}^2 \cos^2 \theta_{HX} + g_{yy}^2 \cos^2 \theta_{HY} + g_{zz}^2 \cos^2 \theta_{HZ} \quad (7-6a)$$

$$= g_{xx}^2 l_x^2 + g_{yy}^2 l_y^2 + g_{zz}^2 l_z^2, \quad (7-6б)$$

где θ_{HX} , θ_{HY} и θ_{HZ} — углы между направлением поля $\mathbf{H}$ и осями X , Y и Z . Косинусы этих углов удобно обозначить символами l_x , l_y и l_z , как это сделано в уравнении (7-6б). Они называются «направляющими косинусами» **. Отметим, что уравнение (7-6б) эквивалентно произведению $\mathbf{l} \cdot \mathbf{g}^2 \cdot \mathbf{l}$, где $\mathbf{l}$ — вектор с компонен-

* Смысл двойных индексов поясняется в разд. 7-4 и А-6.

** Три направляющих косинуса связаны тригонометрическим соотношением $l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 = 1$, так что для обозначения направления достаточно двух параметров, например, в полярных сферических координатах. Предпочитают, однако, более симметричные выражения, включающие направляющие косинусы.

тами l_x , l_y и l_z , а ${}^d\mathbf{g}^2$ — диагональный тензор с главными значениями g_{xx}^2 , g_{yy}^2 и g_{zz}^2 (разд. А-4—А-6, в которых обсуждаются матрицы, векторы и тензоры). Таким образом,

$$g_{\text{эф}}^2 = [l_x \ l_y \ l_z] \begin{bmatrix} g_{xx}^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy}^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix}. \quad (7-7)$$

Можно заподозрить, что простой вид уравнения (7-6) или тензора (7-7) является следствием того, что нам заранее известны главные оси дефекта и заранее путем непосредственного измерения определены компоненты g -фактора при $\mathbf{H}$, параллельном главной оси. В действительности это так и есть. В более общем случае, когда измерения g -фактора проводятся при неизвестных главных осях, недиагональные элементы g -тензора не равны нулю*. Было бы вполне логично определить положения линий в зависимости от угла поворота вокруг оси типа $\langle 100 \rangle$ кубического кристалла. Метод установления компонентов диагонального $\mathbf{g}^2$ -тензора из подобных измерений обсуждается в следующем разделе.

7-4. Экспериментальное определение g -тензора в ориентированных твердых телах

Чтобы отразить тот факт, что g -фактор в общем случае представляет собой тензор, уравнение (7-5) можно переписать в виде

$$\widehat{\mathcal{H}} = \beta \widehat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H}. \quad (7-8)$$

Если g -фактор измеряется в произвольной системе ортогональных и фиксированных относительно кристалла осей x , y , z , то

$$\widehat{\mathcal{H}} = \beta \begin{bmatrix} \widehat{S}_x & \widehat{S}_y & \widehat{S}_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix}. \quad (7-9)$$

Смысл двойных индексов следующий: компоненту g_{yx} можно рассматривать как вклад в g вдоль оси y , когда магнитное поле приложено вдоль оси x . Из уравнения (7-3) видно, что такой вклад действительно должен иметь место. Поскольку ось x не ортогональна осям X и Z парамагнитного центра, поле H_x имеет

* Строго говоря, тензором является не $\mathbf{g}$, а $\mathbf{g}^2$. Однако, учитывая те операции, которые приходится выполнять с $\mathbf{g}$, его удобно называть «тензором». Эти тонкости рассмотрены в монографии [128].

компоненты вдоль направлений X и Z . Следовательно, вдоль направлений X и Z должны появиться компоненты намагнитченности*. Таким образом, даже для данной особой ориентации появится дополнительная компонента g_{yx} . Однако, поскольку главной осью является z ($\equiv Y$), компоненты g_{xz} , g_{zx} , g_{yz} и g_{zy} в этом случае равны нулю.

Произведение $\mathbf{g} \cdot \mathbf{H}$ можно рассматривать как трансформацию действительного поля $\mathbf{H}$ в эффективное поле $\mathbf{H}_{\text{эфф}} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} = \mathbf{g}_{\text{эфф}} \cdot \mathbf{H}$. Спиновый момент квантуется вдоль $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ таким образом, что возникают следующие два электронных энергетических уровня:

$$W_1 = +\frac{1}{2}\beta g_{\text{эфф}} H$$

и

$$W_2 = -\frac{1}{2}\beta g_{\text{эфф}} H. \quad (7-10)$$

Расстояние между уровнями равно

$$\Delta W = \beta g_{\text{эфф}} H, \quad (7-11)$$

где $g_{\text{эфф}}$ для произвольной ориентации поля остается неизвестным до тех пор, пока не установлен тензор $\mathbf{g}$. Поскольку энергия — величина скалярная, величина, умножаемая на β в уравнении (7-11), также должна быть скалярной. Величина $\mathbf{g} \cdot \mathbf{H}$ представляет собой вектор. Квадрат векторной величины равен скалярному произведению вектора самого на себя (разд. А-4). Таким образом [129],

$$(\Delta W)^2 = \beta^2 g_{\text{эфф}}^2 H^2 = \beta^2 (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g}) \cdot (\mathbf{g} \cdot \mathbf{H}) \quad (7-12)$$

$$= \beta^2 \mathbf{H} \cdot \mathbf{g}^2 \cdot \mathbf{H}, \quad (7-13)$$

где $\mathbf{g}^2$ — матричное произведение $\mathbf{g}$ на транспонированную матрицу (разд. А-6)**; $\mathbf{H}$ слева произведения (7-13) выражается через свои компоненты так:

$$\mathbf{H} [I_x \quad I_y \quad I_z],$$

* Рассмотрим следующую грубую аналогию: представим себе маленький кубик с хорошо отполированными гранями в центре декартовой системы координат, оси которой направлены перпендикулярно граням кубика. Если на кубик падает пучок лучей по направлению вдоль одной из осей, то он будет отражаться только вдоль этой оси. Для произвольной же ориентации кубика отраженный луч будет иметь компоненты вдоль каждой из трех осей координат.

** По определению, тензор $\mathbf{g}^2$ всегда должен быть симметричным, т. е. $(g^2)_{xy} = (g^2)_{yx}$. Для парамагнитных систем моноклинной или триклинной симметрии $\mathbf{g}$ -тензоры в принципе могут быть и асимметричными. Однако для систем с $S = \frac{1}{2}$ из измерения резонансных значений поля эту асимметрию установить нельзя. При $S \geq 1$ и при наличии расщепления уровней в нулевом поле (разд. 10-2, 10-3 и 11-6) можно определить компоненты асимметричного тензора [130].

а Н справа обозначается так:

$$\mathbf{H} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix}.$$

Отсюда

$$g_{\text{эфф}}^2 H^2 = \begin{bmatrix} l_x & l_y & l_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{yx} & g_{zx} \\ g_{xy} & g_{yy} & g_{zy} \\ g_{xz} & g_{yz} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \quad (7-14)$$

или

$$g_{\text{эфф}}^2 = \begin{bmatrix} l_x & l_y & l_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{xy} & (g^2)_{xz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix}. \quad (7-15)$$

Элементы тензора в уравнении (7-15) представляют собой компоненты тензора g^2 . В дальнейшем их незначеи выписывать в явном виде. Элементы $(g^2)_{ij}$ экспериментально определяются путем последовательного вращения кристалла или магнитного поля в плоскостях xz , yz и xy . Если θ — угол между **Н** и осью z , то для плоскости xz имеем: $l_z = \cos \theta$, $l_y = 0$ и $l_x = \sin \theta$. Тогда

$$g_{\text{эфф}}^2 = \begin{bmatrix} \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{xy} & (g^2)_{xz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{bmatrix} \quad (7-16a)$$

и

$$g_{\text{эфф}}^2 = (g^2)_{xx} \sin^2 \theta + 2 (g^2)_{xz} \sin \theta \cos \theta + (g^2)_{zz} \cos^2 \theta. \quad (7-16b)$$

Точно так же при вращении в плоскости yz получим

$$\begin{bmatrix} l_x & l_y & l_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (7-17)$$

и

$$g_{\text{эфф}}^2 = (g^2)_{yy} \sin^2 \theta + 2 (g^2)_{yz} \sin \theta \cos \theta + (g^2)_{zz} \cos^2 \theta. \quad (7-18)$$

Аналогично при вращении в плоскости xy

$$g_{\text{эфф}}^2 = (g^2)_{xx} \cos^2 \theta + 2 (g^2)_{xy} \sin \theta \cos \theta + (g^2)_{yy} \sin^2 \theta. \quad (7-19)$$

Очевидно, для каждой плоскости необходимы только три измерения. В случае плоскости xz нужно провести измерения при

$\theta=0$ и 90° , что дает значения $(g^2)_{xx}$ и $(g^2)_{zz}$ соответственно. Величина $(g^2)_{xx}$ точнее всего определяется при $\theta=45$ и 135° .

Продолжая определение шести независимых компонент тензора g^2 , необходимо привести его к диагональному виду. Эта задача решается путем нахождения такой матрицы $\mathcal{L}$, что

$$\underbrace{\begin{bmatrix} l_{xx} & l_{xy} & l_{xz} \\ l_{yx} & l_{yy} & l_{yz} \\ l_{zx} & l_{zy} & l_{zz} \end{bmatrix}}_{\mathcal{L}} \underbrace{\begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{xy} & (g^2)_{xz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{bmatrix}}_{g^2} \underbrace{\begin{bmatrix} l_{xx} & l_{yx} & l_{zx} \\ l_{xy} & l_{yy} & l_{zy} \\ l_{xz} & l_{yz} & l_{zz} \end{bmatrix}}_{\mathcal{L}^+} =$$

$$= \underbrace{\begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & (g^2)_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & (g^2)_{zz} \end{bmatrix}}_{dg^2}. \quad (7-20)$$

Компоненты l снова представляют собой направляющие косинусы, связывающие молекулярные оси XYZ парамагнитного дефекта с лабораторной системой координат xyz *. $\mathcal{L}^+$ — транспонированная матрица $\mathcal{L}$; $\mathcal{L}$ унитарна, так что $\mathcal{L}^+ = \mathcal{L}^{-1}$. Метод нахождения матрицы $\mathcal{L}$, диагонализующей g^2 , дан в разд. А-5д. После нахождения одного из главных значений g^2 для определения главных компонент g берут квадратный корень из каждого диагонального элемента **. В задаче 7-6 читателю

* Строго говоря, X , Y и Z — главные оси g -тензора. Если у молекулы есть оси симметрии, то они должны совпадать с осями X , Y или Z . При наличии плоскостей симметрии последние должны быть перпендикулярны осям X , Y или Z . Для молекул с низкой симметрией оси могут быть направлены произвольно, но должны быть взаимно ортогональны. Главные направления, а следовательно, и матрицы $\mathcal{L}$ для g и g^2 одинаковы. Одно из главных направлений соответствует максимальному значению $g_{\text{эфф}}$, а другое — минимальному.

** Поскольку тензор 3×3 имеет шесть квадратных корней, возникает неопределенность знака. Если тензор g получается в виде небольших отклонений от g -фактора свободного электрона (2,0023), то из химических соображений можно считать все корни положительными. Принято считать g -фактор свободного электрона положительным; в действительности гиромагнитное отношение электрона отрицательно. Это учитывается при записи спин-гамильтониана $\hat{\mathcal{H}} = +g\beta\hat{S} \cdot \mathbf{H}$, тогда как для ядер пишут $\hat{\mathcal{H}} = -g_N\beta_N\hat{I} \cdot \mathbf{H}$, так как g_N принимает истинный знак гиромагнитного отношения соответствующего ядра; оно может быть положительным или отрицательным. Для ионов переходных металлов, когда g сильно отличается от значения g -фактора свободного электрона, правильное значение квадратного корня следует выбирать после рассмотрения волновой функции. Если можно снять спектр ЭПР с циркулярно-поляризованным СВЧ-излучением, то знак произведения $g_{xx}g_{yy}g_{zz}$ определяется непосредственно из эксперимента.

предоставляется возможность установить главные значения g -тензора. Такой расчет будет проведен подробно при решении аналогичной задачи определения главных значений и направляющих косинусов тензора СТВ (разд. 7-7).

7-5. Анизотропия сверхтонкого взаимодействия

Во многих ориентированных системах наряду с анизотропией g -фактора встречается и анизотропия сверхтонкого расщепления. Анизотропия сверхтонкого расщепления бывает столь велика, что форма спектра качественно резко меняется при повороте монокристалла на сравнительно небольшие углы.

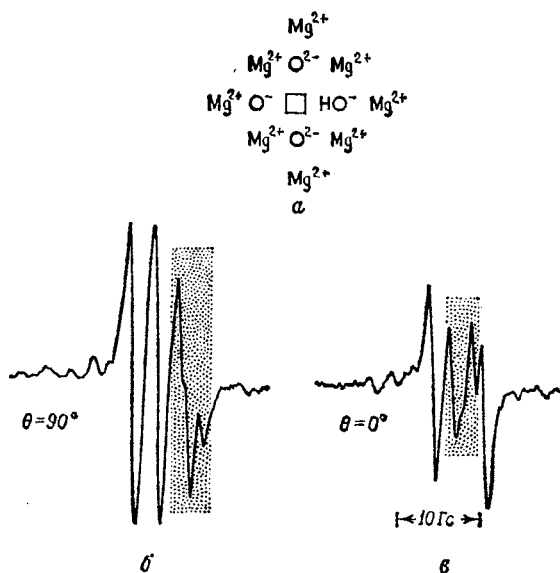


Рис. 7-4. Спектры ЭПР центра V_{OH} в MgO .

В этих спектрах наблюдается почти исключительно анизотропное сверхтонкое расщепление. Затемнены линии, которые происходят от связанных между собой дефектов. *a* — структура дефекта; *b* — компоненты, для которых H перпендикулярно тетрагональной оси симметрии; *в* — компоненты, для которых H параллельно оси симметрии.

Простой пример сильно анизотропного СТВ дает центр V_{OH} , показанный на рис. 7-4. Этот центр в MgO представляет собой линейный дефект $O-\square-OH$, в котором катионная вакансия ($\square$) разделяет парамагнитный ион O^- и атом водорода примесного иона OH^- . Расстояние $O-H$ составляет около 0,32 нм. В дан-

ном случае при повороте кристалла в плоскости (100) ориентационная зависимость СТВ дается выражением

$$A(\theta) = A_0 + B(3 \cos^2 \theta - 1), \quad (7-21a)$$

где θ — угол между осью симметрии дефекта и направлением поля.

Конкретно,

$$A(\theta) = [0,0440 + 2,375(3 \cos^2 \theta - 1)] \text{ МГц.} \quad (7-21б)$$

Расстояние между линиями дублета (рис. 7-4) меняется от 1,72 Гс при $\theta = 0^\circ$ до $-0,83$ Гс при $\theta = 90^\circ$ и проходит через нуль при $\cos^2 \theta = \frac{1}{3} (1 - 0,02/0,85)$. В этой системе СТВ почти полностью анизотропно. В большинстве случаев изотропный вклад A_0 того же порядка, что и B . Тогда уравнение (7-21a) уже нельзя применять и нужны более сложные выражения (разд. 7-6 и 7-7).

Сверхтонкие взаимодействия в ориентированных твердых телах принято выражать в мегагерцах. Причина этого состоит в том, что единицы частоты (умноженные на $\hbar$) представляют собой истинные энергетические единицы, тогда как соотношение между гауссами и энергетическими единицами зависит от $g_{\text{эфф}}$ для рассматриваемого направления. Иногда СТВ выражают также в обратных сантиметрах (см. табл. II, в которой даны соотношения между этими единицами).

7-6. Происхождение анизотропного сверхтонкого взаимодействия

В гл. 3 обсуждалось происхождение изотропного СТВ. Взаимодействие между электронным и ядерным магнитными диполями как источник наблюдаемого расщепления линий не учитывалось, так как в жидкостях низкой вязкости это взаимодействие усредняется до нуля. Однако в жестких системах именно это диполь-дипольное взаимодействие приводит к появлению анизотропных компонент СТВ. Классическое выражение для энергии диполь-дипольного взаимодействия между фиксированными электроном и ядром, удаленным от него на расстояние r , таково [131]:

$$W_{\text{диполь}} = \frac{\mu_e \cdot \mu_N}{r^3} - \frac{3(\mu_e \cdot r)(\mu_N \cdot r)}{r^5}, \quad (7-22)$$

где $\mathbf{r}$ — вектор, соединяющий электрон и ядро (рис. 3-3); μ_e и μ_N — магнитные моменты электрона и ядра. В случае квантовомеханической системы магнитные моменты следует заменить

соответствующими операторами. Гамильтониан принимает вид [уравнения (3-6)]

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{диполь}} = -g\beta g_N \beta_N \left[\frac{\widehat{\mathbf{S}} \cdot \widehat{\mathbf{I}}}{r^3} - \frac{3(\widehat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{r})(\widehat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right]. \quad (7-23)$$

Если расписать векторы в этом выражении, то станет ясно, что $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{диполь}}$ включает взаимодействие тензоров:

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{H}}_{\text{диполь}} = & -g\beta g_N \beta_N \left[\left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle \widehat{S}_x \widehat{I}_x + \left\langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\rangle \widehat{S}_y \widehat{I}_y + \right. \\ & + \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \widehat{S}_z \widehat{I}_z - \left\langle \frac{3xy}{r^5} \right\rangle (\widehat{S}_x \widehat{I}_y + \widehat{S}_y \widehat{I}_x) - \\ & - \left\langle \frac{3xz}{r^5} \right\rangle (\widehat{S}_x \widehat{I}_z + \widehat{S}_z \widehat{I}_x) - \left\langle \frac{3yz}{r^5} \right\rangle (\widehat{S}_y \widehat{I}_z + \widehat{S}_z \widehat{I}_y) = \\ & = \underbrace{[\widehat{S}_x, \widehat{S}_y, \widehat{S}_z]}_{\widehat{\mathbf{S}}} \cdot (-g\beta g_N \beta_N). \end{aligned} \quad (7-24a)$$

$$\begin{aligned} & \underbrace{\begin{bmatrix} \left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle & -\left\langle \frac{3xy}{r^5} \right\rangle & -\left\langle \frac{3xz}{r^5} \right\rangle \\ -\left\langle \frac{3xy}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\rangle & -\left\langle \frac{3yz}{r^5} \right\rangle \\ -\left\langle \frac{3xz}{r^5} \right\rangle & -\left\langle \frac{3yz}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \end{bmatrix}}_{\mathbf{T}} \underbrace{\begin{bmatrix} \widehat{I}_x \\ \widehat{I}_y \\ \widehat{I}_z \end{bmatrix}}_{\widehat{\mathbf{I}}} = \\ & = h \widehat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{T} \cdot \widehat{\mathbf{I}}. \end{aligned} \quad (7-24b)$$

Угловые скобки означают усреднение по всей электронной волновой функции, так как положение электрона в пространстве в действительности не фиксировано.

В полный гамильтониан входят еще члены, выражающие изотропное сверхтонкое взаимодействие $(hA_0 \widehat{\mathbf{S}} \cdot \widehat{\mathbf{I}})$, электронный зеемановский член $(\beta \widehat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H})$ и ядерный зеемановский член $(-g_N \beta_N \mathbf{H} \cdot \widehat{\mathbf{I}})$; таким образом*,

$$\widehat{\mathcal{H}} = \beta \widehat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + h \widehat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \widehat{\mathbf{I}} - g_N \beta_N \mathbf{H} \cdot \widehat{\mathbf{I}}. \quad (7-25a)$$

* При $I \geq 1$ или $S \geq 1$ появляются и другие дополнительные члены. В первом случае надо учитывать взаимодействие с квадрупольным моментом ядра с градиентом электрического поля (задача В-3), а во втором случае даже в отсутствие внешнего поля энергетические уровни могут расщепляться. Такое расщепление рассматривается в гл. 10.

Здесь

$$\mathbf{A} = A_0 \mathbf{I} + \mathbf{T}, \quad (7-256)$$

где A_0 — константа изотропного СТВ, а $\mathbf{I}$ — единичный тензор.

Уравнения (7-25) обычно применяют с использованием двух приближений:

1. При анализе сверхтонкого взаимодействия g -фактор считают изотропным*.

2. Считается, что энергия зеемановского электронного взаимодействия существенно больше, чем энергия других типов взаи-

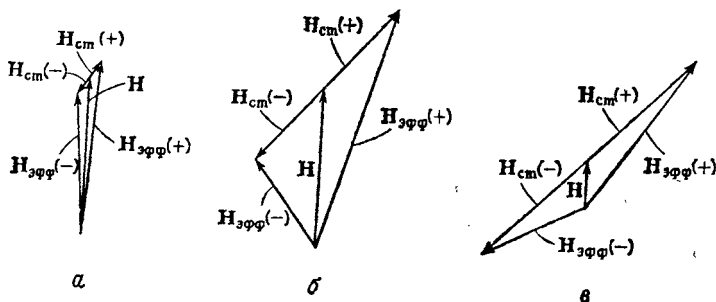


Рис. 7-5. Сложение векторов внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$ и сверхтонкого поля $\mathbf{H}_{\text{ст}}$ для $I = 1/2$.

Плюс и минус соответствуют $M_I = +1/2$ и $M_I = -1/2$. а — $|\mathbf{H}| > |\mathbf{H}_{\text{ст}}|$; б — $|\mathbf{H}| \approx |\mathbf{H}_{\text{ст}}|$; в — $|\mathbf{H}| < |\mathbf{H}_{\text{ст}}|$.

действия. Это позволяет квантовать ориентацию $\mathbf{S}$ вдоль $\mathbf{H}$ («квантовать $\mathbf{S}$ по $\mathbf{H}$ »). Тогда уравнение (7-25а) можно записать так:

$$\widehat{\mathcal{H}} = g\beta H M_S - g_N \beta_N \mathbf{H}_{\text{эфф}} \cdot \widehat{\mathbf{I}}. \quad (7-26a)$$

Здесь

$$\mathbf{H}_{\text{эфф}} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{\text{ст}}, \quad (7-266)$$

$$\mathbf{H}_{\text{ст}} = \frac{-h}{g_N \beta_N} \widehat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \frac{-h M_S}{g_N \beta_N} \mathbf{I} \cdot \mathbf{A}, \quad (7-26в)$$

где $\mathbf{I}$ — единичный вектор в направлении $\mathbf{H}$; $\mathbf{H}_{\text{ст}}$ — магнитное поле, которое возникает в точке ядра вследствие электронно-ядерного СТВ. Понятно, что $\mathbf{I}$ следует квантовать по результирующему полю $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$, которое складывается из $\mathbf{H}_{\text{ст}}$ и $\mathbf{H}$ (рис. 7-5). Рассмотрим три случая.

* При большой анизотропии g -фактора (сопоставимой с анизотропией СТВ) возникает ряд осложнений. Полный анализ этой проблемы дается в монографии [128].

Случай а. $|\mathbf{H}| \gg |\mathbf{H}_{\text{ст}}|$. Можно принять, что $\mathbf{I}$ квантуется практически по $\mathbf{H}$ (рис. 7-5, а). При этом уравнение (7-25) дает

$$\widehat{\mathcal{H}} = g\beta H M_S + h M_S M_I \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} - g_N \beta_N H M_I. \quad (7-27)$$

Поскольку $\mathbf{S}$ и $\mathbf{I}$ квантуются по $\mathbf{H}$ (принятому за ось z), компонентами $\hat{\mathbf{S}}$ и $\hat{\mathbf{I}}$ по x и y в уравнении (7-24а) можно пренебречь. С помощью подстановки $z = r \cos \theta$ для частного случая p -орбитали, центрированной на взаимодействующем с электроном ядре, из уравнения (7-24а) получим

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{диполь}} = g\beta g_N \beta_N \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right\rangle M_S M_I \quad (7-28a)$$

$$= g\beta g_N \beta_N \left\langle \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2r^3} \right\rangle (3 \cos^2 \theta - 1) M_S M_I \quad (7-28б)$$

$$= hB (3 \cos^2 \theta - 1) M_S M_I. \quad (7-28в)$$

В уравнении (7-28а) угол θ — угол между $\mathbf{r}$ и $\mathbf{H}$ (рис. 3-3). В уравнении (7-28б) угол θ определяется как угол между $\mathbf{H}$ и осью p -орбитали, а α — угол между $\mathbf{r}$ и осью p -орбитали. Угловые скобки указывают на усреднение по электронной волновой функции*. При взаимодействии электрона с ядром, находящимся не в центре p -орбитали, уравнение (7-28в) остается справедливым, однако надо провести соответствующее усреднение по электронной волновой функции. Были получены выражения более общего характера для взаимодействия ядра с электроном на p -орбитали, расположенной на расстоянии d от ядра [132].

Хороший пример для случая а дает $V_{\text{ОН}}$ -центр, который обсуждался в разд. 7-5. В этом случае $|\mathbf{H}_{\text{ст}}| = 538$ Гс при $\theta = 0$ и $|\mathbf{H}| \sim 3200$ Гс.

Случай б. $|\mathbf{H}| \approx |\mathbf{H}_{\text{ст}}|$. Оси квантования для $\mathbf{I}$ при $M_S = +1/2$ и $-1/2$ не совпадают (рис. 7-5, б), а в спектре ЭПР появляются сателлитные линии. Такой случай подробно рассматривается в разд. 7-8.

Случай в. $|\mathbf{H}| \ll |\mathbf{H}_{\text{ст}}|$. Это наиболее обычная ситуация; проанализируем ее подробнее**. Возникающие здесь затруднения связаны с тем, что в общем случае $\mathbf{H}_{\text{ст}} (\approx \mathbf{H}_{\text{эфф}})$ и $\mathbf{H}$ не совпадают по направлению (рис. 7-5, в). Таким образом, $\mathbf{S}$ и $\mathbf{I}$ квантуются по разным направлениям ($\mathbf{S}$ по направлению $\mathbf{H}$, а $\mathbf{I}$ по

* Форма члена внутри угловых скобок определяется тем, что для электрона, помещенного в точку r на оси p -орбитали ($\alpha = 0$), должно получиться $+r^{-3}$.

** $|\mathbf{H}_{\text{ст}}|$ может быть велико. Если, например, константа СТВ с протоном равна 100 МГц (типичная величина), то $|\mathbf{H}_{\text{ст}}| = 11700$ Гс; $|\mathbf{H}_{\text{ст}}|$ — сверхтонкое поле на ядре, и его надо отличать от сверхтонкого поля на электроне. Последнее в этом случае равно всего 18 Гс, т. е. половине расстояния между линиями в спектре. Эта задача была впервые рассмотрена в работе [133]. См. также [134].

направлению $\mathbf{H}_{\text{ст}}$). Для иллюстрации рассмотрим случай аксиальной симметрии при $I = 1/2$. Поскольку зеемановская энергия электрона предполагается доминирующим энергетическим членом, выберем ось квантования таким образом, чтобы оператор $\mathbf{S}$ был диагональным. Для этого за ось z надо принять направление $\mathbf{H}$. Поскольку $\mathbf{S}$ квантуется по z , членами $\hat{S}_x$ и $\hat{S}_y$ в уравнении (7-24а) можно пренебречь. Сверхтонкое поле от изотропного СТВ также будет ориентировано вдоль z , так как это взаимодействие скалярное. Вклад в $\mathbf{H}_{\text{ст}}$ от анизотропного СТВ разложим на две компоненты: параллельную и перпендикулярную оси z . После подстановки $r \cos \theta$ вместо z и $r \sin \theta$ вместо x и y в уравнение (7-24а) и после ряда преобразований, аналогичных случаю a , получим гамильтониан для электрона на p -орбитали, центрированной на взаимодействующем с электроном ядре:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H M_S + h M_S \{ [A_0 + B(3 \cos^2 \theta - 1)] \hat{I}_z + 3B \cos \theta \sin \theta \hat{I}_x \} \quad (7-29a)$$

$$= g\beta H M_S - g_N \beta_N [H_{\parallel} \hat{I}_z + H_{\perp} \hat{I}_x], \quad (7-29b)$$

где
$$H_{\parallel} = \frac{-h M_S}{g_N \beta_N} [A_0 + B(3 \cos^2 \theta - 1)], \quad (7-29b)$$

$$H_{\perp} = \frac{-h M_S}{g_N \beta_N} 3B \sin \theta \cos \theta. \quad (7-29r)$$

Определения B и θ даны в уравнениях (7-28), A_0 — константа изотропного СТВ. Пусть $|\alpha_n\rangle$ и $|\beta_n\rangle$ — волновые функции для $\mathbf{I}$, квантованного по оси z . Тогда матрица гамильтониана будет иметь вид*

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \langle \alpha_n | & \langle \beta_n | \end{pmatrix} \begin{bmatrix} g\beta H M_S - \frac{g_N \beta_N H_{\parallel}}{2} & \frac{-g_N \beta_N H_{\perp}}{2} \\ \frac{-g_N \beta_N H_{\perp}}{2} & g\beta H M_S + \frac{g_N \beta_N H_{\parallel}}{2} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} |\alpha_n\rangle \\ |\beta_n\rangle \end{pmatrix}. \quad (7-30)$$

Для допустимых энергий системы получаем выражения

$$W = g\beta H M_S \mp \frac{g_N \beta_N}{2} [H_{\parallel}^2 + H_{\perp}^2]^{1/2}, \quad (7-31a)$$

$$W = g\beta H M_S \mp \frac{g_N \beta_N}{2} |\mathbf{H}_{\text{ст}}| \quad (7-31b)$$

$$= g\beta H M_S \pm \frac{h M_S}{2} \{ [A_0 + B(3 \cos^2 \theta - 1)]^2 + 9B^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \}^{1/2} \quad (7-31b)$$

$$= g\beta H M_S \pm \frac{h M_S}{2} [(A_0 - B)^2 + 3B(2A_0 + B) \cos^2 \theta]^{1/2}. \quad (7-31r)$$

* Поскольку $\mathbf{I}$ не квантуется вдоль оси z , матрицу гамильтониана приходится приводить к диагональному виду!

Любопытно, что простая и общая форма уравнения (7-31г) до сих пор не нашла широкого применения, хотя и была опубликована еще в 1960 г. [134].

При постоянной частоте СВЧ-поля переходы будут осуществляться при резонансных значениях магнитного поля

$$H_r = H' \pm a/2, \quad (7-32a)$$

где

$$a = \frac{\hbar}{g\beta} [(A_0 - B)^2 + 3B(2A_0 + B) \cos^2 \theta]^{1/2}. \quad (7-32b)$$

Представляют интерес два предельных случая:

1. $A_0 \approx 0$. Тогда a дается выражением [133]

$$a = \frac{\hbar B}{g\beta} (1 + 3 \cos^2 \theta)^{1/2}. \quad (7-33a)$$

2. $A_0 \gg B$. В этом случае квадратный корень в уравнении (7-31в) можно преобразовать таким образом, что

$$a \approx \frac{\hbar}{g\beta} [A_0 + B(3 \cos^2 \theta - 1)]. \quad (7-33b)$$

В промежуточных случаях следует пользоваться общим соотношением (7-32б). На первый взгляд может показаться, что при движении молекул в жидкости a не усредняется к a_0 . Однако нужно ясно представить себе, что в точке ядра усредняется не энергия, а напряженность сверхтонкого магнитного поля. Понятно, что $H_{\parallel}$ усредняется к a_0 , тогда как $H_{\perp}$ усредняется к нулю, как и предполагалось. Путем усреднения уравнения (7-31г) по всем ориентациям получить энергию хаотически движущейся системы не всегда удается.

7-7. Определение элементов тензора сверхтонкого взаимодействия

Начнем с рассмотрения наиболее часто встречающегося случая ν из предыдущего раздела. Как и в уравнениях (7-26), будем оценивать СТВ через сверхтонкое поле $\mathbf{H}_{\text{ст}}$ в точке ядра. Из уравнения (7-31б) видно, что энергия СТВ пропорциональна $|\mathbf{H}_{\text{ст}}|$.

Далее оказывается удобным связать полную энергию сверхтонкого взаимодействия

$$\Delta W = M_S^{-1} g_N \beta_N |\mathbf{H}_{\text{ст}}| \quad (7-34a)$$

с вектором $\hbar \mathbf{l} \cdot \mathbf{A}$ из уравнения (7-26в). Для разрешенных переходов k и m на рис. 3-5, a , которые могут осуществляться при поглощении квантов ν_k и ν_m , энергия ΔW равна $\hbar(\nu_k - \nu_m)$.

Процедура определения элементов тензора СТВ полностью совпадает с применявшейся при рассмотрении g -тензора в разд. 7-4, так как $\mathbf{l} \cdot \mathbf{A}$ — вектор, а энергия W — скалярная величина. В данном случае

$$\left(\frac{\Delta W}{h}\right)^2 = (\mathbf{l} \cdot \mathbf{A})^2 = (\mathbf{l} \cdot \mathbf{A}) \cdot (\mathbf{A} \cdot \mathbf{l}) = \mathbf{l} \cdot (\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^T) \cdot \mathbf{l} = \mathbf{A}^2 \cdot \mathbf{l}, \quad (7-346)$$

$$\left(\frac{\Delta W}{h}\right)^2 = \begin{bmatrix} l_x & l_y & l_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (A^2)_{xx} & (A^2)_{xy} & (A^2)_{xz} \\ (A^2)_{yx} & (A^2)_{yy} & (A^2)_{yz} \\ (A^2)_{zx} & (A^2)_{zy} & (A^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix}. \quad (7-35)$$

Следовательно, задача сводится к определению элементов тензора $\mathbf{A}^2$. Поскольку $\mathbf{A}^2$ — симметричный тензор, надо найти только шесть независимых компонент*.

Пусть кристалл вращается вокруг оси x таким образом, что направление магнитного поля лежит в плоскости yz . Угол между направлением приложенного поля и осью z кристалла обозначим θ . Для любого направления в плоскости yz вектор $\mathbf{l}$ равен $[0, \sin \theta, \cos \theta]$. Тогда

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta W}{h}\right)^2 &= [0, \sin \theta, \cos \theta] \begin{bmatrix} (A^2)_{xx} & (A^2)_{xy} & (A^2)_{xz} \\ (A^2)_{yx} & (A^2)_{yy} & (A^2)_{yz} \\ (A^2)_{zx} & (A^2)_{zy} & (A^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \sin \theta \\ \cos \theta \end{bmatrix} = \\ &= [0, \sin \theta, \cos \theta] \begin{bmatrix} (A^2)_{xy} \sin \theta + (A^2)_{xz} \cos \theta \\ (A^2)_{yy} \sin \theta + (A^2)_{yz} \cos \theta \\ (A^2)_{zy} \sin \theta + (A^2)_{zz} \cos \theta \end{bmatrix}, \\ \left(\frac{\Delta W}{h}\right)^2 &= A_{\text{эфф}}^2 = (A^2)_{yy} \sin^2 \theta + 2 (A^2)_{yz} \sin \theta \cos \theta + \\ &\quad + (A^2)_{zz} \cos^2 \theta. \end{aligned} \quad (7-36a)$$

Для такого же вращения вокруг оси y вектор $\mathbf{l}$ будет равен $[\sin \theta, 0, \cos \theta]$. Таким образом, в этом случае

$$A_{\text{эфф}}^2 = (A^2)_{xx} \sin^2 \theta + 2 (A^2)_{xz} \sin \theta \cos \theta + (A^2)_{zz} \cos^2 \theta. \quad (7-36б)$$

Для вращения вокруг оси z вектор $\mathbf{l}$ равен $[\cos \theta, \sin \theta, 0]$ и

$$A_{\text{эфф}}^2 = (A^2)_{xx} \cos^2 \theta + 2 (A^2)_{xy} \sin \theta \cos \theta + (A^2)_{yy} \sin^2 \theta. \quad (7-36в)$$

* $\mathbf{A}^2$ является истинным тензором (как и $\mathbf{g}^2$), а $\mathbf{A}$ нет (как и $\mathbf{g}$); $\mathbf{A}$ не обязательно симметричен, и имеются некоторые хорошо известные примеры, для которых $\mathbf{A}$ несимметричен [130, 135, 136].

Если оси x и z соответствуют главным осям симметрии системы, обладающей аксиальной симметрией, то уравнения (7-36а) или (7-36б) переходят в уравнение

$$A_{\text{эфф}}^2 = A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 \sin^2 \theta. \quad (7-37)$$

Отметим, что $A_{\text{эфф}}$ получается из экспериментальных величин сверхтонкого расщепления a по формуле

$$A_{\text{эфф}} = \frac{g\beta a}{h}. \quad (7-38)$$

Используем теперь эти выражения для анализа данных по СТВ в радикале $^-\text{OOC}-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2-\text{COO}^-$, полученном при облу-

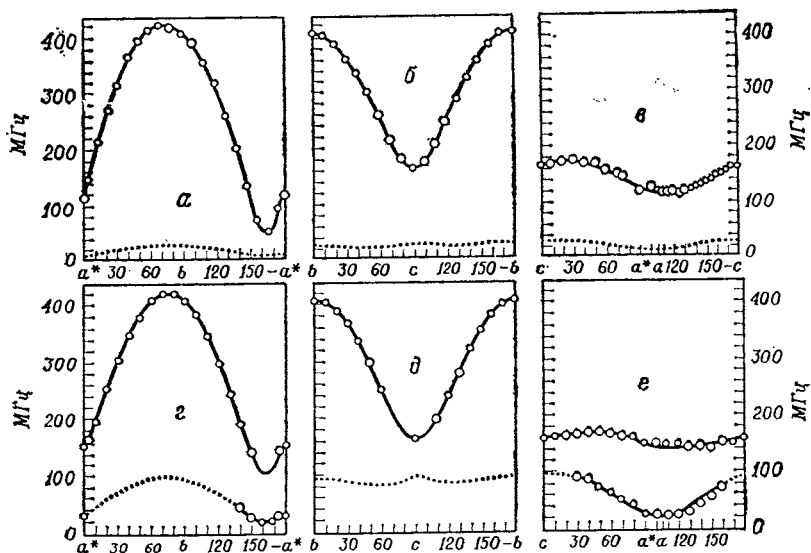


Рис. 7-6. Угловая зависимость констант СТВ (в мегагерцах) для радикала $^-\text{OOCF}_2\dot{\text{C}}\text{FCOO}^-$ [137].

Большими кружочками обозначены менее точные данные. Кривые нарисованы для случаев верхних знаков в матрице направляющих косинусов в табл. 7-2. Пунктирные линии соответствуют линиям в спектре ЭПР, интенсивность которых не превосходит 20% от полного поглощения. а, б, в — частота 9 ГГц; Н направлено в плоскостях a^*b , bc и a^*c для а, б и в соответственно; г, д, е — то же, что и а, б, в, но для частоты 35 ГГц.

чении перфторсукцината натрия [137]. Этот кристалл имеет моноклинную структуру с $a=1,14$ нм, $b=1,10$ нм, $c=1,03$ нм и $\beta=106^\circ$. Здесь β — угол между осями c и a . Систему осей a^*bc выбираем так, чтобы a^* была перпендикулярна плоскости bc . На рис. 7-6 приведен график зависимости СТВ с α -атомом фтора от ориентации кристалла, причем магнитное поле направлено параллельно одной из плоскостей a^*b , bc и a^*c соответственно.

Элементы тензора A^2 можно получить из этих графиков путем интерполяции, используя значения при некоторых особых величинах угла (табл. 7-1). Для повышения точности при обработке опытных данных (построении графиков $A^2_{эфф}$ относительно θ) следует пользоваться методом наименьших квадратов.

Таблица 7-1
Параметры сверхтонкой структуры по рис. 7-5

Плоскость	θ , град	A^2 , (МГц) ²	Элемент тензора
a^*b	0	$1,61 \cdot 10^4 = (A^2)_{a^*a^*}$	
	90	$16,24 \cdot 10^4 = (A^2)_{bb}$	
	45	$13,84 \cdot 10^4$	разность = $2(A^2)_{a^*b}$
	135	$4,29 \cdot 10^4$	
bc	0	$16,48 \cdot 10^4 = (A^2)_{bb}$	
	90	$2,72 \cdot 10^4 = (A^2)_{cc}$	
	45	$9,67 \cdot 10^4$	разность = $2(A^2)_{bc}$
	135	$9,99 \cdot 10^4$	
ca^*	0	$2,69 \cdot 10^4 = (A^2)_{cc}$	
	90	$1,59 \cdot 10^4 = (A^2)_{a^*a^*}$	
	45	$2,69 \cdot 10^4 =$	разность = $2(A^2)_{a^*c}$
	135	$1,42 \cdot 10^4 =$	

В результате получаем тензор A^2

$$\begin{bmatrix} 1,60 & \pm 4,78 & 0,64 \\ \pm 4,78 & 16,36 & \mp 0,16 \\ 0,64 & \mp 0,16 & 2,71 \end{bmatrix} \times 10^4 \text{ (МГц)}^2. \quad (7-39)$$

Элементы тензора A^2 получены из табл. 7-1 путем усреднения результатов повторных измерений. Неоднозначность знака некоторых элементов тензора связана с тем, что радикал может локализоваться в элементарной ячейке двояко.

Эту матрицу можно далее привести к диагональному виду, если из каждого диагонального элемента вычесть λ и приравнять полученный таким образом определитель к нулю (разд. А-5д). Полученное уравнение преобразуется к виду

$$\lambda^3 - 20,67\lambda^2 + 51,56\lambda - 1,30 = 0. \quad (7-40)$$

Корни этого кубического уравнения равны 17,77, 2,89 и 0,011. Следовательно,

$${}^dA^2 = \begin{bmatrix} 17,77 & 0 & 0 \\ 0 & 2,89 & 0 \\ 0 & 0 & 0,011 \end{bmatrix} \times 10^4 \text{ (МГц)}^2 \quad (7-41)$$

или

$${}^dA = \begin{bmatrix} 422 & 0 & 0 \\ 0 & 170 & 0 \\ 0 & 0 & 11 \end{bmatrix} \text{ МГц.} \quad (7-42)$$

Элементы матрицы направляющих косинусов можно получить путем подстановки трех значений λ в уравнения

$$(1,60 - \lambda_i) l_{i1} \pm 4,78 l_{i2} + 0,64 l_{i3} = 0, \quad (7-43a)$$

$$\pm 4,78 l_{i1} + (16,36 - \lambda_i) l_{i2} \mp 0,16 l_{i3} = 0, \quad (7-43б)$$

$$0,64 l_{i1} \mp 0,16 l_{i2} + (2,71 - \lambda_i) l_{i3} = 0. \quad (7-43в)$$

Совокупность коэффициентов (l_{i1} , l_{i2} , l_{i3}) называется собственным вектором, соответствующим собственному значению λ_i . Результаты расчета приведены в табл. 7-2, в которой каждая строчка в матрице направляющих косинусов представляет собой собственный вектор. Слева даны собственные значения. При таком анализе наименьшее из главных значений определяется неточно и остается неопределенность некоторых знаков. Для получения более точных значений надо использовать данные по другим ориентациям.

Таблица 7-2

Главные значения, МГц	Направляющие косинусы ^{а)} в системе координат a^*bc
422	$\begin{bmatrix} 0,282 \pm 0,958 & 0,001 \end{bmatrix}$
170	$\begin{bmatrix} 0,223 \mp 0,069 & 0,972 \end{bmatrix}$
11	$\begin{bmatrix} 0,933 \mp 0,278 & -0,235 \end{bmatrix}$

^{а)} Верхний и нижний знаки относятся к двум типам радикальных центров, связанных друг с другом операцией поворота вокруг оси симметрии второго порядка плюс трансляция и, возможно, операция инверсии.

В данном случае надо ввести небольшие поправки на ядерный зеемановский член (разд. 7-8). Уточненные данные приведены в табл. 7-3.

Таблица 7-3

Главные значения, МГц	Направляющие косинусы в системе координат a^*bc
421	$\begin{bmatrix} +0,267 & \pm 0,964 & +0,011 \end{bmatrix}$
165	$\begin{bmatrix} +0,208 & \mp 0,068 & +0,976 \end{bmatrix}$
11	$\begin{bmatrix} +0,941 & \mp 0,258 & -0,219 \end{bmatrix}$

В разобранным нами примере обнаруживаются расщепления, связанные с неоднозначностью положения («расщепления положения»). Наблюдаются две независимые группы линий сверхтонкой структуры, появление которых определяется двумя возможными локализациями парамагнитных центров в элементарной ячейке. При анализе спектров ЭПР необходимо выделить вклад, создаваемый каждым из типов парамагнитных центров. Только для кристаллов триклинной симметрии не бывает расщепления, обусловленного различными локализациями центров в элементарной ячейке.

Рассмотрим еще один пример расщепления этого типа. Для протона C—H-группы радикала H—C(OH)CO_2^- в $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}_2\text{Li}$ тензор СТВ имеет вид

$$\begin{aligned}
 \mathbf{A} = \begin{bmatrix} -51 & \mp 13 & +14 \\ \mp 13 & -77 & \pm 6 \\ +14 & \pm 6 & -35 \end{bmatrix} &\rightarrow \underbrace{\begin{bmatrix} -85 & 0 & 0 \\ 0 & -51 & 0 \\ 0 & 0 & -27 \end{bmatrix}}_{\mathbf{A}} = \\
 &= -54 \cdot \mathbf{1} + \underbrace{\begin{bmatrix} -31 & 0 & 0 \\ 0 & +3 & 0 \\ 0 & 0 & +27 \end{bmatrix}}_{\mathbf{B}}. \quad (7-44)
 \end{aligned}$$

Вклад от каждого из двух различных центров показан знаками $\pm$ [138]. Здесь компоненты $\mathbf{A}$ (в мегагерцах) измерены на основе ориентации, при которой оси x и y параллельны плоскости кристаллической пластинки, а ось z перпендикулярна x и y .

Можно диагонализировать A описанными выше методами. При этом получится матрица $\mathcal{L}$ направляющих косинусов:

$$\mathcal{L} = \begin{bmatrix} 0,43 & \pm 0,88 & -0,23 \\ 0,74 & \mp 0,48 & -0,46 \\ 0,51 & \mp 0,03 & 0,86 \end{bmatrix}. \quad (7-45)$$

Отметим, что качественный вид графиков зависимости сверхтонкого расщепления от ориентации (рис. 7-6) указывает на сравнительно большие значения недиагональных членов. Если недиагональный элемент, например A_{xy} , сравнительно мал, то график A в плоскости xy будет симметричным относительно угла 90° . Если же A_{xy} сравнительно велик, то кривая существенно сместится. Хороший пример для этого случая дает рис. 7-6, a , тогда как рис. 7-6, b соответствует малому A_{xy} .

При наличии расщепления положения наблюдаемый спектр может представлять собой наложение двух спектров, которые при соответствующем выборе декартовой системы кристаллических осей приводят к равным по модулю, но различающимся по знакам недиагональным элементам. В качестве примера можно рассмотреть уравнение (7-44). Каждый из недиагональных элементов для каждого из центров имеет один какой-то знак. Однако надо осторожно подбирать правильные пары значений. Так, в уравнении (7-44) значение -13 нужно сопоставлять с $+6$, а $+13$ с -6 , но не наоборот. Выбрать правильно знаки по трем исходным ориентациям невозможно, но их можно установить из других положений кристалла, а именно при такой ориентации, когда поле действует в направлениях $(3^{-1/2}, 3^{-1/2}, \pm 3^{-1/2})$.

Еще больше трудностей возникает при определении правильных знаков в операции извлечения корня из A^2 , т. е. при переходе от уравнения (7-41) к уравнению (7-42). Знак можно установить только при условии, что достаточно велик ядерный зеемановский член [последний член в уравнении (7-27)]. Этот вопрос обсуждается в разд. 7-8, где рассматривается различие в величинах расщепления в спектрах при 9 ГГц (ядерное зеемановское взаимодействие пренебрежимо мало, рис. 7-6, a — b) и при 35 ГГц (рис. 7-6, c — e), для интерпретации которых следует использовать полную теорию.

Многие спектры парамагнитных центров в монокристаллах обнаруживают анизотропию как g -фактора, так и СТВ. Во многих случаях достаточно определить g по положению центра спектра и применить метод анализа, изложенный в разд. 7-4, для получения элементов тензора $^d g$ и матриц направляющих косинусов. Затем для анализа анизотропии СТВ можно исполь-

зовать уравнения (7-36), полагая, что g в уравнении (7-38) дается выражением

$$g_{эфф} = [1 \cdot g^2 \cdot 1]^{1/2}. \quad (7-46)$$

(См. пример такого типа в работе [139].)

7-8. Поправки к элементам тензора сверхтонкого взаимодействия

Далее рассмотрим случай b из разд. 7-6, т. е. такой случай, когда $|\mathbf{H}| \approx |\mathbf{H}_{ст}|$ [140, 141]. Из рис. 7-5 видно, что следует рассмотреть результирующее поле $\mathbf{H}_{эфф}$ на ядре. $\mathbf{I}$ квантуется вдоль $\mathbf{H}_{эфф}(+)$ для $M_S = +1/2$ и вдоль $\mathbf{H}_{эфф}(-)$ для $M_S = -1/2$. Энергии [рассчитанные по уравнению (7-26а) в соответствии с процедурой, описанной для случая a] таковы:

$$W_{\alpha_{en}'} = {}^1/2 g \beta H - {}^1/2 g_N \beta_N |\mathbf{H}_{эфф}(+)|, \quad (7-47a)$$

$$W_{\alpha_{en}''} = {}^1/2 g \beta H + {}^1/2 g_N \beta_N |\mathbf{H}_{эфф}(+)|, \quad (7-47б)$$

$$W_{\beta_{en}'} = -{}^1/2 g \beta H + {}^1/2 g_N \beta_N |\mathbf{H}_{эфф}(-)|, \quad (7-47в)$$

$$W_{\beta_{en}''} = -{}^1/2 g \beta H - {}^1/2 g_N \beta_N |\mathbf{H}_{эфф}(-)|. \quad (7-47г)$$

Собственные функции ядерных спинов для $M_S = +1/2$ и $-1/2$ не одинаковы, так как оси квантования для этих двух случаев разные. Выражая $|\alpha_n'\rangle$ и $|\beta_n'\rangle$ через линейные комбинации $|\alpha_n''\rangle$ и $|\beta_n''\rangle$ и решая полученное вековое уравнение, можно найти следующие соотношения между ядерными спиновыми состояниями (разд. А-5д):

$$|\alpha_n'\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |\alpha_n''\rangle - \sin \frac{\theta}{2} |\beta_n''\rangle, \quad (7-48a)$$

$$|\beta_n'\rangle = \sin \frac{\theta}{2} |\alpha_n''\rangle + \cos \frac{\theta}{2} |\beta_n''\rangle, \quad (7-48б)$$

где θ — угол между $\mathbf{H}_{эфф}(+)$ и $\mathbf{H}_{эфф}(-)$.

Энергетические уровни показаны на рис. 7-7. Возможны четыре энергии перехода:

$$\Delta W_a = W_{\alpha_{en}'} - W_{\beta_{en}''} = g \beta H + {}^1/2 g_N \beta_N \{ |\mathbf{H}_{эфф}(+)| + |\mathbf{H}_{эфф}(-)| \}, \quad (7-49a)$$

$$\Delta W_b = W_{\alpha_{en}'} - W_{\beta_{en}'} = g \beta H + {}^1/2 g_N \beta_N \{ |\mathbf{H}_{эфф}(+)| - |\mathbf{H}_{эфф}(-)| \}, \quad (7-49б)$$

$$\Delta W_c = W_{\alpha_e \alpha_n'} - W_{\beta_e \alpha_n''} = g\beta H - 1/2 g_N \beta_N (|H_{эфф}(+)| - |H_{эфф}(-)|), \quad (7-49B)$$

$$\Delta W_d = W_{\alpha_e \alpha_n'} - W_{\beta_e \beta_n''} = g\beta H - 1/2 g_N \beta_N (|H_{эфф}(+)| + |H_{эфф}(-)|). \quad (7-49Г)$$

Интенсивности линий пропорциональны $|\langle M'_S, M'_I | \hat{S}_x | M_S, M_I \rangle|^2$ (разд. В-4), поэтому относительные интенсивности линий выражаются как

$$\mathcal{I}_a = \mathcal{I}_d = \sin^2 \theta / 2,$$

$$\mathcal{I}_b = \mathcal{I}_c = \cos^2 \theta / 2.$$

Проведенное рассмотрение общего характера подходит для всех трех случаев $a, b, в$ из разд. 7-6. Полезно ознакомиться с результатами для двух предельных случаев a и $в$.

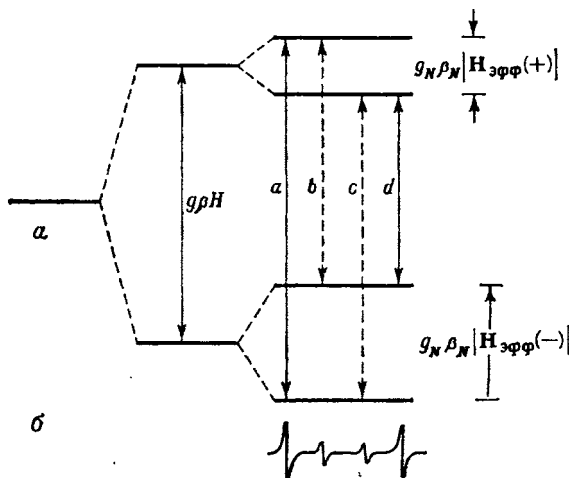


Рис. 7-7. a — Уровни энергии при постоянном поле для системы с $S=1/2$ и $I=1/2$ при условии, что $|H|$ сравнимо по величине с $|H_{ст}|$ (рис. 7-5, б); a и d — обычные разрешенные переходы, b и c — обычно существенно меньшей интенсивности. $б$ — Спектр ЭПР при постоянной частоте.

Случай a . $|H| \gg |H_{ст}|$, $\theta \approx 0$ и $|\alpha_n'| \approx |\alpha_n''|$. Тогда переходы b и c на рис. 7-7, б будут сильными, а переходы a и d — слабыми. Расстояние между линиями b и c представляет собой сверхтонкое расщепление, так как $\Delta W_b - \Delta W_c \approx 2g_N \beta_N |H_{ст}|$ [ср. с уравнением (7-34)].

Случай $в$. $|H| \ll |H_{ст}|$, $\theta \approx 180^\circ$ и $|\alpha_n'| \approx |\beta_n''|$. Тогда сильными будут только переходы a и d . И в этом случае расстояние

между линиями соответствует сверхтонкому расщеплению, т. е. $\Delta W_a - \Delta W_d \approx 2g_N \beta_N |H_{ст}|$.

Случай б. Теперь все четыре перехода сопоставимы по интенсивности. Неучет этого обстоятельства привел к ряду ошибочных интерпретаций спектров ЭПР*.

Анализ сложного спектра, который может содержать «запрещенные» переходы (например, линии, для которых $\Delta M_I = \pm 1$,

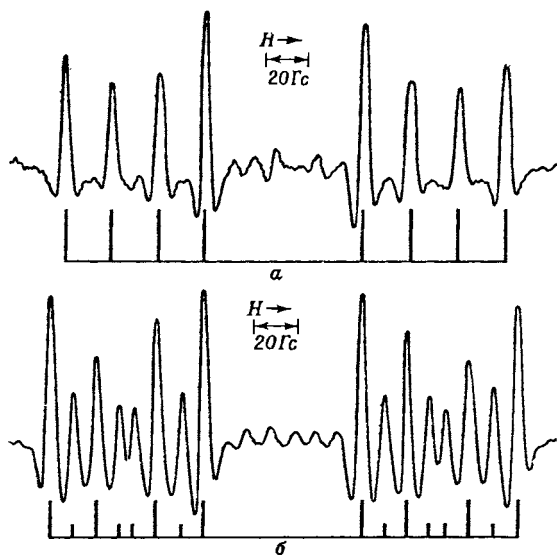


Рис. 7-8. *а* — Вторая производная ЭПР-поглощения перфторсукцинат-иона для $H \parallel$ (*б*) при частоте 9 ГГц. *б* — То же при частоте 35 ГГц; видно, что интенсивность запрещенных переходов возросла [137].

$\Delta M_S = \pm 1$), часто облегчается при использовании двух различных частот СВЧ-поля. На рис. 7-8 показан спектр радикала $-\text{OOC}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2-\text{COO}^-$ при 9 и 35 ГГц. В последнем случае отчетливо видны «запрещенные» переходы.

Применение высокой частоты СВЧ-поля обладает еще и тем преимуществом, что при этом можно определить относительные знаки элементов тензора СТВ. В табл. 7-4 сопоставляются наблюдаемые сверхтонкие расщепления с расчетными данными при различном выборе относительных знаков трех главных зна-

* Полезно отметить, что $\Delta W_a > \Delta W_d$. Поэтому в случае *в* интенсивные линии никогда не могут совпасть и нельзя определить относительные знаки главных компонент тензора СТВ. Если $H_{ст}$ перпендикулярно H , то $\Delta W_b = \Delta W_c$ и две линии сливаются в центре спектра. Такая ситуация может возникнуть, только если два главных элемента тензора СТВ имеют разные знаки, и экспериментально ее лучше всего наблюдать для случая *б*.

Таблица 7-4

Наблюдаемые и рассчитанные константы СТВ (МГц)
для α -атома фтора при 35 ГГц [37]

Направляющие косинусы поля	Наблю- даемые	Выбор знака			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
(1, 0, 0)	153	151 (0,59)	154 (0,58)	153 (0,58)	154 (0,58)
	29	31 (0,41)	18 (0,42)	21 (0,42)	85 (0,42)
(0, 1, 0)	407	407 (1,00)	407 (1,00)	407 (1,00)	407 (0,99)
	—	96 (0,00)	96 (0,00)	96 (0,00)	96 (0,01)
(0, 0, 1)	162	163 (0,96)	164 (0,95)	164 (0,95)	163 (0,96)
	—	97 (0,04)	96 (0,05)	96 (0,05)	97 (0,04)
(cos 30, 0, cos 60)	170	169 (0,75)	171 (0,73)	177 (0,70)	176 (0,70)
	65	61 (0,25)	54 (0,27)	25 (0,30)	32 (0,30)
(cos 50, 0, -cos 40)	148	149 (0,63)	152 (0,62)	156 (0,61)	154 (0,61)
	48	54 (0,37)	44 (0,38)	28 (0,39)	37 (0,39)
(-cos 20, cos 70, 0)	—	110 (0,18)	112 (0,20)	112 (0,20)	111 (0,19)
	17	19 (0,82)	1 (0,80)	46 (0,80)	14 (0,81)
(0, cos 60, cos 30)	252	252 (0,95)	253 (0,94)	266 (0,86)	266 (0,86)
	—	84 (0,05)	83 (0,06)	22 (0,14)	30 (0,14)
Выбор знака		<i>a</i>	+421	+165	+11
		<i>b</i>	+421	+165	-11
		<i>c</i>	+421	-165	+11
		<i>d</i>	+421	-165	-11

(в скобках — относительные интенсивности)

чений тензора A , приведенных в табл. 7-3. Измерения были проведены на частоте 35 ГГц. Расщепления вычисляются следующим образом. Для примера рассмотрим расщепление для ориентации [100].

$$\begin{aligned}
 &\text{Для } M_S = +1/2 \\
 &-1/2 [1, 0, 0] \begin{bmatrix} 46,9 & \pm 103,4 & 31,0 \\ \pm 103,4 & 392,7 & \mp 16,0 \\ 31,0 & \mp 16,0 & 157,7 \end{bmatrix} (\text{МГц}) = \\
 &= [-23,5, \mp 51,7, -15,5] \text{ МГц.} \quad (7-50)
 \end{aligned}$$

$\mathbf{A}$ получается из ${}^d\mathbf{A}$ трансформацией $\mathbf{A} = \mathcal{L}^\dagger {}^d\mathbf{A} \mathcal{L}$. $\mathbf{H}$ ориентировано вдоль направления $[100]$. Следовательно,

$$\frac{g_N \beta_N}{h} \mathbf{H}_{\text{эфф}} (+) = [(49,5 - 23,5), \mp 51,7, -15,5] \text{ МГц}, \quad (7-51)$$

так как

$$\frac{g_N \beta_N}{h} |\mathbf{H}| = 49,5 \text{ МГц}.$$

Тогда величина вектора в уравнении (7-51) равна

$$\frac{g_N \beta_N}{h} |\mathbf{H}_{\text{эфф}} (+)| = 60 \text{ МГц}. \quad (7-52a)$$

Аналогично

$$\frac{g_N \beta_N}{h} |\mathbf{H}_{\text{эфф}} (-)| = 91 \text{ МГц}. \quad (7-52b)$$

Сверхтонкие расщепления равны

$$\frac{\Delta W_a - \Delta W_d}{h} = 151 \text{ МГц}, \quad (7-53a)$$

$$\frac{\Delta W_b - \Delta W_c}{h} = 31 \text{ МГц} \quad (7-53b)$$

и согласуются, как и следовало ожидать, с точками, наблюдаемыми для $\mathbf{H} \parallel a^*$ (рис. 7-6, g и e). Поскольку $\theta = 101^\circ$, относительные интенсивности равны 0,59 и 0,41 для переходов a , d и b , c соответственно.

Так же вычислены и другие значения в табл. 7-4. Ясно, что единственный выбор знаков, дающий хорошее согласие с экспериментальными данными, — это такой выбор, при котором все главные значения имеют один и тот же знак. Поскольку для неспаренного электрона на $2p_z$ -орбитали α -атома фтора, взаимодействие с которым должно быть максимально, следует ожидать положительный знак (разд. 8-2б), и остальные знаки выбираются положительными.

В некоторых системах можно наблюдать дополнительные слабые линии, которые нельзя свести к «запрещенным» переходам типа показанных на рис. 7-7. Примером является атом водорода в таких облученных замороженных кислотах, как H_2SO_4 . Слабые линии в спектре ЭПР отделены от линий, соответствующих разрешенным переходам, резонансной частотой протона в поле H_r , используемом в спектрометрах ЭПР [140, 142]. Слабые линии обусловлены протонами матрицы, спин которых переворачивается («флип-флоп»), когда происходит изменение ориентации электронных спинов атомов водорода в бли-

жайших ловушках. Это взаимодействие, дипольное по своей природе, приводит к появлению слабых линий с интенсивностью, примерно пропорциональной H_r^{-2} .

7-9. Форма линий в спектрах ЭПР неориентированных систем

В этом разделе мы рассмотрим промежуточный случай между эффективно изотропными системами (им были посвящены первые шесть глав) и сильно ориентированными системами, проанализированными в предыдущих разделах гл. 7. В порошках и некоторых других твердых телах существует ближний порядок, однако главные оси парамагнитной системы могут принимать любые ориентации относительно внешнего магнитного поля. Даже в отсутствие СТВ можно ожидать, что спектр ЭПР распространится на весь интервал значений ΔH , который определяется главными компонентами g -фактора системы. К счастью, линии не распространяются по интервалу ΔH однородно. В противном случае, при значениях ΔH порядка сотен гаусс вообще трудно было бы обнаружить какое-либо поглощение.

7-9а. Форма линий для систем с аксиальной симметрией. В качестве первой модели рассмотрим систему с $S=1/2$ и $I=0$, имеющую тетрагональную симметрию. Монокристаллический образец в этом случае должен давать спектр ЭПР, в котором линии располагаются так, как показано на рис. 7-2. Следует ожидать, что после растирания кристалла в тонкий порошок все ориентации тетрагональной оси окажутся равновероятными. Следовательно, при любом поле H_r между $H_{\perp}$ (соответствующим $g_{\perp}$) и $H_{\parallel}$ (соответствующим $g_{\parallel}$) будет иметь место резонанс в некоторых микрокристаллах. H_r дается выражением

$$H_r = \frac{h\nu}{g_{\text{эфф}}\beta} = \frac{h\nu}{\beta} [g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta]^{-1/2}, \quad (7-54)$$

где θ — угол между осью симметрии и направлением магнитного поля.

Поскольку все ориентации равновероятны, желательно иметь какую-то меру ориентации, отражающую этот факт. Для этой цели удобно воспользоваться понятием телесного угла Ω , стянутого площадью $\mathcal{A}$ на поверхности сферы радиуса r . Величина телесного угла определяется как отношение площади $\mathcal{A}$ к полной поверхности сферы;

$$\Omega = \frac{\mathcal{A}}{4\pi r^2}. \quad (7-55)$$

Для малого поликристаллического образца в центре сферы можно перейти от утверждения, что все ориентации тетрагональ-

ной оси равновероятны, к утверждению, что количество отдельных кристаллических осей, содержащихся в единичном телесном угле, одинаково для любой точки сферы. Если сферу фиксировать относительно магнитного поля, то угол θ между тетрагональными осями и полем H_r будет мерой их ориентации.

Рассмотрим круговой элемент на поверхности сферы, для которого ось z совпадает с направлением поля (рис. 7-9). Площадь элемента равна $2\pi(r \sin \theta) r d\theta$. Следовательно, телесный угол $d\Omega$, стягиваемый этим элементом поверхности, равен

$$d\Omega = \frac{2\pi r^2 \sin \theta d\theta}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta. \quad (7-56)$$

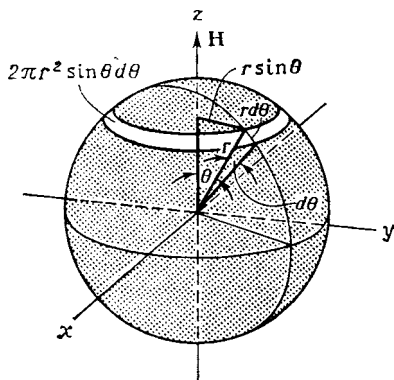


Рис. 7-9. Элемент поверхности сферы [142а].

Тогда телесный угол, соответствующий кристалликам, оси симметрии которых лежат в пределах $\theta, \theta + d\theta$, является мерой вероятности $P(H) dH$ того, что резонансное значение поля будет между H_r и $H_r + dH$. Таким образом,

$$P(H) dH \propto \sin \theta d\theta \quad (7-57)$$

или

$$P(H) \propto \frac{\sin \theta}{dH/d\theta}. \quad (7-58)$$

Рассмотрим, каков смысл числителя и знаменателя в выражении (7-58). Пропорциональность между $P(H)$ (а следовательно, и интенсивностью линии) и $\sin \theta$ отражает тот факт, что имеется очень много систем, оси которых перпендикулярны направлению магнитного поля (т. е. систем, оси которых лежат примерно в экваториальной плоскости на рис. 7-9). И наоборот, в направлении поля ориентированы оси лишь очень немногих систем. Величина $P(H)$ велика, если значение $dH/d\theta$ мало. Это означает, что наиболее велика вероятность наблюдения линии вблизи поворотных точек; $H_{\perp}$ и $H_{\parallel}$ представляют собой экстремальные значения поля и, следовательно, являются поворотными точками. После дифференцирования выражения (7-54) уравнение (7-58) дает

$$P(H) \propto \frac{\beta}{h\nu} \frac{(g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{3/2}}{(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos \theta}. \quad (7-59)$$

Используя для упрощения уравнение (7-54), получим

$$P(H) \propto \left(\frac{h\nu}{\beta} \right)^2 \frac{1}{H_r^3 (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos \theta}. \quad (7-60)$$

При $\theta=0$ значение $P(H)$ конечно. Поскольку $h\nu/\beta = g_{\parallel} H_{\parallel}$,

$$P(H) \propto \frac{1}{H_{\parallel}} = \text{const.} \quad (7-61)$$

В знаменателе выражения (7-60) имеется $\cos \theta$, поэтому $|P(H)|$ монотонно увеличивается до бесконечности при $\theta \rightarrow \pi/2$.

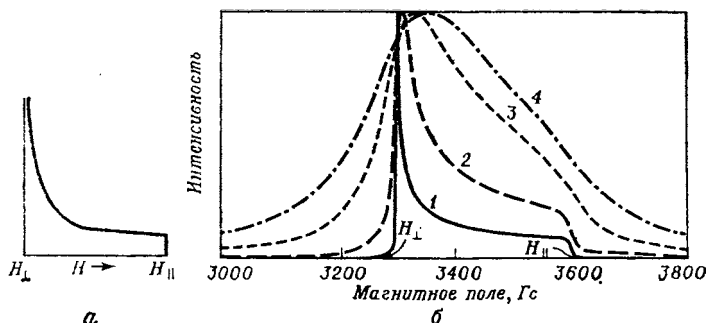


Рис. 7-10. *а* — Идеализированная форма линии поглощения для беспорядочно ориентированной системы, имеющей ось симметрии в отсутствие СТВ ($g_{\perp} > g_{\parallel}$). *б* — Расчетная форма линий для беспорядочной ориентации при наличии аксиальной симметрии. Составляющим лоренцевым линиям приписаны ширины 1, 10, 50 и 100 Гс соответственно [145]. *в* — Спектр ЭПР порошкового образца из кристалла тетрагональной симметрии при $g_{\perp} > g_{\parallel}$ (V_1 -центр в MgO, см. разд. 8-5г).

Этот факт отражен на рис. 7-10, *а*. При различной степени уширения линии поглощения будут принимать форму, показанную на рис. 7-10, *б*. На рис. 7-10, *в* дана форма линии первой производной поглощения для неориентированной системы тетрагональной симметрии. Для порошковых образцов из кристаллов

орторомбической симметрии имеются три поворотные точки. На рис. 7-11 показана форма линии поглощения и ее первой производной для этого случая [143, 144].

Для систем орторомбической симметрии осью z мы будем называть ту ось, для которой компонента g -фактора будет сильнее

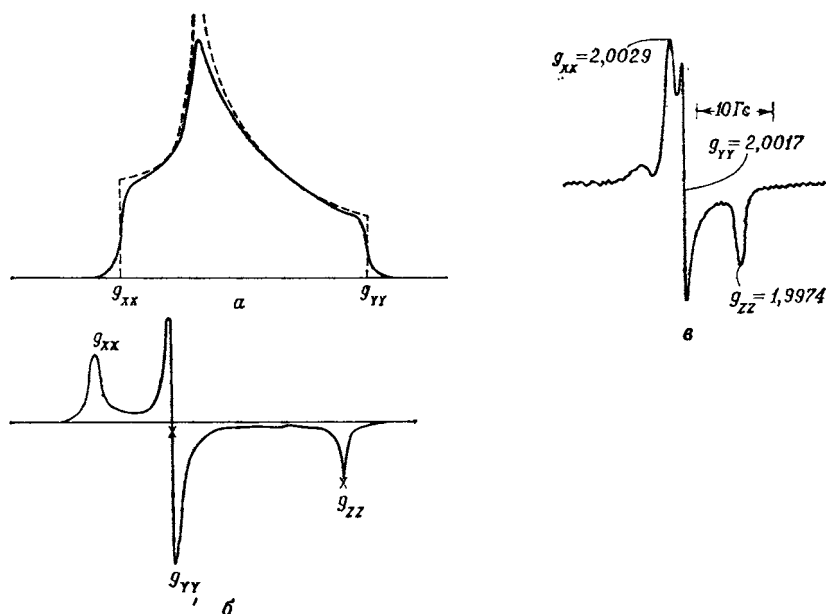


Рис. 7-11. а — Форма линии поглощения для систем орторомбической симметрии. б — Первая производная кривой а. Здесь $g_{xx} > g_{yy} > g_{zz}$. в — Спектр иона CO_2^- на поверхности порошка MgO . Линия слева происходит от кристаллических дефектов другого типа [146].

отличаться от двух других компонент; g_{yy} — промежуточная компонента g -фактора.

7-96. Форма линий сверхтонкой структуры для изотропного g -фактора, $S=1/2$ и при наличии одного ядра с $I=1/2$. Расчет ожидаемой формы линии при наличии сверхтонкого расщепления будет проведен для случая изотропного g -фактора при $S=1/2$ и $I=1/2$. Нужно рассмотреть диполь-дипольное взаимодействие неспаренного электрона с протоном при всех возможных ориентациях вектора $\mathbf{r}$, соединяющего электрон и ядро (рис. 3-3). Угол θ между этим вектором и направлением поля может изменяться от 0 до π . Положения разрешенных линий сверхтонкой структуры даются уравнениями (7-32), которые можно переписать

сать в виде

$$\cos \theta = \pm \left[\frac{4g^{2\beta^2} (\Delta H)^2 - \hbar^2 (A_0 - B)^2}{\hbar^2 3B (2A_0 + B)} \right]^{1/2}, \quad (7-62)$$

где $\Delta H = H_r - H'$. Дифференцируя, получим

$$\frac{\sin \theta}{d(\Delta H)/d\theta} = \pm \frac{4g^{2\beta^2} \Delta H}{\hbar^2 3B (2A_0 + B) \cos \theta} \quad (7-63)$$

$$= \pm \frac{2g^{\beta^2}}{3\hbar B (2A_0 + B) \cos \theta} [(A_0 - B)^2 + 3B (2A_0 + B) \cos^2 \theta]^{1/2} \propto P(H). \quad (7-64)$$

Из уравнения (7-58) видно, что произведение в уравнении (7-64) пропорционально интенсивности поглощения $P(H)$. Знак выбирается так, чтобы значение $P(H)$ всегда было положительно. Поскольку $M_I = \pm 1/2$, значения $P(H)$ будут ограничены двумя отдельными огибающими.

Полезно преобразовать уравнение (7-64), введя параметр $\eta = B/A_0$ [134]:

$$P(H) \propto \frac{[(1 - \eta)^2 + 3\eta (2 + \eta) \cos^2 \theta]^{1/2}}{\eta (2 + \eta) \cos \theta}. \quad (7-65)$$

На рис. 7-12 приведены графики зависимости $P(H)$ от ΔH для ряда значений η . Форма огибающей $P(H)$ очень чувствительна к изменениям η . В частности, при $\eta = -2$ сверхтонкое расщепление вообще не зависит от ориентации! Такой случай легко спутать с чисто изотропным взаимодействием. Единственный способ различить эти две возможности — исследовать ту же систему в жидкости низкой вязкости, когда может наблюдаться только истинное изотропное сверхтонкое расщепление. При $\eta = +1$ $P(H)$ также не зависит от ΔH , за исключением точки $\Delta H = 0$, где имеется особенность. Отметим, что случай $\eta = +1$ является единственным, для которого экспериментально наблюдаемое сверхтонкое расщепление может приближаться к нулю.

Во всех случаях (кроме $\eta = +1$) $P(H)$ имеет конечное значение при $\theta = 0$ и монотонно возрастает до бесконечности при $\theta = 90^\circ$. Кривые на рис. 7-12 были построены в предположении, что форма линий описывается δ -функцией. Для линий конечной ширины обнаруживается такое же уширение, как и на рис. 7-10, б.

Форма линии первой производной поглощения очень похожа на ту, которая изображена на рис. 7-10, в. Разница лишь в том, что спектр повторяется для каждой компоненты сверхтонкой структуры. На рис. 7-13 показан спектр ЭПР радикала FCO, ориентированного случайным образом в матрице твердого СО при 4,2 К. Хотя в данном случае симметрия не совсем аксиаль-

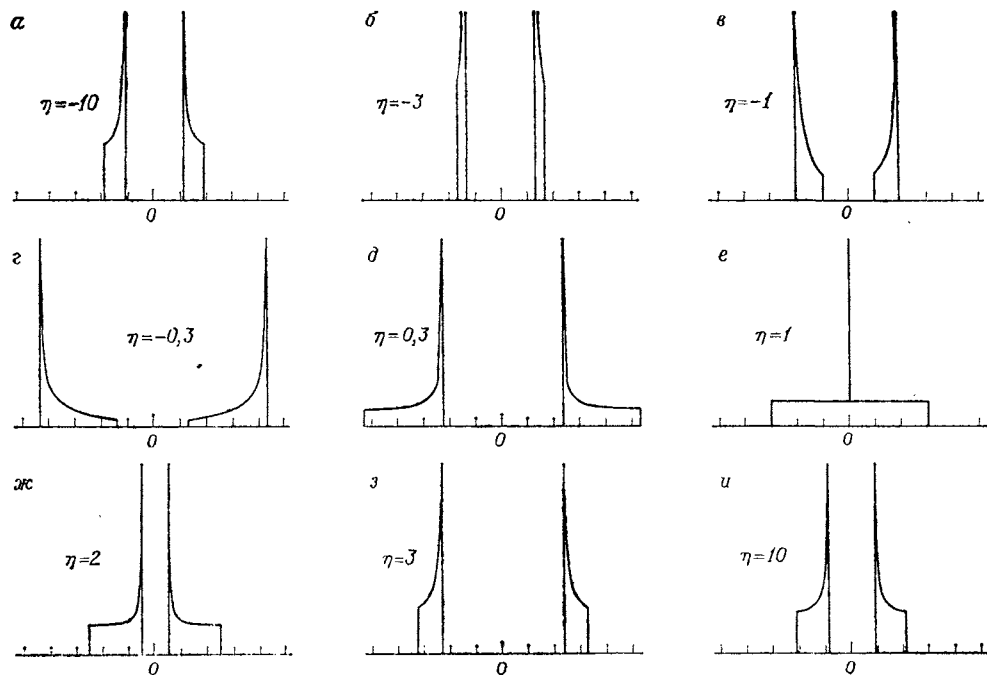
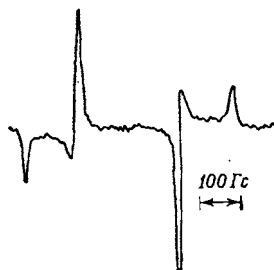


Рис. 7-12. Формы линий сверхтонкой структуры для беспорядочно ориентированной парамагнитной системы с $S=1/2$, $I=1/2$, имеющей изотропный g -фактор, для девяти определенных значений $\eta=B/A_0$. Графики построены в координатах $P(H)-\Delta H$ в относительных единицах при использовании уравнения (7-65).

ная, для упрощения примем, что имеет место аксиальная симметрия. Расстояние между крайними линиями спектра равно

Рис. 7-13. Спектр ЭПР радикала FCO в матрице CO при 4,2 К [147].

Частота равна 9123,97 МГц. g -Фактор этого радикала почти изотропен. Как видно из частичного расщепления второй линии слева, симметрия тензора СТВ не является точно аксиальной.



$\frac{h}{g\beta} |A_0 + 2B| \approx 514$ Гс. Однако расстояние между внутренними линиями равно $\frac{h}{g\beta} |A_0 - B| = 246$ Гс. Отсюда можно заклю-

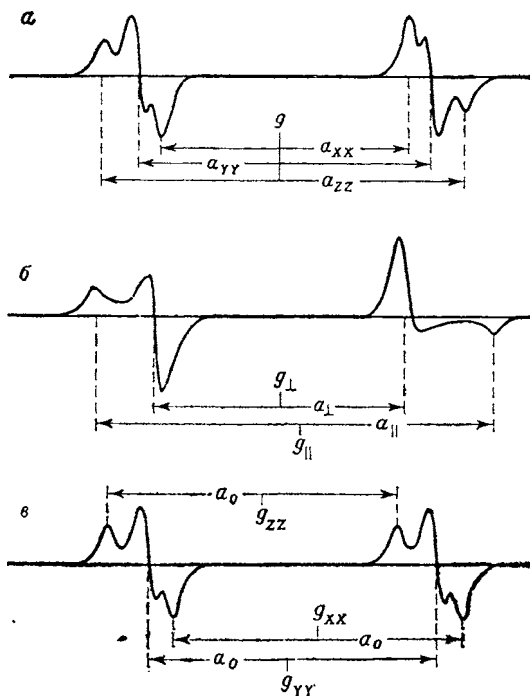


Рис. 7-14. Примеры спектров ЭПР (первая производная поглощения) порошковых образцов при наличии сверхтонкого расщепления на одном ядре с $I=1/2$ [150].

a — изотропные g -факторы: $a_{ZZ} > a_{YY} > a_{XX}$; $б$ — случай аксиальной симметрии: $g_{\perp} < g_{\parallel}$; $а_{\perp} > a_{\parallel}$; $в$ — сверхтонкое взаимодействие аксиально-симметрично: $g_{XX} < g_{YY} < g_{ZZ}$.

чить, что или $A_0 \approx \pm 940$ МГц, $B \approx \pm 250$ МГц, или $A_0 \approx \pm 20$ МГц, $B \approx \pm 710$ МГц. Правильным является первый вариант, но для разрешения этой альтернативы нужны дополнительные сведения (такие, например, как данные о близких по строению радикалах) [147].

Если симметрия ниже аксиальной или имеет место СТВ более чем с одним ядром, или велика анизотропия g -фактора, то следует пользоваться другими соотношениями. В частности, случай орторомбической симметрии при изотропном g -факторе рассматривается в работах [134, 148], а случай аксиальной симметрии при сопоставимых величинах анизотропии g -фактора и СТВ — в работе [149]. Хотя в простых случаях существует возможность определения некоторых или всех компонент g и A , мы хотели бы предупредить читателя о большой вероятности ошибочной интерпретации спектров. На рис. 7-14 приведены идеализированные формы линий первой производной для некоторых простых систем. Проблемы, возникающие в связи с малыми сверхтонкими расщеплениями и сателлитными линиями (как, например, проблемы, обсуждавшиеся в разд. 7-8), могут быть весьма сложными [151].

Задачи

7-1. Пусть кристалл содержит аксиально-симметричные парамагнитные дефекты с $S = 1/2$ и СТВ с ядром $I = 1/2$.

(а) Как будет влиять на спектр ЭПР такое вращение кристалла, чтобы магнитное поле лежало в плоскости, содержащей ось симметрии дефекта?

(б) Как будет вести себя спектр ЭПР при вращении кристалла, когда магнитное поле направлено перпендикулярно оси симметрии дефекта?

7-2. Покажите, что при $g_{xx} = g_{yy}$ уравнение (7-6б) переходит в уравнение (7-3). (Напомним, что $I_x^2 + I_y^2 + I_z^2 = 1$.)

7-3. Покажите, что для $2p_z$ -орбитали среднее значение $(3 \cos^2 \alpha - 1)$ равно $-2/5$.

7-4. Относительно осей симметрии кристалла получен следующий тензор СТВ:

$$\begin{bmatrix} 15 & 0 & 0 \\ 0 & 11 & -1,73 \\ 0 & -1,73 & 9 \end{bmatrix}.$$

Каковы диагональные значения g -тензора?

7-5. (а) Покажите, что матрица собственных векторов (матрица направляющих косинусов) $\mathcal{L}$ из уравнения (7-45) приводит тензор A из уравнения (7-44) к диагональному виду.

(б) Выразите направление главной оси Z через углы, которые она образует с осями x , y и z .

7-6. На рис. 7-15 показано изменение синглетного спектра ЭПР парамагнитного дефекта при сканировании магнитного поля в плоскостях ab , ac и bc соответственно. Кристалл относится к орторомбическому типу симметрии; $\nu = 9,520$ ГГц.

(а) Путем интерполяции установите из этих графиков g^2 -тензор.

(6) Приведите тензор к диагональному виду и получите таким образом главные значения g (все они положительны), а также матрицу направляющих косинусов.

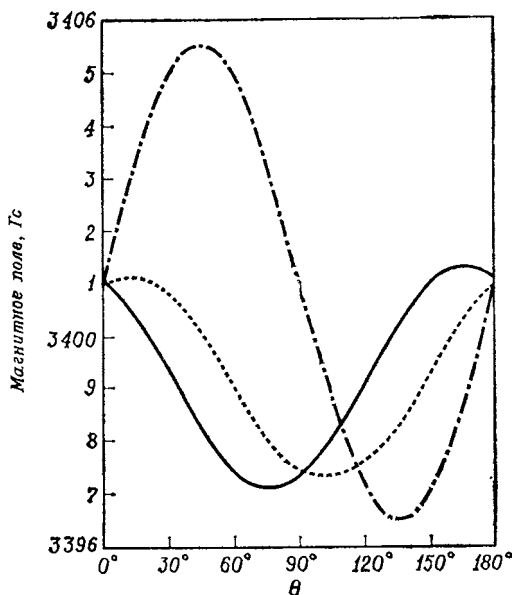


Рис. 7-15. Изменение резонансного поля H_r в зависимости от поворота в плоскостях ab (·—·—·—·), ac (·····) и bc (—) орторомбического кристалла.

7-7. Покажите, что уравнение (7-19) можно записать в следующей эквивалентной форме:

$$g_{\text{эфф}}^2 = \alpha + \beta \cos 2\theta + \gamma \sin 2\theta,$$

где

$$g_{XX}^2 = \alpha + \beta, \quad g_{YY}^2 = \alpha - \beta \quad \text{и} \quad g_{XY}^2 = \gamma.$$

7-8. Ди-трет-бутилиминоксильный радикал можно ввести в качестве изоморфной примеси в матрицу 2,2,4,4-тетраметилциклобутан-1,3-диона. В системе координат abc' моноклинного кристалла получены следующие значения тензоров A^2 и g^2 :

A_{xx}^2	54,86 (Гс) 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

(а) Покажите, что в системе координат, связанной с главными осями системы, получены следующие значения тензоров:

$$A_{XX} = 7,85 \text{ Гс} \quad g_{XX} = 2,0087$$

$$A_{YY} = 5,60 \text{ „} \quad g_{YY} = 2,0061$$

$$A_{ZZ} = 32,01 \text{ „} \quad g_{ZZ} = 2,0024$$

(б) Найдите направляющие косинусы тензоров $\mathbf{A}$ и $\mathbf{g}$.

(в) Из кристаллической структуры следует, что плоскость фрагмента $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{N—O}$ совпадает с плоскостью ac' кристалла. Связь N—O образует угол около 34° с осью a . Обычно полагают, что наибольшее из главных значений тензора $\mathbf{A}$ соответствует направлению $2p_z$ -орбитали азота. Используя значения направляющих косинусов, полученных в пункте (б), проверьте справедливость этого предположения (данные взяты из работы [152]; эта система ранее была исследована в работе [153]).

7-9. Покажите, что выражение для сверхтонкого расщепления

$$\Delta H = \{(a_0 - b)^2 + 3b(2a_0 + b) \cos^2 \theta\}^{1/2}$$

(справедливое для обычного случая, когда поле, обусловленное СТВ, много больше внешнего поля) при изотропном взаимодействии $a_0 = 0$ сводится к выражению

$$\Delta H = b(1 + 3 \cos^2 \theta)^{1/2}.$$

Используя биномиальное разложение квадратного корня, покажите также, что если можно пренебречь b^2 по сравнению с a^2 , то общее выражение сводится к знакомому нам виду

$$\Delta H = a_0 + b(3 \cos^2 \theta - 1).$$

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ ЭПР КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Спектры ЭПР ориентированных кристаллов могут быть значительно сложнее, чем спектры жидких образцов. Вместе с тем в них может быть заключена дополнительная полезная информация. Можно рассчитывать, что из этих спектров удастся извлечь сведения о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях, симметрии парамагнитных центров, а также о природе и локализации соседних атомов. Кроме того, в твердой фазе можно наблюдать образование многих парамагнитных частиц, которые слишком активны химически или недостаточно устойчивы, чтобы их можно было наблюдать в жидком растворе.

В этой главе мы рассмотрим на многочисленных примерах, как из анализа g - и A -тензоров можно получить сведения об органических свободных радикалах, неорганических свободных радикалах, а также о точечных дефектах в твердых телах. В некоторых случаях будут приведены спектры ЭПР, в других — будет предполагаться, что величины основных компонент спектра уже получены методами, изложенными в гл. 7.

Поведение спектров ЭПР высоковязких растворов будет обсуждаться в гл. 9. Гл. 8, за небольшими исключениями, посвящена системам с $S = 1/2$. Системы с $S \geq 1$ рассматриваются в гл. 10—12.

8-1. Получение свободных радикалов в твердой фазе

Наиболее многочисленную группу из исследованных ориентированных радикалов образуют свободные радикалы, полученные действием различных излучений. Для облучения широко используются ультрафиолетовый свет, рентгеновские и γ -лучи. Иногда образуется сразу несколько типов парамагнитных центров, однако путем отжига и другими специальными приемами обработки обычно удастся уменьшить число типов различных парамагнитных частиц до одного или двух. Например, при γ -облучении малоновой кислоты образуется не только свободный радикал $\text{HOOC}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$ [154], но и радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$ [155]. Бомбардировка органических монокристаллов атомами водорода дает ряд интересных свободных радикалов, особенно в тех

случаях, когда атомы водорода могут присоединяться по двойным связям [156]. Можно утверждать, что почти всякая обработка органических монокристаллов излучением высокой энергии приводит к образованию свободных радикалов.

Анизотропные свойства стабильных радикалов можно изучать, если подобрать подходящую изоморфную диамагнитную матрицу, которая нужна, чтобы свести к минимуму спин-спиновые взаимодействия. Первым радикалом, исследованным этим способом, был, вероятно, пероксиламиндисульфонат-ион $[\text{NO}(\text{SO}_3)_2^-]$ в кристаллической матрице гидроксиламиндисульфоната калия $[\text{K}_2\text{NOH}(\text{SO}_3)_2]$ [157].

Многие реакционноспособные радикалы удалось стабилизировать путем захвата в ловушки при низкой температуре методом изоляции в матрице [158]. В качестве матрицы обычно используют такие инертные вещества, как азот, аргон или метан. В некоторых случаях можно получить ценную информацию даже при беспорядочной ориентации радикалов в матрице.

8-2. π -Электронные органические радикалы

8-2а. Идентификация радикалов. Первый шаг при идентификации радикальных частиц обычно заключается в установлении главных значений g -тензора и тензора СТВ. Эти данные можно получить методами, изложенными в гл. 7. Поскольку большинство органических свободных радикалов в растворах характеризуется почти изотропным g -фактором, совпадающим с g -фактором свободного электрона, для идентификации радикалов g -тензор не всегда оказывается полезным. При идентификации радикалов в твердых телах наиболее важными характеристиками оказываются главные значения тензора СТВ.

К счастью, большая часть свободных радикалов, захваченных в монокристалле, может занимать лишь ограниченное число типов центров, определяемое, как правило, операциями симметрии кристалла-хозяина. Для данного радикала число типов центров локализации обычно связано с числом молекул в элементарной ячейке. Поэтому для успешного анализа спектра ЭПР ориентированных радикалов нужны детальные сведения о кристаллической структуре матрицы. Если магнитное поле направлено параллельно или перпендикулярно одной из кристаллографических осей, то некоторые или все типы радикальных центров могут стать эквивалентными. При этом спектр ЭПР существенно упрощается. Спектр на рис. 8-1 соответствует определенной ориентации радикала, полученного рентгеновским облучением β -янтарной кислоты $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ [159]. Когда магнитное поле перпендикулярно оси b кристалла и образует угол 100° с осью a , соответствующие главные оси радика-

лов, занимающих два типа центров, образуют с направлением поля одинаковые углы. Основные линии в спектре легко интерпретируются как дублет 1:1, каждая компонента которого расщепляется в триплет 1:2:1 с несколько меньшей константой СТС. Разумно предположить, что этот спектр дает радикал, образующийся путем отщепления алифатического атома водорода: $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$.

При избранной ориентации дублет возникает от одного из β -атомов водорода, тогда как триплет 1:2:1 получается из-за случайной эквивалентности констант СТВ с другим β -атомом и α -атомом водорода.

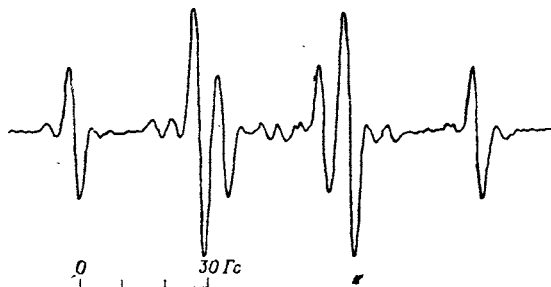


Рис. 8-1. Спектр ЭПР облученного рентгеновскими лучами монокристалла β -янтарной кислоты [159].

Поле приложено перпендикулярно кристаллической оси b и образует угол 100° с осью a .

После такой предположительной идентификации записывают спектры для нескольких различных ориентаций кристалла относительно магнитного поля. Анализ этих спектров методами, описанными в гл. 7, дает главные значения и направляющие косинусы g -тензора и тензора СТВ. Система координат, связанная с главными осями g -тензора, определяется типом центра, занятого радикалом. Главные оси g -тензора и тензора СТВ не обязательно должны совпадать. Так, например, главные оси тензора СТВ для β -атомов водорода радикала янтарной кислоты не совпадают друг с другом и с главными осями g -тензора.

В принципе для идентификации органических радикалов, полученных действием ионизирующего излучения, может быть полезно селективное дейтерирование. Однако в некоторых случаях после облучения происходит обмен дейтронов и протонов с молекулами матрицы [160—162]. При этом дейтерирование может привести к ошибочной интерпретации спектров радикалов [163].

При наличии двух типов радикалов они могут по-разному насыщаться микроволновой мощностью. В благоприятных условиях удается полностью смазать один из спектров за счет его уширения, выявив тем самым другой спектр в отчетливой форме.

Широко применяется метод регистрации спектров ЭПР на более высоких частотах, например на 35 ГГц. При этом благодаря различию в компонентах g -фактора расстояние между линиями от двух различных радикалов увеличивается, в то время как расстояние между линиями от одного и того же радикала в первом приближении не изменяется. Крайне слабые на частоте 9,5 ГГц линии, соответствующие запрещенным переходам (т. е. переходам с $\Delta M_I = \pm 1$), усиливаются при переходе к частоте 35 ГГц (рис. 7-8).

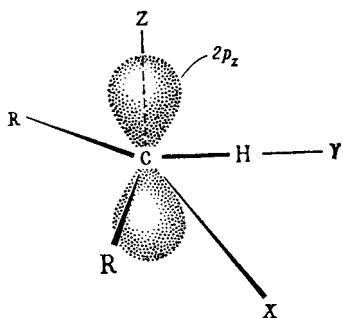


Рис. 8-2. Главные оси радикала
 $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C-H \\ \diagdown \\ R \end{array}$ [154].

8-26. Алифатические радикалы.

Опубликовано много исследований спектров ЭПР монокристаллов облученных алифатических органических соединений [164]. Усилия исследователей были направлены главным образом на изучение таких веществ, которые легко образуют монокристаллы известной структуры. Излюбленными объектами в этой области являются насыщенные дикарбоновые кислоты, их соли и некоторые простые аминокислоты. Чаще всего при комнатной температуре обнаруживаются радикалы,

в которых π -электрон центрирован на атоме углерода, образующем тригональную систему связей. Радикал обычно получается путем отщепления атома водорода от молекулы. В радикалах такого типа неспаренный электрон преимущественно локализуется на $2p_z$ -орбитали тригонального углерода. Главная ось p -орбитали перпендикулярна плоскости радикала. На рис. 8-2 показана модель такой структуры. Поскольку ядро ^{12}C имеет нулевой спин, обыкновенно наблюдается только СТВ с протонами. В некоторых случаях можно наблюдать также расщепление на ^{13}C .

В гл. 6 было показано, что для α -протона константа изотропного СТВ отрицательна. Табл. 6-2 позволила сделать вывод, что для радикала CN_3 значение Q_α равно 23,04 Гс. В качестве среднего значения Q для различных органических соединений было выбрано 27,0 Гс. При $g = g_e$ эти два значения соответствуют энергиям изотропного СТВ, равным 64 и 76 МГц. Между электроном и протоном имеется также анизотропное СТВ диполь-дипольного типа. На рис. 8-3 показана качественная картина анизотропного СТВ с протоном в группе $\text{C}-\text{H}$.

При Н, направленном вдоль связи $\text{C}-\text{H}$ (рис. 8-3, а), p -орбиталь в основном располагается в области, где $(3 \cos^2 \theta - 1) >$

$>0^*$ [коэффициент $(1 - 3 \cos^2 \theta)$ в уравнении (3-2) мы умножили на -1 , чтобы учесть отрицательный знак магнитного момента электрона]. Таким образом, анизотропное СТВ при такой ориентации **H** должно быть большим и положительным. На рис. 8-3, б **H** перпендикулярно связи С—Н и оси p -орбитали. Теперь p -орбиталь почти полностью располагается в области, где $(3 \cos^2 \theta - 1) < 0$. Поэтому следует ожидать, что анизотропное СТВ будет большим и отрицательным. Наконец, на рис. 8-3, в **H** перпендикулярно связи С—Н, но параллельно оси p -орбитали; последняя распределяется почти поровну между положительной и отрицательной областями $(3 \cos^2 \theta - 1)$. При этом анизотропный вклад должен быть небольшим. Если оси координат X , Y и Z направить как на рис. 8-2 и 8-3, то, как показывают расчеты [132], получается следующий тензор анизотропного СТВ:

$$T^H = \begin{bmatrix} -38 & 0 & 0 \\ 0 & +43 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \end{bmatrix} \text{ Мгц.} \quad (8-1)$$

Опыты с радикалом малоновой кислоты сыграли особенно важную роль, так как в них впервые был установлен знак константы изотропного СТВ для протонов С—Н-группы. Был получен следующий тензор протонного СТВ:

$$A^H = \begin{bmatrix} \pm 91 & 0 & 0 \\ 0 & \pm 29 & 0 \\ 0 & 0 & \pm 58 \end{bmatrix} \text{ Мгц.} \quad (8-2)$$

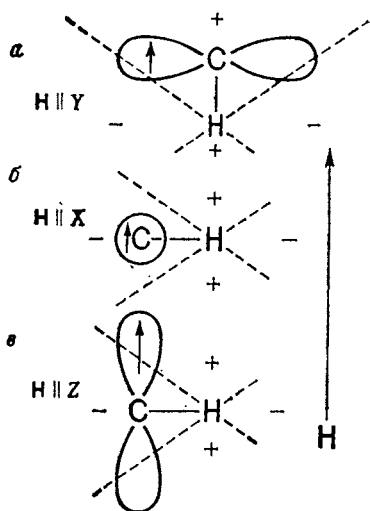


Рис. 8-3. Знак анизотропного сверхтонкого взаимодействия α -протонов в ориентированных радикалах [164].

Пунктиром обозначены конусы, образуемые узловыми точками функции $(3 \cos^2 \theta - 1)$. Направления X , Y и Z такие же, как на рис. 8-2. а — **H** параллельно связи С—Н (оси Y); б — **H** перпендикулярно связи С—Н и оси $2p_z$ -орбитали; в — **H** параллельно оси $2p_z$ -орбитали.

* Строго говоря, угловая зависимость СТВ задается уравнением (7-326). Однако правильные заключения об относительной величине главных компонент тензора СТВ можно получить и на основе изложенных здесь соображений.

Следовательно, константа изотропного сверхтонкого взаимодействия A_0^H (одна треть след матрицы A^H) равна ± 59 МГц. Тогда T^H можно выбрать двумя способами:

$$T^H = \begin{bmatrix} -32 & 0 & 0 \\ 0 & +30 & 0 \\ 0 & 0 & +1 \end{bmatrix} \quad \text{или} \quad \begin{bmatrix} +32 & 0 & 0 \\ 0 & -30 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (8-3)$$

Левый тензор соответствует отрицательному A_0^H , а правый — положительному. Сопоставление тензора (8-3) с теоретическим тензором (8-1) показывает, что константа A_0^H должна быть отрицательной.

Сравнение элементов T_0^H в тензоре (8-3) с теоретическим тензором (8-1) позволяет грубо оценить π -электронную спиновую плотность ρ_s . Исходя из наибольших компонент T^H в выражениях (8-1) и (8-3), можно заключить, что $\rho_s \approx 0,75$. Это хорошо согласуется со значением $\rho_s \approx 0,79$ для изотропного СТВ, полученного в предположении, что $Q_\alpha = -76$ МГц (разд. 6-4). Изучение большого числа различных радикалов показывает, что описанная выше модель хорошо работает. Если получается такой тензор СТВ, то это надежно подтверждает взаимодействие электрона с α -протоном.

Совершенно другая ситуация возникает при сверхтонком расщеплении на β -протонах. В этом случае взаимодействие неизменно оказывается почти изотропным. Поскольку β -протоны находятся дальше от радикального атома углерода и поскольку энергия диполь-дипольного взаимодействия убывает как r^{-3} , неудивительно, что для β -протонов обнаруживается лишь незначительная анизотропия СТВ. Однако удивительно то, что величины изотропного СТВ с α - и β -протонами почти одинаковы. Было предложено объяснение этого факта на основе механизма сверхсопряжения, в котором предполагается небольшой перенос электрона от β -атомов водорода на p -орбиталь радикального углерода, что приводит к появлению спиновой плотности на $1s$ -орбиталях β -атомов водорода (разд. 6-6). Такое взаимодействие будет наиболее эффективным, когда связь C—H в алкильной группе направлена перпендикулярно плоскости радикала, и менее эффективным, когда эта связь лежит в плоскости радикала. Для константы СТВ с β -протонами предложено следующее соотношение [159, 164a, 1646]:

$$A_\beta = A_1 + A_2 \cos^2 \theta, \quad (8-4)$$

где θ — двугранный угол, определяемый как показано на рис. 8-4.

Значение A_2 примерно равно $+140$ МГц, а значение A_1 обычно бывает небольшим (от 0 до 10 МГц) [164в].

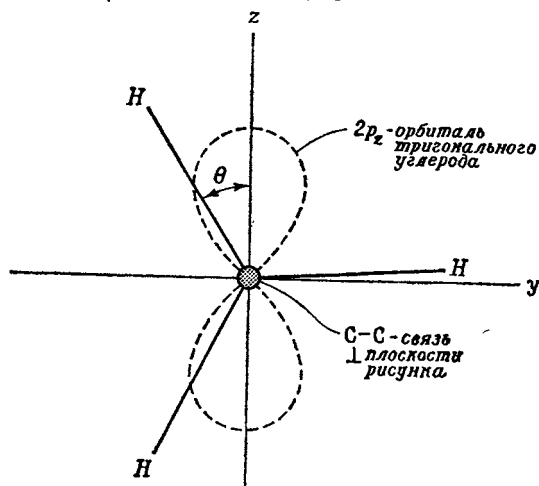


Рис. 8-4. Ориентация связей с метильными атомами водорода в радикале $\dot{R}CH_3$.

Если β -атомы водорода могут свободно вращаться (как в случае метильной группы), то для константы СТВ с β -протонами следует ожидать значение $A_1 + A_2/2$, поскольку среднее значение $\cos^2\theta$ равно $1/2$. Для радикала $CH_3\dot{C}HCOOH$ при 300 К наблюдаемая константа изотропного СТВ с β -протонами равна $+70$ МГц, причем все три β -протона эквивалентны [164в]. Соответствующий спектр показан на рис. 8-5, а. Однако при охлаждении кристалла до 77 К в спектре происходят значительные изменения, как можно видеть из рис. 8-5, б. Анализ показывает, что теперь три β -протона становятся неэквивалентными и характеризуются следующими константами СТВ: $+120$, $+76$ и $+14$ МГц соответственно. Очевидный вывод состоит в том, что

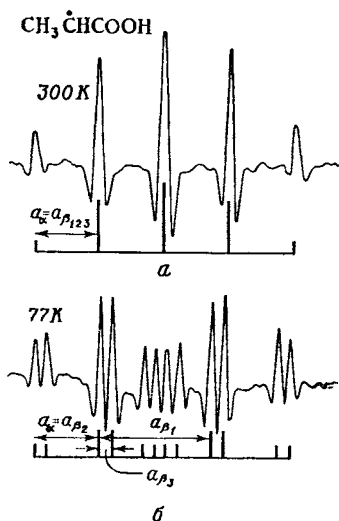


Рис. 8-5. Вторая производная ЭПР-поглощения радикала $CH_3\dot{C}HCOOH$ при 300 К (а) и при 77 К (б) [164в].

прекратилось вращение метильной группы. Величины констант СТВ указывают на ориентацию, при которой $\theta_1=18$, $\theta_2=138$ и $\theta_3=258^\circ$.

Во многих облученных органических монокристаллах наблюдали сверхтонкое расщепление на ^{13}C и ^{14}N . Обычно неспаренный электрон взаимодействует с тем атомом (^{13}C или ^{14}N), на $2p_z$ -орбитали которого он локализован. В этом случае тензор анизотропного СТВ характеризуется примерно аксиальной симметрией. Если тензор действительно имеет аксиальную симметрию, то нетрудно сопоставить результаты с расчетными данными (табл. III). Тензоры анизотропного СТВ с ядрами ^{13}C и ^{14}N в случае одного электрона на $2p_z$ -орбитали были рассчитаны с помощью волновых функций, полученных методом самосогласованного поля:

$$T^{\text{C}} = \begin{bmatrix} -91 & 0 & 0 \\ 0 & -91 & 0 \\ 0 & 0 & +182 \end{bmatrix} \quad \text{Мгц}, \quad (8-5)$$

$$T^{\text{N}} = \begin{bmatrix} -48 & 0 & 0 \\ 0 & -48 & 0 \\ 0 & 0 & +96 \end{bmatrix} \quad \text{Мгц}. \quad (8-6)$$

Здесь система координат, связанная с главными осями, такая, как на рис. 8-2. Максимальное значение соответствует направлению магнитного поля вдоль оси p -орбитали. Аксиальная симметрия возникает из-за цилиндрической симметрии $2p_z$ -орбитали. Другими словами, тензор анизотропного СТВ должен иметь общий вид

$$T = \begin{bmatrix} -B & 0 & 0 \\ 0 & -B & 0 \\ 0 & 0 & +2B \end{bmatrix}. \quad (8-7)$$

Значения B приведены в пятом столбце табл. III. Они рассчитаны из самосогласованных волновых функций с помощью выражения $B = 2/5 h^{-1} g \beta g_N \beta_N \langle r^{-3} \rangle$.

Для радикала малоновой кислоты получен следующий тензор анизотропного СТВ с ^{13}C [164г, 219]:

$$T^{\text{C}} = \begin{bmatrix} -70 & 0 & 0 \\ 0 & -50 & 0 \\ 0 & 0 & +120 \end{bmatrix} \quad \text{Мгц}. \quad (8-8)$$

Небольшие различия между компонентами X и Y , вероятно, определяются ненулевой спиновой плотностью на карбоксильных группах. Матричный элемент $+120$ МГц в тензоре (8-8) можно сопоставить с матричным элементом $+182$ МГц в тензоре (8-5). Отношение 0,66 дает еще одну оценку π -электронной спиновой плотности ρ_s на центральном атоме углерода.

Примером почти аксиальной симметрии тензора СТВ с ядром ^{14}N может служить радикал $\text{N}(\text{SO}_3)_2^-$. Главные значения T^{N} равны $+70, -35, -35$ [221].

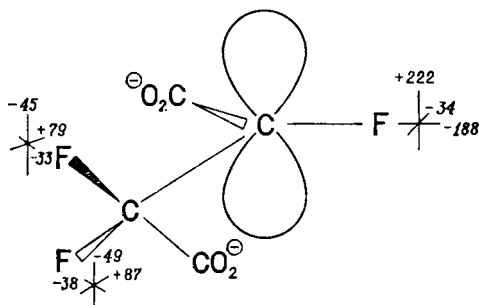
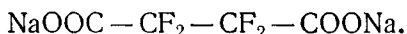


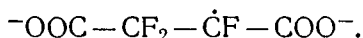
Рис. 8-6. Радикал $^-\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CO}_2^-$ в монокристалле перфторсукцината натрия [137].

Каждая из показанных на рисунке систем координат представляет ориентацию главных осей тензора СТВ с соответствующим атомом фтора. Числа — главные значения (в мегагерцах) тензора анизотропного СТВ.

В виде монокристаллов были изучены также некоторые фторированные радикалы. Особенно интересным оказался радикал, полученный из динатриевой соли перфторянтарной кислоты [137]:



По-видимому, радикальная форма представляет собой



Сверхтонкое расщепление наблюдается и на α -, и на β -атомах фтора. Тензоры анизотропного СТВ приведены на рис. 8-6. Примерно указаны также направления главных осей тензоров. Тензор для α -атома фтора был рассчитан в разд. 7-7.

В противоположность типичным тензорам анизотропного СТВ с α -протонами тензор для α -атома фтора имеет максимальное значение вдоль оси Z (т. е. перпендикулярно плоскости радикала). Такой тип тензора характерен для ядер, преимущественно взаимодействующих с электронной спиновой плотностью на p -орбиталях этого же атома. Ожидаемый анизотропный тензор

для единичной спиновой плотности на p -орбитали атома фтора таков (табл. III):

$$\mathbf{T}_\alpha^F = \begin{bmatrix} -1515 & 0 & 0 \\ 0 & -1515 & 0 \\ 0 & 0 & +3030 \end{bmatrix} \text{ Мгц.} \quad (8-9)$$

Максимальное значение соответствует направлению p -орбитали. Исходя из численного значения Z -компоненты $\mathbf{T}_\alpha^F$ можно заключить, что $\rho_{F\alpha} \approx 0,09$. Такой результат можно рассматривать как доказательство частичного переноса электронной плотности от $2p_z$ -орбитали фтора на $2p_z$ -орбиталь атома углерода.

В отличие от почти изотропных СТВ с β -протонами взаимодействие с β -атомами фтора сильно анизотропно. Наблюдаемый большой вклад анизотропного взаимодействия возможен только в том случае, если на p -орбитали атома фтора имеется ненулевая спиновая плотность. Спиновая плотность на s -орбитали дала бы только изотропное СТВ. Расположение главных осей тензоров СТВ с β -атомами фтора позволяет сделать вывод, что взаимодействие, которое влечет за собой появление спиновой плотности на p -орбиталях β -атомов фтора, определяется непосредственным перекрыванием этих орбиталей с $2p_z$ -орбиталью атома углерода. О важности таких p — π -взаимодействий свидетельствуют также некоторые другие данные по спектрам ЯМР и ЭПР в растворах [54, 222].

8-2в. Радикалы ненасыщенных органических соединений. Были получены некоторые радикалы в монокристаллах ненасыщенных соединений. Одним из наиболее интересных был радикал, образующийся при действии рентгеновского излучения на глутаконовую кислоту [165]



Продукт облучения представляет собой замещенный аллильный радикал:



Исследование анизотропного СТВ показывает, что π -электронная спиновая плотность на центральном атоме углерода отрицательна в соответствии с предсказаниями теории.

В монокристаллической матрице были изучены циклические полиеновые радикалы C_5H_5 [28] и C_7H_7 [26], полученные соответственно из циклопентадиена и циклогептатриена. Эти примеры интересны потому, что позволяют по изотропному СТВ оценить Q_α (разд. 5-3).

8-3. Органические радикалы σ -типа

Во всех рассмотренных ранее радикалах неспаренный электрон преимущественно локализован на $2p_z$ - или π -орбиталях. Хотя и в этих случаях наблюдаются небольшие изотропные вклады в СТВ, они возникают главным образом благодаря косвенному механизму, описанному в гл. 6. При этом ядро, как правило, расположено в узловой плоскости $2p_z$ -орбитали или рядом с ней.

Однако для многих радикалов константы СТВ составляют от 150 до 400 МГц. Это слишком сильное взаимодействие, чтобы его можно было объяснить с помощью косвенного механизма. Поэтому приходится допустить, что орбиталь спаренного электрона в значительной мере имеет s -характер. В таких радикалах в грубом приближении можно считать, что неспаренный электрон занимает положение, которое обычно занято атомом. Другими словами, неспаренный электрон преимущественно локализован на σ -орбиталях, которая в обычных соединениях образует связь с другим атомом, например с атомом водорода. Как правило, в σ -орбиталях значителен вклад s -орбитали. Поэтому большие константы изотропного СТВ характерны для σ -радикалов, причем эти константы должны быть положительными, так как имеет место прямое взаимодействие протона с s -компонентой

σ -орбитали. В этинильном радикале $\dot{C}\equiv C-H$ неспаренный электрон в основном занимает ту орбиталь, которая в молекуле ацетилена направлена к атому водорода. Точно так же в винильном радикале неспаренный электрон преимущественно локализован на той орбиталях, по которой в молекуле этилена образуется связь с атомом водорода. Еще один пример дает формиль-

ный радикал $H-\dot{C}=O$, который получается из формальдегида H_2CO . Угол между связями в формильном радикале, по-видимому, равен 120° [166]. Весьма близок к нему радикал $F-\dot{C}=O$. В каждом из этих случаев константа СТВ предполагается положительной, что, несомненно, определяется значительным вкладом s -компоненты в связи $C-H$ и $C-F$. Так, например, в радикале HCO спиновая плотность на $1s$ -орбиталях атома водорода примерно равна 0,27, так как константа СТВ с протоном составляет 384 МГц [147]. Это самая большая константа сверхтонкого расщепления на протоне, не считая атома водорода. Большое преобладание прямого (положительного) вклада s -орбитали в СТВ над косвенным (отрицательным) вкладом, который обсуждался в гл. 6, является общим свойством σ -радикалов.

Величина изотропного сверхтонкого расщепления на ^{13}C дает дополнительные указания о том, сколь велик вклад s -орбитали.

Например, для плоского радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ значение a^{C} равно 38,5 Гс (разд. 6-7), тогда как для радикала $\dot{\text{C}}\text{F}_3$ оно составляет 271,6 Гс [36]. Столь значительное увеличение сверхтонкого расщепления при переходе от $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ к $\dot{\text{C}}\text{F}_3$ можно объяснить только пирамидальным искажением плоской структуры в радикале $\dot{\text{C}}\text{F}_3$; такое искажение приводит к возникновению s -характера орбитали неспаренного электрона.

Интересно сопоставить СТВ в формильном и винильном радикалах. Для винильного радикала константы СТВ равны: 43,7 МГц для ^1H , 95,2 МГц для ^2H и 190 МГц для ^3H [167] (в разд. 9-6б рассматриваются изменения кажущихся констант взаимодействия, когда этот радикал находится в жидкой фазе). Даже максимальное из этих значений все же гораздо меньше, чем константа взаимодействия для радикала HCO . Различие в значительной мере обусловлено сильной зависимостью констант взаимодействия от валентных углов. Из величины 43,7 МГц для ^1H в винильном радикале можно оценить валентный угол в $140\text{--}150^\circ$.

В радикалах σ -типа СТВ может характеризоваться значительной анизотропией. Например, для радикала FCO главные компоненты тензора СТВ равны 1437,5, 708,2 и 662,0 МГц [147].

В настоящее время существует возможность оценки распределения спиновой плотности в σ -радикалах на основе теории молекулярных орбиталей (с учетом атомных орбиталей всех валентных оболочек), как это делается, например, в методе INDO, упомянутом в разд. 6-3.

8-4. Неорганические радикалы

Анализ спектров ЭПР неорганических радикалов представляет собой активно развивающуюся область исследований. Нет возможности охватить ее здесь полностью. Однако на ряде примеров мы попытаемся показать основные особенности этого направления.

8-4а. Идентификация радикальных частиц. Как и в случае органических радикалов, ключ к идентификации частиц, полученных путем облучения неорганических материалов, могут дать значения главных компонент тензоров СТВ. Например, рентгеновское облучение LiF при 77 К приводит к образованию наряду с прочими продуктами продукта с триплетным спектром ЭПР, с распределением интенсивностей $1:2:1$ при $\text{H} \parallel [100]$. Такая картина означает СТВ с двумя ядрами с $I = 1/2$. Главные значения g -тензора таковы: $g_{xx} = 2,0234$, $g_{yy} = 2,0227$ и $g_{zz} = 2,0031$, что указывает на почти аксиальную симметрию. Сверхтонкое

расщепление также обнаруживает аксиальную симметрию с $a_{\parallel} = 887$ и $a_{\perp} = 59$ Гс [168]. Несомненно, что частицей, ответственной за этот спектр ЭПР, является ион F_2^- (V_K -центр). Если провести аналогичный эксперимент с KCl , то спектры (рис. 8-7) изотопных форм молекул $^{35}Cl-^{35}Cl^-$, $^{35}Cl-^{37}Cl^-$ и $^{37}Cl-^{37}Cl^-$ позволяют идентифицировать парамагнитный центр

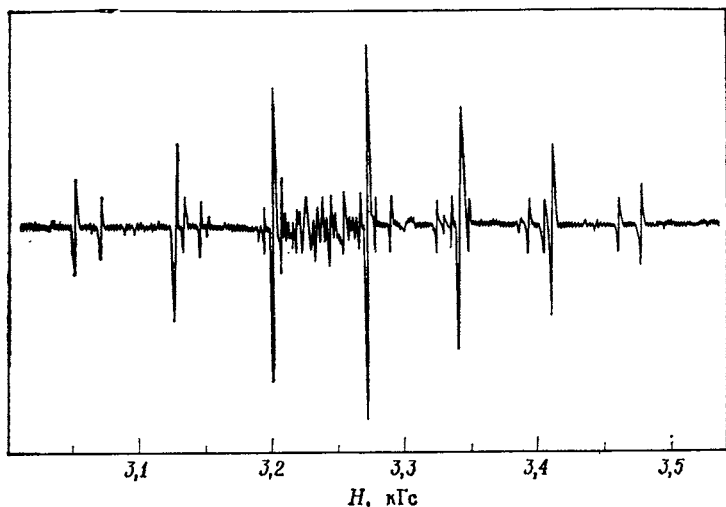


Рис. 8-7. Спектр ЭПР центра V_K в KCl при 77 К и при ориентации магнитного поля параллельно направлению $[100]$ в плоскости (100) . Частота равна 9263 МГц [168].

с полной определенностью. Мы оставляем интерпретацию рис. 8-7 в качестве задачи, которую предлагаем решить читателям (задача 8-11).

В других случаях вид сверхтонкой структуры не позволяет однозначно интерпретировать спектр. Например, γ -облученный азотнокислый калий KNO_3 дает спектр ЭПР, показанный на рис. 8-8. Спектр представляет собой наложение спектров по крайней мере от трех типов частиц, каждый из которых содержит атом азота, как это явствует из триплетного сверхтонкого расщепления. Для полного отнесения спектра нужны дополнительные данные. Возможными радикальными частицами являются NO_2 , NO_2^- , NO_3 и NO_3^- . В табл. 8-1 даны экспериментальные результаты определения компонент g -тензора и тензора СТВ для наблюдаемых частиц.

Для идентификации необходимо воспользоваться теоретическими данными о структуре и последовательностью орбиталей

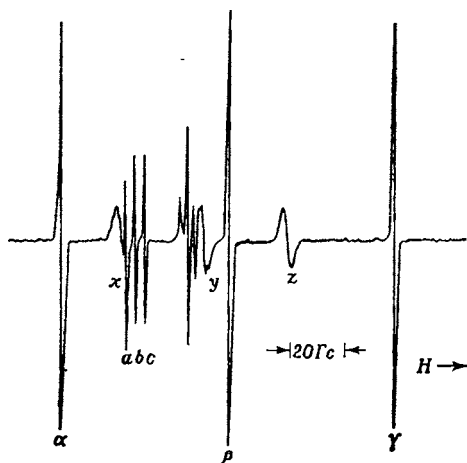


Рис. 8-8. Спектры радикалов, полученных γ -облучением KNO_3 [169].

В качестве частиц А (линии α , β и γ) идентифицированы радикалы NO_2 , в качестве частиц В (линии a , b и c) — радикалы NO_3 , а в качестве частиц С (линии x , y и z) — радикалы NO_3^{2-} .

Таблица 8-1

Тензор g и тензор СТВ для радикальных частиц
в γ -облученном KNO_3 [169, 170]

Тип центров	Компоненты g -тензора	Компоненты тензора СТВ с ^{14}N , МГц
А	$g_{\parallel} = 2,006$	$A_{\parallel} = 176$
	$g_{\perp} = 1,996$	$A_{\perp} = 139$
В	$g_{\parallel} = 2,0031$	$A_{\parallel} = 12,08$
	$g_{\perp} = 2,0232$	$A_{\perp} = 9,80$
С	$g_{\parallel} = 2,0015$	$A_{\parallel} = 177,6$
	$g_{\perp} = 2,0057$	$A_{\perp} = 89,0$

для каждого из радикалов; кроме того, нужны сведения, полученные при изучении этих радикалов в других матрицах. Радикал NO_2 в различных матрицах имеет константу СТВ с ^{14}N с небольшим анизотропным вкладом и изотропным вкладом около 150 МГц [171]. Малость анизотропного вклада определяется тем, что даже в твердой фазе молекулы NO_2 обычно вращаются

вокруг своей оси симметрии второго порядка. Фиксированные молекулы NO_2 обнаруживают значительную анизотропию. Сильное СТВ связано с тем, что неспаренный электрон локализован преимущественно на несвязывающей sp^3 -орбитали азота. Тензор g близок к изотропному с $g_{\text{iso}} \simeq 2,000$. Сравнение с данными табл. 8-1 показывает, что частица А, по-видимому, представляет собой радикал NO_2 .

В NO_3 неспаренный электрон локализуется на орбитали, образованной главным образом несвязывающей p -орбиталью атома кислорода, перпендикулярной плоскости молекулы. p -Орбитали атомов кислорода перекрываются своими краями, поэтому сверхтонкое расщепление на атоме азота должно быть небольшим. Анализ данных табл. 8-1 позволяет сделать вывод, что частица В может быть радикалом NO_3 .

Частицы С обнаруживают значительное изотропное и анизотропное СТВ. Разумно предположить, что частицей С является NO_3^- , так как этот ион может иметь не совсем плоскую структуру [172] и, таким образом, представлять собой слегка искаженный радикал π -электронного типа. Искажение структуры приводит к тому, что орбиталь неспаренного электрона приобретает s -характер; это и является причиной сильного изотропного СТВ.

8-46. Сведения о структуре. Если радикальные частицы идентифицированы, то g -тензор и тензоры СТВ могут дать существенные сведения о деталях геометрической и электронной структуры радикала. Превосходный пример дает радикал NO_2 (в облученном нитрите натрия NaNO_2) [139]. Из табл. III видно, что неспаренный электрон на $2s$ -орбитали азота должен характеризоваться константой СТВ, равной 1540 МГц. Наблюдаемая величина A_0^N равна 151 МГц. Таким образом, спиновая плотность на $2s$ -орбитали азота получается равной $\rho_s = 151/1540 = 0,10$. Аналогично по максимальному значению тензора анизотропного СТВ спиновая плотность на $2p_x$ -орбитали атома азота оценивается величиной $\rho_p = 12/48 = 0,25$. Отношение спиновых плотностей $2p/2s$ составляет 2,5. Элементарное рассмотрение типа гибридизации орбиталей показывает, что значение валентного угла должно быть между 130 и 140° . Это хорошо согласуется с результатами анализа колебательной структуры в спектрах газообразного NO_2 [173] и радиоспектроскопическими данными (134°) [174]. Спиновые плотности на $2p$ - и $2s$ -орбиталях азота не дают в сумме единицы. По всей вероятности, это объясняется наличием некоторой спиновой плотности на $2p$ -орбиталях атомов кислорода.

При малых константах изотропного СТВ, как, например, для частиц В в табл. 8-1, следует воздержаться от объяснения этих

Сопоставление параметров спектров ЭПР некоторых изоэлектронных радикалов

Радикал	Матрица	g-Тензор				Тензор СТВ, МГц				Спинная плотность				Литература
		g_{XX}	g_{YY}	g_{ZZ}	g_{iso}	T_{XX}	T_{YY}	T_{ZZ}	A_0	ρ_s	ρ_p	$\frac{\rho_p}{\rho_s}$	$\rho_s + \rho_p$	
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	175
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	176
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	37
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	139
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	220

значений на основе возможного вклада s -орбитали в орбиталь неспаренного электрона. В этих случаях важное значение может иметь косвенный механизм, приводящий, как было показано в гл. 6, к изотропному СТВ. Обычно при расчетной оценке $\rho_s < 0,05$ интерпретация, связанная с валентными углами, становится сомнительной.

Интересно сопоставить спектры ЭПР изоэлектронных радикалов. В табл. 8-2 приведены данные для радикалов ClO_3 , SO_3^- , PO_3^{2-} , а также для радикалов NO_2 и CO_2^- . Видно, что с уменьшением атомного номера центрального атома четырех-атомные радикалы становятся более пирамидальными (это следует из уменьшения отношения ρ_p/ρ_s), а трехатомные радикалы — более изогнутыми.

8-5. Точечные дефекты в твердых телах

Точечный дефект определяется как любое локальное нарушение структуры кристалла в отличие от *линейных* дефектов, как, например, дислокации. Ниже перечислены некоторые важнейшие классы точечных дефектов:

1. Вакансии.
2. Примесные атомы в узлах или междоузлиях кристаллической решетки.
3. Дефекты, образованные захваченным электроном.
4. Дефекты, образованные захваченной дыркой.
5. «Разорванные» связи.

Многие точечные дефекты парамагнитны, и при благоприятных условиях из анализа спектра ЭПР можно получить ценные сведения об идентификации и структуре дефекта. Вакансии сами по себе не парамагнитны, однако при их наличии могут образовываться некоторые парамагнитные центры.

8-5а. Образование точечных дефектов. Дефекты замещения часто имеются в структуре кристалла-хозяина даже при высшей степени очистки вещества. Это в особенности касается таких тугоплавких материалов, как окислы. В щелочных галогенидах существует длительное время ускользавший от наблюдения такой диамагнитный дефект, как ион OH^- . Он может возникать (особенно в NaCl) вследствие гидролиза исходного материала. В кристаллах щелочных галогенидов встречается другой дефект — ион O_2^- (рис. 7-3). Кроме примесей, присущих исследуемому веществу, можно преднамеренно вводить специальные добавки в расплав или раствор, из которого получают кристаллы.

Диамагнитные дефекты замещения можно перевести в парамагнитное валентное состояние (а если они первоначально были парамагнитны, то в другое парамагнитное состояние) действием

ионизирующего излучения (рентгеновское, γ - или ультрафиолетовое излучение). Под действием излучений может возникнуть значительное число вакансий. Этот процесс в щелочных галогенидах приводит к образованию большого числа анионных вакансий. Вакансии могут захватить один или два электрона, освобождаемые при облучении. С другой стороны, при облучении электроны могут освобождаться из центров со сравнительно низким сродством к электрону. Образовавшаяся дырка в ряде случаев локализуется в том же самом центре благодаря релаксации решетки, наступающей до миграции дырки (например, F_2^-), или же дырка будет двигаться до тех пор, пока ее не захватит примесный ион или анионная вакансия. Если спектрометр ЭПР оборудован таким образом, что можно получать спектры непосредственно в процессе облучения электронами или любой другой формой ионизирующего излучения, то можно наблюдать образование короткоживущих продуктов.

Во многих твердых телах рентгеновское или γ -излучение не приводит к смещению атомов из положений в кристаллической решетке. В этих случаях облучение протонами высокой энергии или нейтронами не только приводит к образованию различных типов вакансий, но и позволяет ввести в некоторые из образовавшихся дефектов электроны.

8-5б. Примесные атомы в узлах и междоузлиях. Если такого типа центры парамагнитны, то, как правило, удается получить их спектр ЭПР. Однако их можно обнаружить даже и в том случае, если сами они не парамагнитны, но находятся по соседству с парамагнитным центром и имеют ядерный спин, отличный от нуля.

Простейший тип дефектов замещения — это атомы, которые возникают при ультрафиолетовом, γ - или рентгеновском облучении. Кристаллическая матрица должна быть достаточно жесткой, чтобы образующиеся атомы не могли рекомбинировать в результате диффузии. Например, в таких кислотах, как H_2SO_4 , H_3PO_4 или $HClO_4$, атомы водорода могут возникать и удерживаться в ловушках при 20 К [177], однако при несколько более высокой температуре сигнал ЭПР быстро исчезает. Атомы водорода в кристаллах $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ [179] или CaF_2 [178] могут годами сохраняться при комнатной температуре. Независимо от природы матрицы всегда наблюдается большое дублетное расщепление с константой СТВ, близкой к соответствующему значению для свободного атома водорода (1420 МГц). Экспериментальные значения изменяются от 1391 до 1460 МГц. Превышение констант СТВ в некоторых кристаллах над константой в свободных атомах (например, атомов водорода из облученных HI , H_2O , NH_3 кристаллах инертных газов [180, 181]) объясняют «сжатием» волновой функции электрона в результате ее

перекрытия с волновыми функциями атомов матрицы. Меньшие значения можно приписать «размазыванию» волновых функций в результате вандерваальсовых взаимодействий [182].

Прекрасным примером центра, который можно детально охарактеризовать по его спектру ЭПР, является атомарный водород, захваченный в CaF_2 [178]. Этот тип центров генерируется при двухступенчатой обработке.

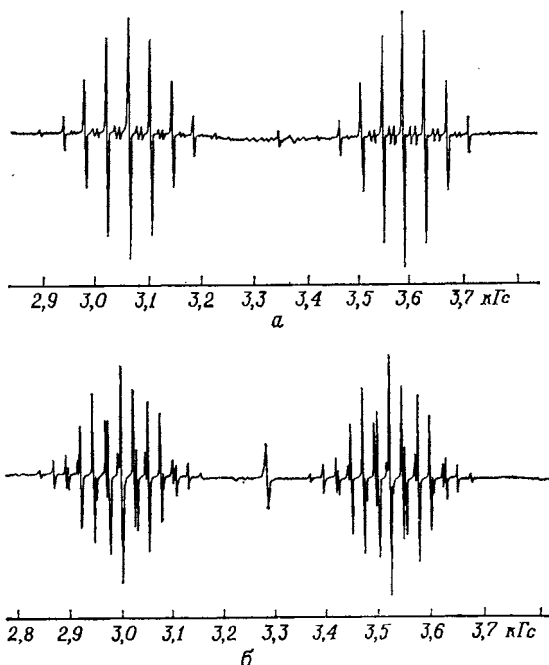


Рис. 8-9. Спектр ЭПР атомов водорода в междоузлиях монокристалла CaF_2 , облученного рентгеновскими лучами [178].

a — $\text{H} \parallel [100]$ в плоскости (100). Слабые линии соответствуют «запрещенным» переходам того же типа, что и переходы b и c на рис. 7-7, a ; b — атом водорода в CaF_2 при $\text{H} \parallel [110]$ в плоскости (100). Центральная линия обусловлена дифенилпикрилгидразилом, взятым в качестве стандарта.

1. Монокристалл CaF_2 нагревают в токе водорода в присутствии таких металлов, как алюминий. Это приводит к замещению ионов F^- гидрид-ионами H^- [183].

2. При последующем рентгеновском облучении ион H^- теряет электрон, а атом водорода эжектируется в междоузлие на некотором расстоянии от вакансии. Спектр ЭПР (рис. 8-9, a) однозначно показывает, каково в конечном счете окружение атома водорода. Взаимодействие с восемью эквивалентными ядрами фтора приводит к дальнейшему расщеплению на девять

компонент каждой из двух линий основного дублета атомов водорода. Отсюда следует, что атом водорода расположен в центре куба, образованного фторид-ионами. Этот простой спектр получается при ориентации магнитного поля вдоль направления $[100]$ кубического кристалла, так что оси $\text{H}-\text{F}$ образуют одинаковые углы с направлением магнитного поля. Слабые линии между основными линиями спектра определяются «запрещенными» переходами между энергетическими уровнями атома водорода (разд. 7-8). В задаче 8-7 предлагается объяснить форму спектра ЭПР при $\text{H} \parallel [110]$ (рис. 8-9, б).

Центр типа U_2 в щелочных галогенидах представляет собой атом водорода, окруженный тетраэдром из ионов галогенов

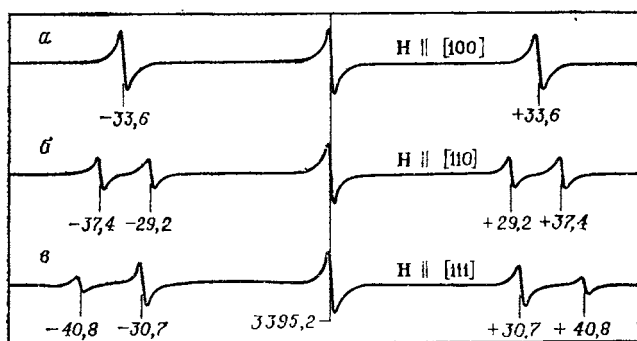


Рис. 8-10. Спектр ЭПР атомов азота в алмазе при 295 К [189].

$a - \text{H} \parallel [100]$; $б - \text{H} \parallel [110]$; $в - \text{H} \parallel [111]$.

и одновременно тетраэдром из ионов щелочных металлов. Спектр ЭПР состоит из двух групп по 13 линий, отстоящих друг от друга примерно на 500 Гс [184]. При $\text{H} \parallel [100]$ константы «суперсверхтонкого» взаимодействия с галогенид-ионами равны 45 МГц в NaCl, 25 МГц в KCl и 133 МГц в KBr [185]. Расщепление на щелочных катионах разрешить не удастся.

Были исследованы атомы азота в различных матрицах [186—188]. Один из наиболее интересных примеров такого типа дает алмаз, спектр которого приведен на рис. 8-10 [189]. Этот спектр обсуждается в задаче 8-8.

Парамагнитные дефекты замещения могут быть весьма разнообразны. Некоторые из них рассматривались в разд. 8-4. Фосфор, мышьяк, сурьма и висмут в кремнии выступают в качестве доноров электронов, так как они содержат на один электрон больше, чем атомы кристалла-хозяина. Бор, алюминий, галлий и индий являются электронными акцепторами. Донорные примеси широко изучались методами ЭПР и двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР) (гл. 13). На ядрах донорных при-

месей наблюдается сверхтонкое расщепление. Можно детально выяснить форму водородоподобной электронной волновой функции донора из данных по сверхтонкому расщеплению на ^{29}Si в координационных сферах различной степени удаленности от центра дефекта [190]. В этом состояла первая большая проблема, которую попытались решить методом ДЭЯР.

Спектр иона O_2^- в KCl содержит 13 линий с распределением интенсивностей $1:4:10:20:31:40:44:40\dots$, когда магнитное поле направлено перпендикулярно молекулярной оси дефекта. Такие же результаты получены для галогенидов рубидия [191, 192]. Картина сверхтонкого расщепления на четырех эквивалентных атомах ^{39}K в ближайшем окружении иона O_2^- в матрице KCl подтверждает ориентацию p -орбитали, указанную на рис. 7-3. Это заключение вытекает из рассмотрения главных значений g -фактора: $g[110]=2,4359$, $g[1\bar{1}0]=1,9512$ и $g[001]=1,9551$. Такая же ориентация p -орбитали наблюдалась и в случае галогенидов рубидия. Однако оказалось, что в галогенидах натрия p -орбиталь ориентирована вдоль направления $[100]$.

Методом ЭПР можно обнаружить и некоторые диамагнитные дефекты замещения; к ним можно отнести центр типа $V_{\text{ОН}}$, обсуждавшийся в разд. 7-5. К этому же типу относятся F_A -центры в щелочных галогенидах. Если атом натрия замещает калий в KCl вблизи электрона, захваченного анионной вакансией, то ширина линий в спектре ЭПР увеличивается от 46 до 71 Гс. Однако для точной идентификации и локализации соседних ядер в случае замещения калия на литий в KCl следует воспользоваться методом ДЭЯР. Этим же методом можно изучать дефекты, образующиеся при включении щелочноземельных примесей в щелочные галогениды. Одним из первых примеров идентификации соседних с парамагнитным дефектом атомов был алюминий в матрице кварца [193].

Обширную область составили исследования ионов многих переходных и редкоземельных металлов как примесей замещения в матрицах различного типа. Можно легко обнаружить ионы Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} в монокристаллах большого числа соединений. Поскольку в этих системах возникает ряд осложнений, природа которых еще не обсуждалась, даже простейшее их рассмотрение будет проведено в гл. 11 и 12.

8-5в. Дефекты, образованные захваченными электронами. Если анионная вакансия захватывает один электрон, то такой дефект обычно называют F -центром. Название это происходит от первоначального немецкого термина *Farbzentrum* («центр окраски»), которым обозначали центры в щелочных галогенидах с характеристической полосой оптического поглощения в видимой области спектра.

Особенно детально исследованы F -центры в галогенидах щелочных металлов. На рис. 8-11 показан спектр ЭПР центра F в NaN , который можно рассматривать как щелочной псевдогалогенид [194]. Сверхтонкое взаимодействие с шестью ближайшими эквивалентными ионами ^{23}Na ($I=3/2$) дает 19 линий с распределением интенсивностей $1:6:21:56:120:216:336:456:546:580:546\dots$. Для других щелочных галогенидов (кроме LiF , NaF , RbCl , CsCl) в спектрах F -центров столько перекрывающихся линий сверхтонкой структуры, что наблюдается только их огибающая. Метод ДЭЯР (гл. 13) позволяет разрешить компоненты сверхтонкой структуры в LiF вплоть до восьмой координационной сферы [195]. Исходя из данных по сверхтонкому расщеплению на ядрах, распределенных на некотором расстоянии от F -центра, можно подробно описать пространст-

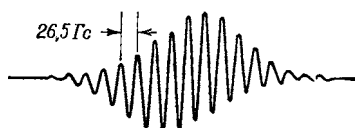


Рис. 8-11. Спектр ЭПР центров F в NaN [194].

Видна хорошо разрешенная сверхтонкая структура из 19 линий; температура 77 К, частота 9153,9 МГц.

венное распределение волновой функции захваченного электрона. В задаче 8-9 рассматривается возможное число линий в NaF , где сверхтонкие расщепления на всех катионах и анионах почти полностью определяются одним изотопом каждого элемента. Содержание ^{39}K , ^{41}K , ^{35}Cl и ^{37}Cl в KCl таково, что спектр F -центров в этом случае оказывается гораздо сложнее.

F -Центром можно также назвать электрон, захваченный анионной вакансией в окислах щелочноземельных металлов, например MgO (структура типа каменной соли). Поскольку ионы двухвалентны, электрон оказывается в гораздо более глубокой потенциальной яме, чем в случае щелочных галогенидов. В связи с этим электронная волновая функция в значительно большей степени локализована (как это следует из данных по сверхтонкому расщеплению на соседних ядрах). Особенности этого спектра рассматриваются в задаче 8-10. Образование F -центров обнаружено и во всех других окислах, сульфидах, селенидах щелочноземельных металлов, а также в таких солях, как NaN_3 [196, 197], CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 [198, 199], BeO и ZnO [200, 201].

Образование кластеров из анионных вакансий в щелочных галогенидах приводит к возникновению агрегатов F -центров. M -Центр состоит из двух анионных вакансий плюс электронный центр с осью симметрии вдоль направления $[011]$ или эквивалентного ему направления. Взаимодействие двух электронов дает диамагнитное основное состояние ($S=0$) плюс возбужденный триплет ($S=1$) (разд. 10-5). R -Центр состоит из трех соседних анионных вакансий в плоскости (111) ; каждая вакансия со-

держит по одному электрону. Основное состояние представляет собой орбитально-вырожденный дублет ($S=1/2$). Спектры ЭПР наблюдаются только при низких температурах. При оптическом возбуждении методом ЭПР можно обнаружить также кватерное состояние ($S=3/2$). В дальнейшем R -центры обсуждаются в разд. 10-12.

8-5г. Дефекты, образованные захваченными дырками. Этот тип дефектов представляет собой центры с дефицитом электронов, удаленных тем или иным способом. Удаление электрона приводит к тому, что на его месте остается эффективный положительный заряд («положительная дырка», или просто «дырка»)*. Если решетка не содержит других дефектов и не способна релаксировать с захватом дырки, то последняя будет мигрировать до тех пор, пока не попадет в ловушку, образованную примесным атомом переменной валентности или отрицательным центром типа катионной вакансии.

В последнем случае захваченная дырка называется V_1 -центром. Хотя наличие таких дефектов было постулировано в щелочных галогенидах, до сих пор в них не удалось обнаружить дефектных центров с такой геометрией**. Однако V_1 -центры представляют собой характерные дефекты, возникающие при облучении кристаллов MgO или CaO . Они были рассмотрены как пример тетрагональной симметрии в разд. 7-2.

Удаление электрона из галогенид-иона в щелочных галогенидах приводит к такой релаксации решетки, что атом галогена (X) связывается с соседним ионом X^- по направлению $[110]$. Такой дефект можно рассматривать как молекулу X_2^- . Этот так называемый V_K -центр показан на рис. 8-7; он приводится в разд. 8-4 как пример неорганического радикала. Молекула X_2^- может также занять место в анионном узле решетки. В этом случае она будет сильно взаимодействовать с ближайшими анионными соседями вдоль оси $\langle 110 \rangle$. Дефект такого типа, называемый H -центром, можно рассматривать как линейный ион X_4^{3-} . Крайние атомы в нем обеспечивают вторичное расщепление, которое составляет около одной десятой первичного расщепления. Спиновая плотность на крайних атомах составляет от 0,04 до 0,10 [204].

В настоящей главе нам удалось дать лишь краткий очерк этой быстро развивающейся области исследований. Мы стремились показать на ряде примеров, какие сведения об электронной и пространственной структуре можно получить при исследовании

* Отметим, что в тех случаях, когда не хватает атома или иона (а не электрона), говорят о «вакансии», а не о «дырке».

** Геометрия дефекта, соответствующего оптической полосе V_1 в щелочных галогенидах, совершенно иная (см. примечание на стр. 144).

парамагнитных продуктов в твердой фазе. Более полное изложение читатель может найти в перечисленных ниже источниках: органические радикалы [164], неорганические радикалы [150], точечные дефекты в щелочных галогенидах [202, 203], точечные дефекты в окислах [205], точечные дефекты в полупроводниках [206, 207].

Задачи

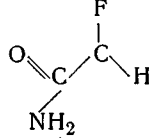
8-1. Для радикала $\text{HOOC}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$ две константы изотропного СТВ с β -протонами равны $+100$ и $+80$ МГц. Полагая $A_1=0$ и $A_2=121$ МГц, рассчитайте двугранный угол между валентной связью β -протона и осью, проходящей через β -атом углерода и перпендикулярной плоскости радикала (рис. 8-4).

8-2. Для радикала $-\text{O}_3\text{S}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{SO}_3^-$ при выборе осей координат, как показано на рис. 8-2 [221], получены следующие тензоры СТВ:

	x	y	z	
A_α^{H}	-95	-28	-57	МГц
A^{C}	+62	+56	+260	МГц

(а) Рассчитайте ρ_{C} из констант изотропного и анизотропного СТВ с протонами.

(б) Рассчитайте ρ_{C} из константы анизотропного СТВ с ^{13}C .

8-3. Для радикала  получены следующие главные значения тензоров СТВ [208]:

	x	y	z	
A_α^{H}	-96	-31	-63	МГц
A^{F}	-11	-45	+530	МГц

Последний столбец в каждом случае соответствует направлению p -орбитали.
(а) Рассчитайте константу изотропного СТВ и тензоры анизотропного СТВ.

(б) Рассчитайте ρ_{C} и ρ_{F} из тензоров анизотропного СТВ.

(в) Как бы вы объяснили заметную спиновую плотность на фторе, исходя из представлений о взаимодействии галогена с сопряженной системой, принятых в органической химии?

8-4. При γ -облучении глицина ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$), обогащенного ^{13}C , наблюдаются спектры ЭПР, из которых можно получить приведенный ниже тензор СТВ с ^{13}C в системе координат a^*bc моноклинного кристалла (a^* — направление, перпендикулярное плоскости bc кристалла). При облучении образуется радикал $\text{NH}_3^+\dot{\text{C}}\text{HCO}_2^-$ [162].

$$A^{\text{C}} = \begin{bmatrix} 55,3 & \pm 38,2 & 33,2 \\ \pm 38,2 & 225,7 & \pm 48,7 \\ 33,2 & \pm 48,7 & 99,2 \end{bmatrix} \text{ МГц.}$$

Матрица направляющих косинусов относительно главных осей этого тензора следующая:

$$\begin{bmatrix} 0,902 & \mp 0,080 & -0,424 \\ 0,360 & \mp 0,404 & 0,841 \\ 0,239 & \pm 0,911 & 0,335 \end{bmatrix}.$$

(а) Приведите тензор A^C к диагональному виду.

(б) Определите углы, которые образует ось $2p_z$ -орбитали углерода с осями координат a^*bc .

8-5. В следующей таблице приведены главные значения тензоров СТВ для ^{129}Xe и ^{19}F в XeF и KrF (спектр XeF показан на рис. 1-4) [45]:

Радикал	$A_{\parallel}^{\text{Xe}}, \text{ МГц}$	$A_{\perp}^{\text{Xe}}, \text{ МГц}$	$A_{\parallel}^{\text{F}}, \text{ МГц}$	$A_{\perp}^{\text{F}}, \text{ МГц}$
^{129}XeF	2,368	1,224	2,637	526
KrF	—	—	3,531	759

(а) Используя данные табл. III, рассчитайте s - и p -спиновые плотности. Каков характер орбитали неспаренного электрона?

(б) Сравните p -спиновую плотность для KrF и XeF . Объясните различие между ними, исходя из относительных электроотрицательностей Kr и Xe . (Отметим, что неспаренный электрон находится на разрыхляющей молекулярной орбитали.)

8-6. При γ -облучении монокристалла $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ образуется радикал со следующими главными значениями g -тензора и тензора СТВ [209]:

Главные значения		Направляющие косинусы		
$A^I, \text{ МГц}$	1698	$\pm 0,54$	0,84	0,00
	1228	$\mp 0,84$	0,54	0,00
	1228	0,00	0,00	1,00
$A^{II}, \text{ МГц}$	238	$\mp 0,50$	0,87	0,00
	227	$\pm 0,87$	0,50	0,00
	224	0,00	0,00	1,00
g	2,0019	$\pm 0,54$	0,84	0,00
	2,0035	$\mp 0,84$	0,54	0,00
	2,0037	0,00	0,00	1,00

Каждый из тензоров A соответствует взаимодействию с одним ядром $I=1/2$. Кристаллы — орторомбической симметрии, и направляющие косинусы определены относительно осей abc кристаллической решетки.

(а) Исходя из констант СТВ и степени анизотропии, определите, какие ядра соответствуют A^I и A^{II} .

(б) Установите ориентацию оси симметрии радикала в системе координат abc . Считать g -тензор аксиально-симметричным.

(в) Сравните матрицы направляющих косинусов для тензоров g и A . Какие выводы можно сделать из этого сопоставления относительно расположения двух ядер, дающих сверхтонкое расщепление, в системе координат, совпадающей с главными осями g -тензора?

(г) Попытайтесь идентифицировать радикал по этим данным и предложите его геометрическую конфигурацию. Проверьте свои выводы по работе [209].

8-7. (а) Между сильными линиями на рис. 8-9, а имеется множество слабых запрещенных линий. Используя соображения, изложенные в разд. 7-8, а также рис. 7-7, объясните возникновение этих линий.

(б) Используя константы сверхтонкого взаимодействия $A_{\parallel}^F = 173,8$ и $A_{\perp}^F = 69,0$ МГц, дайте интерпретацию линий сверхтонкой структуры на рис. 8-9, б.

(в) Рассчитайте относительные интенсивности запрещенных линий и сопоставьте результаты расчета с экспериментом.

8-8. Спектр атомов азота в алмазе, показанный на рис. 8-10 для нескольких ориентаций в магнитном поле, дает превосходный по своей простоте пример симметрично-эквивалентных осей тензора СТВ в кристалле. Здесь $g = 2,0024 \pm 0,0005$.

(а) Какая совокупность направлений образует одинаковые углы с полем H , когда это поле действует в направлении $[100]$ кристалла типа алмаза (т. е. при тетраэдрическом расположении атомов)? (Чтобы яснее увидеть нужную систему координат, полезно вписать тетраэдр в куб, как это сделано на рис. 11-5, а также построить модель этой системы.) Каковы главные оси тензора СТВ с атомом азота в алмазе?

(б) Покажите, что оси, подобранные в пункте (а), согласуются с данными по числу и относительной интенсивности компонент сверхтонкой структуры в трех спектрах на рис. 8-10.

(в) Выведите угловую зависимость сверхтонкого расщепления, показанную на рис. 8-10 (разд. 7-7). Проверьте применимость полученного соотношения и определите константы изотропного и анизотропного сверхтонкого расщепления a и b .

(г) Перейдите от a и b к константам взаимодействия $A_{\parallel}$ и $A_{\perp}$.

Используйте их в уравнениях

$$A_{\parallel} = h^{-1} g \beta g_N \beta_N (A_0 + 2B), \quad A_0 = \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2,$$

$$A_{\perp} = h^{-1} g \beta g_N \beta_N (A_0 - B), \quad B = \left\langle \frac{z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2)}{r^5} \right\rangle$$

для определения численных значений A_0 и B .

Какова плотность неспаренного электрона на ядре азота? Сравните полученные данные с константами взаимодействия для атомарного азота (табл. III) с целью приближенного описания состояния неспаренного электрона.

Какие другие опытные данные вам нужны, чтобы дать более подробный ответ на предыдущий вопрос?

8-9. На рис. 8-12 показаны последовательные координационные сферы вокруг электрона в анионной вакансии в кристалле щелочного галогенида со структурой типа каменной соли.

(а) Для такого F -центра в NaF рассчитайте распределение интенсивностей линий сверхтонкой структуры для $H \parallel [111]$, полагая, что взаимодействие осуществляется только с 6 ионами в первой координационной сфере.

(б) К каким дополнительным линиям сверхтонкой структуры приведет взаимодействие с 12 ионами во второй координационной сфере?

(в) Постройте спектр ЭПР для F -центра в NaF, приняв $a^{Na} = 105,6$ Гс для первой координационной сферы и $a^F = 61,6$ Гс для второй. (Компоненты спектра изображать линиями.)

(г) Сформулируйте условия, определяющие относительные величины констант сверхтонкого расщепления, которые обеспечивают полное разрешение линий сверхтонкой структуры без перекрытия отдельных групп линий, соответствующих трем последовательным координационным сферам.

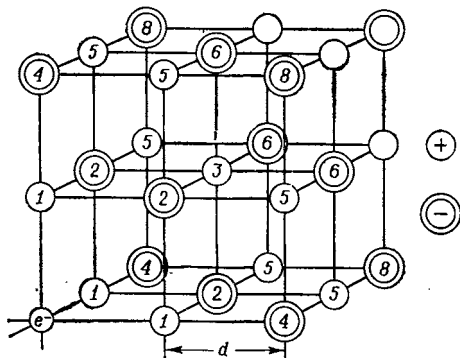


Рис. 8-12. Последовательные координационные сферы F -центра в кристалле типа каменной соли.

Номер координационной сферы представляет собой сумму квадратов миллеровских индексов точки относительно места захвата электрона.

8-10. Относительное содержание ^{25}Mg в окиси магния составляет 10,05%. Для этого изотопа $I=5/2$. Остальные изотопы (^{24}Mg и ^{26}Mg) имеют $I=0$.

(а) Покажите, что около 36% F -центров будут иметь ^{25}Mg в числе ближайших соседей.

(б) Если поле $\mathbf{H}$ образует угол θ с осью $e^- - ^{25}\text{Mg}$, то расщепление (в гауссах) дается выражением

$$\Delta H = 3,94 + 0,48 (3 \cos^2 \theta - 1).$$

Построить спектр ЭПР для $\mathbf{H} \parallel [001]$ с учетом различных возможных ориентаций оси $e^- - ^{25}\text{Mg}$. Покажите положение и интенсивность линии F -центров, по соседству с которыми нет ^{25}Mg .

(в) В MgO образуется около 10% F -центров, имеющих два соседних атома ^{25}Mg . Каково максимальное число компонент сверхтонкой структуры от таких центров?

(г) Приняв масштаб (для интенсивности) в 10 раз больший, чем в пункте (б), постройте спектр ЭПР от F -центров с двумя атомами ^{25}Mg в соседнем слое для $\mathbf{H} \parallel [111]$.

(д) Исходя из изотропного вклада в расщепление, рассчитайте (в %) s -характер волновой функции электрона, захваченного на каждом атоме ^{25}Mg .

8-11. (а) Приняв относительную распространенность изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl равной 3 : 1, покажите, что относительное содержание трех изотопных форм молекул таково:

$$(^{35}\text{Cl} - ^{35}\text{Cl}) - 56,25\%.$$

$$(^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}) - 37,50\%.$$

$$(^{37}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}) - 6,25\%.$$

(б) Перечислите различные спиновые состояния молекулы $(^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl})^-$. Имеются ли среди них вырожденные состояния? Каков должен быть спектр $(^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl})^-$?

(в) Наложив на рис. 8-7 разлинованную кальку, укажите линии, соответствующие спектрам трех разновидностей Cl_2^- .

8-12. При облучении LiF образуются ионы F_3^{2-} . Даны два тензора СТВ, из которых первый относится к центральному атому фтора [210]:

$$\begin{bmatrix} 715 & 0 & 0 \\ 0 & 3146 & 0 \\ 0 & 0 & 504 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 224 & 0 & 0 \\ 0 & 1060 & 0 \\ 0 & 0 & 398 \end{bmatrix}.$$

Изобразите схематически спектры для $\text{H} \parallel X$, Y и Z . Сделайте заключения о структуре ион-радикала. За ось Z принять ось линейного иона F_3^{2-} .

8-13. На рис. 8-13 показан спектр ЭПР иона S_2^- в KI при 4К для четырех ориентаций в плоскости (100) [56]. θ — угол между осью (100) и направле-

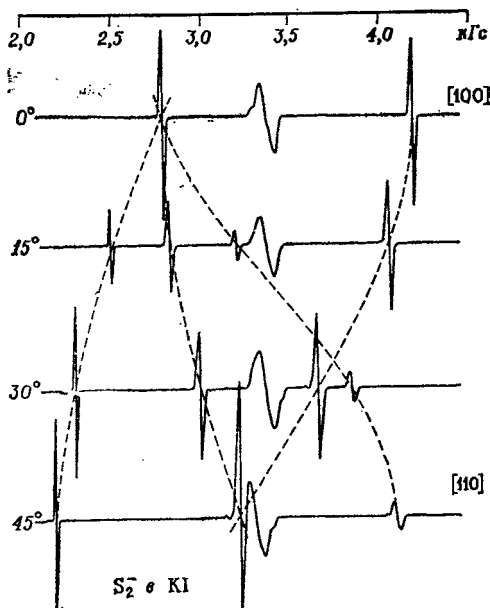


Рис. 8-13. Спектр ЭПР ионов S_2^- в KI при 4К и частоте 9390 МГц для четырех ориентаций магнитного поля в плоскости (100). Здесь 0° соответствует $\text{H} \parallel [100]$ [56].

нием магнитного поля. Широкую линию около 3,4 кГс дает дефект другой природы. Положения линий при $\theta=0$ и $\nu=9,390$ ГГц равны примерно 2732 и 4128 Гс, тогда как при $\theta=45^\circ$ они составляют 2190, 3221 и 4099 Гс. Ширины линий сильно анизотропны из-за наличия неразрешенного сверхтонкого расщепления на ядрах матрицы. При произвольной ориентации наблюдаются шесть линий.

(а) Исходя из числа линий и их наложения, определите ориентацию иона S_2^- , т. е. укажите направления главных осей.

(б) Каковы главные значения g -фактора? (Отметим, что направление p -орбитали соответствует минимальному значению g . В KI, KBr и NaI эти направления совпадают. Для KCl, RbBr и RbI орбитали ориентированы вдоль направления [110], как и в случае иона O_2^- .)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

9-1. Введение

Широко распространено заблуждение, согласно которому наблюдаемый спектр ЭПР, например спектр анион-радикала нафталина (рис. 4-16), совпадает с картиной, которая получилась бы от одного-единственного ион-радикала. Это неверно, поскольку, даже если бы можно было наблюдать спектр от одного ион-радикала, он состоял бы всего из одной линии. Например, линия, соответствующая максимальному значению поля на рис. 4-16, возникает, если все восемь протонов имеют спин α (т. е. $M_I = 1/2$). Если наблюдать последовательно большое число радикалов, то по закону случая мы получили бы все линии спектра. Таким образом, наблюдаемый спектр ЭПР представляет собой статистическое среднее по ансамблю радикалов. То, что одна линия в спектре в четыре раза интенсивнее другой, означает, что четырехкратное количество радикалов резонирует в поле, соответствующем первой линии, а не второй. До сих пор мы молчаливо предполагали, что радикалы полностью независимы и не взаимодействуют между собой. Это могло бы иметь место только в бесконечно разбавленных растворах. Настоящая глава посвящена некоторым эффектам, возникающим вследствие взаимодействия — магнитного и химического — радикалов между собой и со средой. Основным результатом таких взаимодействий состоит в том, что линии в спектрах ЭПР имеют конечную ширину. Анализ ширины линий в спектрах может дать много ценных сведений о зависящих от времени явлениях в растворах. Однако, чтобы понять причины уширения линий, необходимо предварительно разобратся в процессах релаксации.

9-2. Время спин-решеточной релаксации

Хотя изолированный магнитный диполь электрона ведет себя в магнитном поле не совсем по законам классической физики (μ никогда не бывает параллельным $\mathbf{H}$), можно рассчитать результирующий магнитный момент единицы объема $\mathcal{M}$ как векторную сумму отдельных магнитных моментов. В равновесии результирующий момент создается только в направлении поля z , так как компоненты μ по x и y усредняются по ансамблю спинов до нуля.

Представляет интерес, каким образом намагниченность $\mathcal{M}$ приближается к своему равновесному значению после внезапного изменения магнитного поля. Такая ситуация напоминает эксперимент, проводимый методом температурного скачка, когда температура первоначально равновесной химической системы внезапно повышается. В этом случае обычно оказывается, что переход к новому равновесию описывается кинетической кривой

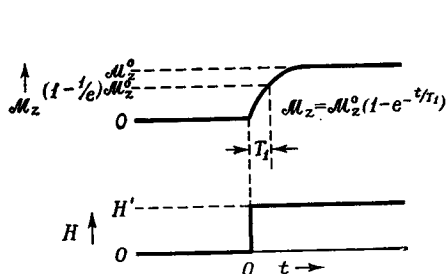


Рис. 9-1. Поведение намагниченности $\mathcal{M}_z$ при внезапном повышении напряженности магнитного поля от нуля до H' в момент $t=0$.

T_1 — время спин-решеточной релаксации.

первого порядка. Аналогично можно описать и переход $\mathcal{M}$ к новому равновесному значению $\mathcal{M}^0$. Итак,

$$\frac{d\mathcal{M}_z}{dt} = -k(\mathcal{M}_z - \mathcal{M}_z^0), \quad (9-1)$$

где $\mathcal{M}_z$ поставлено вместо $\mathcal{M}$, так как $\mathcal{M}$ параллельно $\mathbf{H}$. Решение этого и аналогичных ему уравнений впервые дано Блохом [212]. Решение уравнения (9-1) имеет вид

$$\mathcal{M}_z = \mathcal{M}_z^0 (1 - e^{-kt}) = \mathcal{M}_z^0 (1 - e^{-t/T_1}). \quad (9-2)$$

Здесь $k=1/T_1$, где T_1 — время, необходимое для увеличения $\mathcal{M}_z$ до значения, отличающегося от $\mathcal{M}_z^0$ на $\left(\frac{1}{e}\right) \mathcal{M}_z^0$. Уравнение (9-2) применимо, если $\mathcal{M}_z=0$ при $t=0$. На рис. 9-1 показано изменение $\mathcal{M}_z$ при внезапном увеличении поля от нуля до H' .

Уравнение (9-2) можно вывести следующим образом: как мы видели ранее, наложение магнитного поля на систему неспаренных электронов приводит к расщеплению каждого энергетического уровня на две компоненты, определяемые соотношением

$$W = \pm \frac{1}{2} g \beta H, \quad (9-3)$$

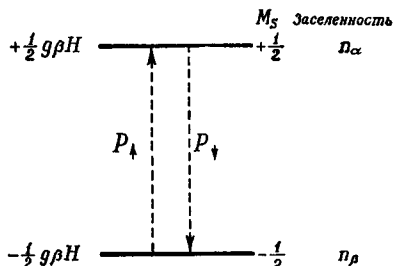


Рис. 9-2. Энергетические уровни электронных спинов в магнитном поле H .

$P_{\uparrow}$ и $P_{\downarrow}$ обозначают вероятности переходов, индуцированных решеткой.

* Обозначение T для времени может показаться читателю неудобным. Однако оно общепринято и восходит к классической работе Блоха [212].

как показано на рис. 9-2. Здесь n_α и n_β — заселенности верхнего и нижнего уровней соответственно, $P_\uparrow$ и $P_\downarrow$ — вероятности индуцированных решеткой переходов вверх и вниз. Эти переходы называются индуцированными решеткой, поскольку предполагается, что спиновая система каким-то образом связана с остальной частью образца или «решеткой». Спиновая система, находящаяся в равновесии с решеткой, должна иметь с ней одинаковую температуру, соответствующую в случае изолированных спинов распределению Больцмана*

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = e^{-\Delta W/kT} = e^{-g\beta H/kT}. \quad (9-4)$$

Пусть в равновесии

$$N = n_\beta + n_\alpha,$$

$$n = n_\beta - n_\alpha,$$

$$n_0 = n_\beta - n_\alpha.$$

Тогда

$$n_\alpha = 1/2 (N - n)$$

и

$$n_\beta = 1/2 (N + n).$$

Поскольку спины предполагались изолированными, то ожидаемая скорость изменения n будет описываться кинетическим уравнением первого порядка

$$\frac{dn}{dt} = -2n_\beta P_\uparrow + 2n_\alpha P_\downarrow. \quad (9-5)$$

Коэффициент 2 появляется из-за того, что при одном переходе вниз или вверх n меняется в 2 раза. Уравнение (9-5) можно переписать в виде

$$\frac{dn}{dt} = N^* (P_\downarrow - P_\uparrow) - n (P_\downarrow + P_\uparrow) = (P_\downarrow + P_\uparrow) \left(N \frac{P_\downarrow - P_\uparrow}{P_\downarrow + P_\uparrow} - n \right). \quad (9-6)$$

В стационарном состоянии $\frac{dn}{dt} = 0$. Следовательно, из уравнения (9-6) получаем

$$n_0 = N \frac{P_\downarrow - P_\uparrow}{P_\downarrow + P_\uparrow}. \quad (9-7)$$

Тогда уравнение (9-6) дает

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 - n) (P_\downarrow + P_\uparrow). \quad (9-8)$$

* Строго говоря, электроны подчиняются статистике Ферми—Дирака, но можно показать, что при слабом взаимодействии между электронными спинами применима статистика Больцмана.

Величина $1/(P_{\downarrow} + P_{\uparrow})$ имеет размерность времени, и ее обозначают T_1 . Таким образом, среднее время жизни спина равно $2T_1$.

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n - n_0}{T_1}. \quad (9-9)$$

Поскольку $\mathcal{M}_z$ пропорционально n , уравнение (9-9) можно переписать в виде

$$\frac{d\mathcal{M}_z}{dt} = -\frac{\mathcal{M}_z - \mathcal{M}_z^0}{T_1}. \quad (9-10)$$

Получается уравнение, совпадающее с уравнением (9-1).

На этой стадии рассмотрения целесообразно обсудить смысл T_1 . Поскольку $\mathcal{M}_z$ — сумма всех компонент μ_z в единице объема, $\mathcal{M}_z$ может изменяться, только если некоторые из магнитных диполей изменяют свое спиновое состояние так, чтобы изменилось M_s . В отсутствие внешнего поля излучения это может произойти лишь путем обмена энергией с окружающей средой (решеткой). Такой обмен энергией осуществляется при индуцированных решеткой переходах между спиновыми уровнями системы; T_1 — это время, которое характеризует «спин-решеточное взаимодействие», поэтому его называют «временем спин-решеточной релаксации».

Из определения T_1 как величины, обратной сумме вероятностей переходов, ясно, что T_1 характеризует среднее время жизни данного спинового состояния. Рассмотрим принцип неопределенности Гейзенберга, записанный для энергии и времени:

$$\Delta W \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}. \quad (9-11)$$

Если использовать T_1 как оценку Δt , то малым T_1 будет соответствовать большое ΔW , а следовательно, уровни энергии окажутся размазанными. По этой причине линии в спектре ЭПР уширяются. Если, например, $T_1 = 10^{-9}$ с, то $\Delta W = 10^{-18}$ эрг или $\Delta \nu = 2 \cdot 10^8$ с⁻¹. Это соответствует ширине линии около 60 Гс. Для большинства ионов переходных металлов ширины линий определяются только малыми значениями T_1 .

9-3. Другие причины уширения линий

Для стабильных свободных радикалов уширение, определяемое малыми T_1 , не очень существенно. Поэтому необходимо рассмотреть другие механизмы уширения*. Их можно разделить на две основные группы.

* Предполагается, что уровень СВЧ-мощности достаточно мал, чтобы не наблюдалось уширение, связанное с эффектами насыщения (разд. Д-26).

9-3а. Неоднородное уширение. В этом случае на неспаренный электрон в различных свободных радикалах в образце действуют не совсем одинаковые эффективные магнитные поля. Поэтому при сканировании внешнего магнитного поля через «линию» в каждый момент резонирует лишь небольшая часть от общего числа спинов. Таким образом, наблюдаемая линия представляет собой суперпозицию большого числа индивидуальных компонент (называемых «спин-пакетами»), каждая из которых несколько сдвинута относительно других. Результирующая огибающая имеет примерно гауссову форму линии (рис. 2-10). Вот некоторые причины неоднородного уширения:

1. Неоднородное магнитное поле.

2. Анизотропные взаимодействия в беспорядочно ориентированных системах в твердой фазе. В этом случае распределение локальных магнитных полей, определяемое анизотропией g -фактора и СТВ, приводит к неоднородности. При этом линии могут быть сильно асимметричными (разд. 7-9).

3. Неразрешенная сверхтонкая структура. Например, захваченный анионной вакансией электрон в KCl. Число компонент сверхтонкой структуры от ближайших ядер столь велико, что расщепление не наблюдается, а видна только огибающая многих линий. Отдельные компоненты сверхтонкой структуры можно разрешить методом двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР) (гл. 13).

9-3б. Однородное уширение. В случае неоднородного уширения ширина линии возникала из-за того, что не совпадали статические или усредненные магнитные поля на каждом магнитном диполе. При однородном уширении можно считать, что и *статические*, и *усредненные по времени* поля на каждом диполе одинаковы, однако мгновенные поля не совпадают. Это означает, что форма линии (т. е. зависимость вероятности перехода от магнитного поля) для каждого диполя одна и та же. При этом результирующая линия имеет обычно лоренцеву форму (рис. 2-9). Ширина такой линии, как правило, гораздо больше, чем можно ожидать исходя из величины T_1 . Однако при обсуждении ширины линии в этом случае полезно сохранить представление о времени релаксации. Можно ввести еще одно время релаксации T_2 , основанное на ширине нормированной линии, как это показано на рис. 2-9, а или 2-10, а. T_2 определяется соотношением

$$\frac{1}{T_2} = \kappa \gamma_e \Gamma, \quad (9-12)$$

где Γ — полуширина линии на полувывоте в отсутствие насыщения СВЧ-мощностью (разд. Д-2в), κ — постоянная, зависящая от формы линии, γ_e — гиромагнитное отношение для

электрона. Для лоренцевой линии $\kappa=1$, а для гауссовой линии $\kappa = (\pi \ln 2)^{\frac{1}{2}}$ *.

Поскольку $1/T_2$ является линейной функцией ширины линии, оно включает в себя как уширение, связанное с временем жизни спинового состояния (которое характеризуется значением T_1), так и другие механизмы, которые обычно приводят к однородному уширению. Эти механизмы можно учесть, если ввести еще одно время релаксации T'_2 таким образом, что

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}. \quad (9-13)$$

Время T'_2 называется *временем спин-спиновой релаксации*. Для многих систем, особенно для стабильных радикалов, $T_1 \gg T'_2$, так что практически во всех расчетах можно принять, что $T_2 \simeq T'_2$. Коэффициент 2 в уравнении (9-13) появляется потому, что среднее время жизни спинового состояния равно $2T_1$ [уравнения (9-8) и (9-9)]. В дальнейшем, при обсуждении различных вкладов в T'_2 , мы будем опускать верхний индекс. Другими словами, предполагается, что вся ширина линии определяется $1/T_2^{**}$.

9-4. Механизмы, участвующие в уширении линий

9-4а. Диполь-дипольные взаимодействия между электронными спинами. Для твердых веществ этот механизм, по-видимому, является основной причиной уширения. Спин-спиновые взаимодействия обнаруживаются во всех образцах, кроме самых разбавленных. Магнитный момент электрона создает вокруг себя некоторое магнитное поле. Если другой неспаренный электрон находится на расстоянии r от первого, то напряженность этого поля в месте расположения второго электрона может принимать любые значения между $\pm 2\mu_e/r^3$ в зависимости от ориентации [уравнение (3-2)]. Рассмотрим твердый раствор концентрации 0,1 мол. % парамагнитного вещества в матрице с постоянной решетки 0,2 нм. Среднее магнитное поле, созданное одним неспаренным электроном в месте расположения другого, будет равно $\sim \pm 2$ Гс. Следовательно, отклонение в положении элек-

* При другом определении T_2 в случае гауссовой формы линии предполагают $1/T_2$ равным стандартному отклонению. При таком определении $\kappa = (2 \ln 2)^{1/2}$.

** Следует подчеркнуть, что T_2 определяется через обратную ширину однородно уширенной линии. При неоднородном уширении обратную ширину невозможно связать с каким бы то ни было временем релаксации. Однако обратная ширина каждого спин-пакета определяет T_2 для данного пакета.

тронных энергетических уровней приведет к ширине линии ~ 4 Гс. В жидких растворах низкой вязкости этот эффект обычно незначителен и маскируется обменными эффектами, которые обсуждаются в разд. 9-5б.

9-4б. Взаимодействия между спинами электронов и ядер. Эти взаимодействия по своей природе аналогичны рассмотренным выше спин-спиновым взаимодействиям электронов и отличаются от них лишь тем, что локальные магнитные поля в ближайшей окрестности радикала создаются магнитными ядрами (анизотропные взаимодействия с магнитным ядром внутри радикала в жидкостях низкой вязкости усредняются до нуля). Как правило, магнитные ядра принадлежат матрице. Пусть среднее расстояние до протонов матрицы равно 0,3 нм. При таком расстоянии магнитное поле, действующее на неспаренный электрон, будет изменяться в пределах приблизительно ± 1 Гс. Если радикал вращается медленно (как, например, в вязкой жидкости), то анизотропия g -фактора и СТВ также даст вклад в T_2 . Более подробно этот эффект рассматривается в разд. 9-7.

9-5. Химические механизмы уширения линий

9-5а. Общая модель. Если химические процессы могут менять магнитное окружение неспаренного электрона, то они приведут к уширению линий в спектре ЭПР. Если такие изменения происходят медленно, то наблюдаемые линии можно приписать отдельным соединениям. Однако с ростом скорости изменений линии в спектре ЭПР уширяются и в конце концов сливаются в уширенные линии, положение которых определяется как средневзвешенное от исходных положений индивидуальных линий. Такого рода явления впервые были обнаружены в спектрах ЯМР и их можно объяснить с помощью модифицированных уравнений Блоха [213, 214].

Рассмотрим свободный радикал, который может существовать в двух различных (т. е. имеющих различные спектры ЭПР) формах. Для простоты будем считать, что концентрации обеих форм одинаковы и обе они дают только одну линию в спектре ЭПР. Если скорость взаимного превращения А и В мала, то будет наблюдаться простой спектр из двух линий (рис. 9-3, а). С ростом скорости взаимного превращения сначала будет наблюдаться уширение обеих линий. Причина этого уширения — уменьшение времени жизни каждой из форм из-за ускорения процесса их взаимного превращения. Минимальная скорость, необходимая для проявления этого эффекта в спектре ЭПР, определяется шириной линии в отсутствие взаимного превращения А и В. Для свободных радикалов в растворе полуширина линии обычно равна $\sim 0,1$ Гс. По принципу неопределенности

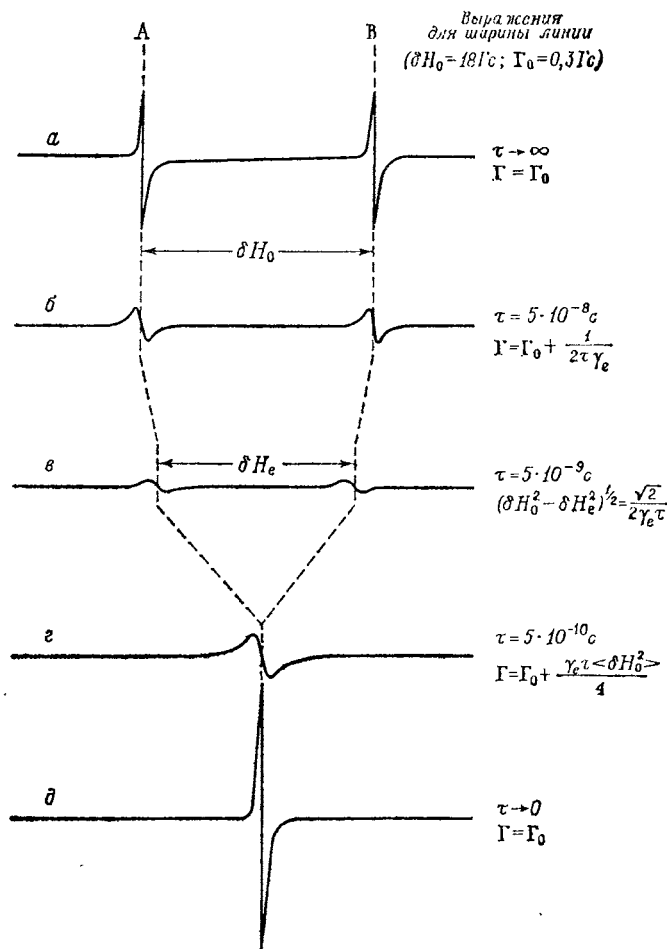


Рис. 9-3. Расчетные линии первой производной поглощения при различных скоростях взаимного превращения форм А и В свободного радикала.

[уравнение (9-11)] для наблюдения существенного уширения среднее время жизни Δt должно быть около $5 \cdot 10^{-7} \text{ с}$. Соотношение между шириной линии Γ и средним временем жизни в предельном случае медленного взаимного превращения таково [214]:

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{1}{2\tau\gamma_e}. \quad (9-14)$$

Здесь Γ_0 — ширина линии в гауссах в отсутствие взаимного превращения, а 2τ — среднее время жизни частиц А или В. Обще-

принято определять τ исходя из средних времен жизни τ_A и τ_B :

$$\tau = \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B}. \quad (9-15)$$

Таким образом, при $\tau_A = \tau_B$ среднее время жизни каждой из форм А или В равно 2τ .

На рис. 9-3, б показан спектр, который должен был бы наблюдаться при двукратном уширении линий. По мере того как скорость превращения приближается к разности резонансных частот для каждой из двух форм, линии продолжают уширяться и начинают смещаться к центру. Этого следовало бы ожидать, так как известно, что при достаточно высокой скорости превращения они сливаются в одну линию, соответствующую усредненному по времени положению резонансного поля. Для линий, которые в исходном спектре не перекрывались, смещение связано со временем жизни соотношением [215]

$$(\delta H_0^2 - \delta H_e^2)^{1/2} = \frac{V\sqrt{2}}{\gamma_e \tau}, \quad (9-16)$$

где δH_0 — расстояние между линиями в отсутствие взаимных превращений А и В, а δH_e — расстояние между линиями при наличии взаимных превращений. Это состояние показано на рис. 9-3, в. Обе компоненты продолжают уширяться по мере ускорения превращений и смещаются к центру, пока не сольются в одну линию (рис. 9-3, г).

Слияние линий — проявление принципа неопределенности, записанного в форме уравнения (9-11). Если переписать его в виде $\Delta t \Delta \nu \approx 1/2\pi$, где $\Delta \nu$ — расстояние между двумя линиями в единицах частоты, то Δt выражает наименьшее время, в течение которого еще можно различить формы А и В. Если время жизни τ меньше Δt , то наблюдается только центральная линия, так как невозможно различить состояния А и В. Для очень быстрых взаимных превращений ширина линии пропорциональна τ и среднему квадратичному δH_0 . Этот факт выражается соотношением

$$\Gamma = \Gamma_0 + \gamma_e \frac{\tau \langle (\delta H_0)^2 \rangle}{4}. \quad (9-17)$$

На рис. 9-3, г, д показаны соответствующие спектры. Когда скорость взаимного превращения двух форм достигает верхнего предельного значения, результирующая центральная линия вновь сужается к предельному значению Γ_0 .

Если вероятности образования каждой из форм равны P_A и P_B , то линии будут смещаться навстречу друг другу

к средневзвешенному положению

$$\langle H \rangle = \frac{p_A H_A + p_B H_B}{p_A + p_B}, \quad (9-18)$$

а ширина линии будет выражаться соотношением [216]

$$\Gamma = \Gamma_0 + \gamma_e \tau p_A p_B \langle (\delta H_0)^2 \rangle. \quad (9-19)$$

В этой общей схеме были показаны различные характерные эффекты, которые наблюдаются при наличии в системе быстрых химических процессов. Теперь следует рассмотреть отдельные примеры таких процессов.

9-5б. Электронный спиновый обмен. Термин «электронный спиновый обмен» мы будем употреблять для обозначения бимолекулярной реакции, в которой неспаренные электроны двух свободных радикалов обмениваются своими спиновыми состояниями*. Если разбавленный раствор дает дублетный спектр (как, например, в случае сверхтонкого расщепления на одном ядре с $I = 1/2$), то можно непосредственно использовать уравнения (9-14), (9-16) и (9-17). Надо только учесть, что истинная скорость электронного спинового обмена в 2 раза больше скорости, вычисленной из уширения линий. Действительно, обмен спиновыми состояниями электронов между частицами с одинаковым спиновым состоянием ядер никак не влияет на резонансное значение поля**.

Впервые спиновый обмен был изучен для анион-радикала $\text{NO}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ [217]. Мы рассмотрим аналогичный случай электронного спинового обмена на примере ди-*трет*-бутилиминоксильного радикала [218]. На рис. 9-4, а показан спектр, наблюдаемый при очень низких концентрациях радикала. Этот спектр уже встречался на рис. 4-25. При более высокой концентрации (рис. 9-4, б) линии явно уширяются. Из увеличения ширины линии можно рассчитать τ по уравнению (9-14), если ввести статистический коэффициент $\frac{2}{3}$, так как одна треть столкновений не приводит к смещению резонансного поля.

Важно подчеркнуть, что $1/2\tau$ —это скорость спинового обмена для *данной молекулы*. Следует ожидать, что скорость обмена будет пропорциональна концентрации радикалов, что и наблю-

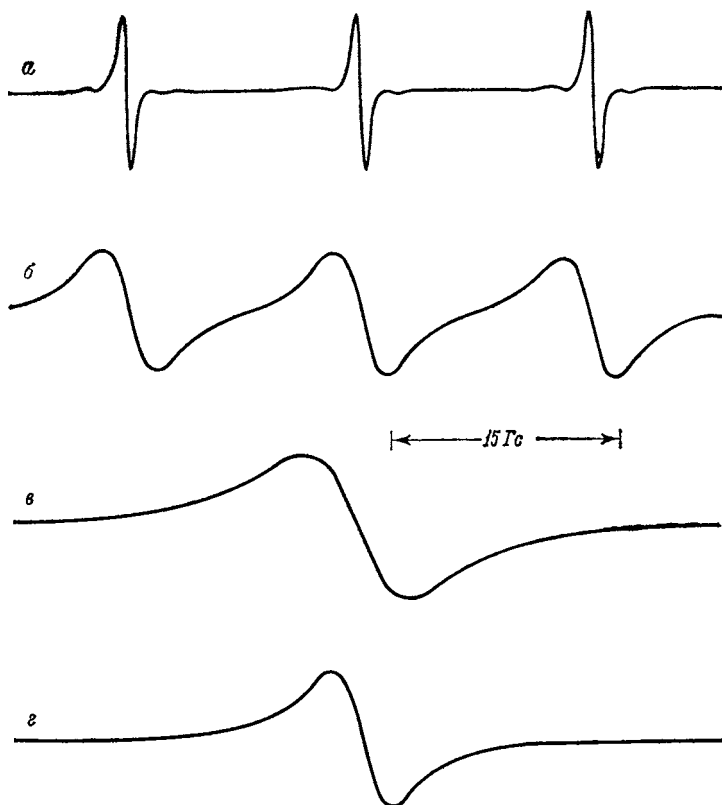
* Электронный обмен можно обнаружить, только если сталкивающиеся радикалы имеют *различные* спиновые состояния. Если же исходные спиновые состояния одинаковы, то не существует никаких методов обнаружения обмена.

** Другими словами, в среднем к уширению линий будет приводить только половина актов спинового обмена.— *Прим. ред.*

дается в действительности. Из соотношения

$$k_2 = \frac{1}{2\tau [R]} \quad (9-20)$$

([R] — концентрация радикала) можно найти константу скорости второго порядка. В диметилформамиде $k_2 = 7,5 \times$



Р и с. 9-4. Первая производная ЭПР-поглощения ди-*трет*-бутилиминоксильного радикала в этаноле при комнатной температуре и различных концентрациях радикала.

а — 10^{-4} М; *б* — 10^{-2} М; *в* — 10^{-1} М; *г* — чистый жидкий радикал.

$\times 10^9$ л/(моль $\cdot$ с) [218]. Высокое значение k_2 указывает на то, что спиновый обмен осуществляется с весьма большой вероятностью, поскольку константа скорости близка к константе скорости реакции, лимитируемой диффузией.

При дальнейшем увеличении концентрации линии сливаются в одну линию (рис. 9-4, *в*), которая при еще бóльших

концентрациях сужается (рис. 9-4, *г*). Спектр на рис. 9-4, *г* часто называют *обменно-суженным*, так как электронные спины обмениваются так быстро, что среднее по времени значение поля, обусловленного СТВ, близко к нулю. Такие же обменно-суженные спектры наблюдаются для большинства чистых свободных радикалов в твердой фазе. В последнем случае сильный обмен возникает вследствие перекрывания молекулярных волновых функций.

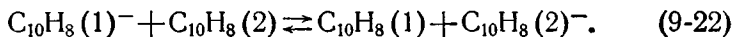
Если мы хотим получить узкие линии, то, как правило, следует избегать электронного спинового обмена. Влияние спинового обмена на ширину линий отличается от влияния диполь-дипольных взаимодействий, рассмотренных в разд. 9-4а. Спиновый обмен — динамический эффект, который в жидкостях дает гораздо более сильное уширение, чем диполь-дипольное взаимодействие. Это можно показать на следующем примере.

Пусть концентрация радикала равна 10^{-3} М, а константа скорости спинового обмена равна 10^{10} л/(моль·с). По уравнениям (9-14) и (9-20) получим

$$\Gamma - \Gamma_0 = 0,57 \text{ Гс.} \quad (9-21)$$

При той же самой концентрации вклад диполь-дипольного взаимодействия в ширину линии составляет только $\sim 0,01$ Гс.

9-5в. Перенос электрона. По своему влиянию на спектр ЭПР перенос электрона между радикалом и диамагнитными частицами очень похож на спиновый обмен. Впервые такого типа реакция переноса электрона была изучена на примере реакции между анион-радикалами и нейтральными молекулами нафталина [219а]:



В начале главы мы отметили, что молекулы нафталина могут различаться по ориентациям протонных спинов. Действительно, в спектре ЭПР имеется 25 различных резонансных значений поля, многие из которых вырождены. Поэтому при переносе электрона резонансное поле обычно смещается. Если скорость переноса мала по сравнению с расстоянием между резонансными линиями (область медленного переноса), то перенос электрона приводит к уширению каждой компоненты сверхтонкой структуры. В общем случае уширения каждой из линий неодинаковы. В рассматриваемом примере в 216 раз чаще встречаются молекулы, для которых резонансное поле совпадает с положением центральной линии, чем молекулы, дающие сигнал при значении поля, соответствующем одной из крайних компонент спектра. Поскольку вероятность перескока электронов между молекулами с одинаковым резонансным полем гораздо больше для частиц, дающих вклад в центральную

линию, можно ожидать, что эта линия будет уже, чем линии по краям спектра. Такая закономерность действительно наблюдалась [220а]. Она указывает на то, что время жизни спинового состояния электрона (характеризуемое T_1) намного больше, чем среднее время жизни электрона (2τ) на данной молекуле нафталина. Следовательно, именно этот механизм дает основной вклад в T_2' .

Уширение определяется уравнениями (9-14) и (9-20) [отметим, что в уравнение (9-20) следует подставить концентрацию нейтрального нафталина]. Определение зависимости ширины линии от концентрации нейтрального нафталина позволяет установить константу скорости второго порядка реакции переноса электрона. Для анион-радикала нафталина в тетрагидрофуране [218] $k_2 = 5,7 \cdot 10^7$ л/(моль·с). Это значение почти в 100 раз меньше, чем константа скорости реакций, лимитируемых диффузией. Следовательно, перенос электрона осуществляется лишь при небольшой части столкновений ион-радикала с нейтральными молекулами. Возможно, что низкая скорость процесса определяется участием в стадии переноса электрона щелочного металла. В аналогичном случае реакции переноса электрона между бензофеноном и его анион-радикалом [221а, 232] при высокой концентрации бензофенона спектр ЭПР путем слияния линий переходит в квартет из линий одинаковой интенсивности, этот результат показывает, что здесь в процессе переноса электрона участвует атом щелочного металла.

9-5г. Протонный обмен. В двух предыдущих примерах магнитное окружение изменялось вследствие обмена электронных спиновых состояний или переноса неспаренного электрона от одной молекулы к другой. Однако изменения окружения могут

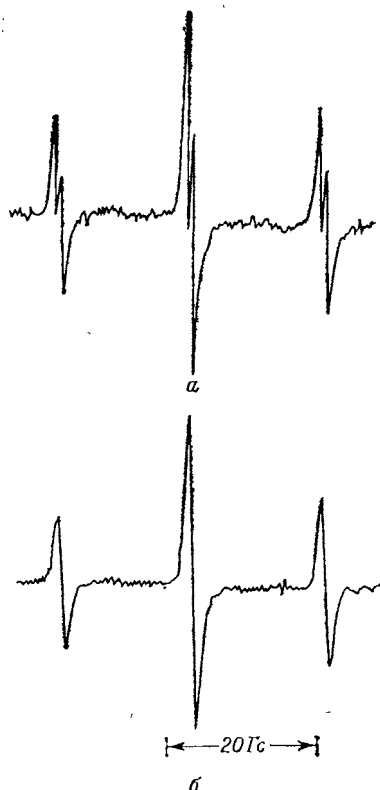


Рис. 9-5. Первая производная ЭПР-поглощения радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ в водном растворе [17]. а — рН 1,40; б — рН 1,03.

происходить и в результате химической реакции, в которой одно или несколько ядер молекулы обмениваются с растворителем. Обычно такие реакции идут слишком медленно, чтобы влиять на спектр ЭПР, хотя в спектрах ЯМР в этих случаях происходят заметные изменения. При наличии протонного обмена скорость процесса иногда оказывается достаточно высокой, чтобы и в спектрах ЭПР наблюдались существенные эффекты. Хороший пример дает радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$, рассмотренный в гл. 4. На рис. 9-5 показан спектр ЭПР этого радикала при различных рН. При высоких рН дублет от ОН-группы хорошо разрешен, а при снижении рН линии дублета уширяются, перекрываются и в конце концов сливаются в синглетную линию. В этом случае протоны ОН-групп быстро обмениваются с ионом H^+ растворителя. Скорость протонного обмена можно рассчитать по уравнению (9-16) из смещения резонансных линий. Константа скорости второго порядка равна $1,76 \cdot 10^8 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ [17].

9-6. Изменение ширины отдельных линий в пределах одного и того же спектра ЭПР

В спектрах ЭПР, рассмотренных до сих пор, все линии были одинаковой ширины. В этом случае амплитуда первой производной, измеряемая между вершинами линии, пропорциональна относительной интенсивности соответствующего перехода. При некоторых условиях ширины линий в пределах данного спектра могут меняться. Тогда пропорциональность между амплитудой линии и ее интенсивностью нарушается, поскольку амплитуда производной обратно пропорциональна *квадрату* ширины линии. Небольшие изменения в ширине линии могут приводить к значительным изменениям относительных амплитуд различных линий в спектре.

Изменение ширины линий может быть связано с временной зависимостью сверхтонкого расщепления, определяемой химическими процессами или внутримолекулярными перегруппировками. Такие изменения могут возникать также при торможении вращательного движения радикалов в растворе. В этом разделе мы качественно рассмотрим несколько типов эффектов, которые могут встретиться на практике, и приведем ряд примеров для каждого случая. Подробный обзор теории имеется в работе [216].

9-6а. Зависящее от времени сверхтонкое расщепление на одном ядре. Рассмотрим радикал, в котором имеется сверхтонкое расщепление на одном ядре со спином I . Предположим, что радикал может существовать в двух формах А и В, которые могут переходить одна в другую. Пусть a_1 и a_2 — константы сверхтонкого расщепления для форм А и В соответственно. При

низкой скорости взаимных превращений должны наблюдаться два наложенных один на другой спектра. В каждом спектре будет $2I+1$ линий, соответствующих возможным значениям M_I . В предельном случае быстрого взаимного превращения будет наблюдаться один спектр, состоящий из $2I+1$ линий, причем средняя константа сверхтонкого расщепления равна

$$\langle a \rangle = p_A a_1 + p_B a_2, \quad (9-23)$$

где p_A и p_B — мольные доли A и B соответственно.

Рассмотрим частный пример, когда $I=3/2$, $a_1=10,0$ Гс, $a_2=1,0$ Гс, $p_A=0,75$ и $p_B=0,25$. На рис. 9-6, а представлена схема спектра, который должен наблюдаться в области медленного взаимного превращения A и B . Видны две группы по четыре линии. На рис. 9-6, б показан усредненный спектр при наличии быстрого взаимного превращения A и B . Важно подчеркнуть, что при переходе $A \rightarrow B$ значение M_I не меняется. В этом случае между линиями на рис. 9-6, а, б имеется взаимно-однозначное соответствие.

Как указывалось в разд. 9-5а, в области быстрого взаимного превращения двух форм ширина линии дается уравнением (9-19). Обращаясь снова к рис. 9-6, можно видеть, что линии с $M_I = \pm 1/2$ смещаются слабо при превращении $A \rightarrow B$, тогда как линии с $M_I = \pm 3/2$ обнаруживают сильное смещение. Таким образом, можно ожидать, что средние линии будут уже крайних (рис. 9-6, в). В общем случае при ядерном спине I [216] получим

$$\Gamma = \Gamma_0 + \gamma_e \tau p_A p_B (a_1 - a_2)^2 M_I^2. \quad (9-24)$$

Хороший пример такого эффекта дает спектр нафталинида натрия [224] (рис. 9-7) в смеси тетрагидрофурана (25%) и диэтилового эфира (75%). Поскольку наблюдается сильное сверхтонкое расщепление на ^{23}Na ($I=3/2$), приходится сделать

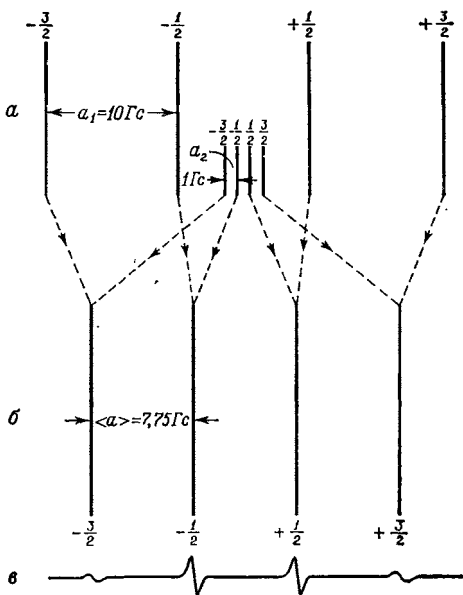


Рис. 9-6. Схема спектра в предельных случаях медленного (а) и быстрого (б) обмена между двумя формами радикала, дающего спектр из четырех линий сверхтонкого расщепления на ядре с $I=3/2$. Вид спектра ЭПР показан на рис. в.

вывод об образовании ионных пар. При -60°C все четыре линии данного натриевого мультиплета примерно одинаковой амплитуды и, следовательно, одинаковой ширины (рис. 9-7, а). Однако при снижении температуры линии $M_I = \pm 3/2$ уширяются по сравнению с линиями $M_I = \pm 1/2$ (рис. 9-7, б, в). Объяснение этих спектров основано на предположении о наличии быстро устанавливающегося равновесия между двумя типами ионных пар, один из которых имеет большое, а другой малое сверхтонкое расщепление на ^{23}Na . Разность ширин линий $M_I = \pm 3/2$ и $M_I = \pm 1/2$

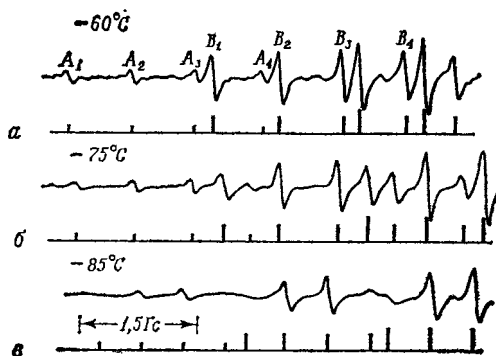


Рис. 9-7. Низкопольная часть спектра нафталиенида натрия при температурах -60 , -75 и -85°C [224].

Растворитель: смесь тетрагидрофурана (25%) и диэтилового эфира (75%). Линии, обозначенные $A_1 \dots A_4$ и $B_1 \dots B_4$, образуют кватер, возникающий вследствие расщепления на ^{23}Na двух крайних линий протонной сверхтонкой структуры.

можно использовать для оценки константы скорости взаимного превращения этих двух форм по уравнению (9-24). При понижении температуры расщепление на ^{23}Na уменьшается. Относительные количества двух типов ионных пар, а следовательно, и константу равновесия при каждой данной температуре можно рассчитать по уравнению (9-23). Таким образом, изучение указанных эффектов позволяет получить некоторые сведения термодинамического и кинетического характера (в задаче 9-3 предлагается произвести количественный анализ этой системы).

9-66. Зависящее от времени сверхтонкое расщепление на нескольких ядрах. Рассмотрим радикал с двумя ядрами со спинами, отличающимися от нуля. Если для этих двух идентичных ядер *усредненное по времени* сверхтонкое расщепление одинаково, то они называются *эквивалентными*. Если же и *мгновенные* значения констант сверхтонкого расщепления для этих двух ядер всегда совпадают, то будем их называть *полностью эквивалентными*. Для примера рассмотрим гипотетический анион-радикал *цис*-1,2-дихлорэтилена, образующий ионную пару с Na^+ (рис. 9-8). Будем различать два случая:

1. Полностью синхронная модуляция (совпадение по фазе) заставляет обе константы сверхтонкого расщепления меняться в унисон. Этот случай иллюстрирует рис. 9-8, *а*. В любой момент времени два протона в обеих структурах эквивалентны. Такие ядра *полностью эквивалентны*.

2. Модуляция двух констант СТВ осуществляется точно в противофазе. Другими словами, когда одна из констант СТВ увеличивается, другая — уменьшается. Этот случай отражен на рис. 9-8, *б*. Протон, находящийся вблизи Na^+ , даст сверхтонкое расщепление, отличающееся от расщепления на другом протоне. Когда Na^+ перескакивает с одного конца молекулы на другой, константы СТВ с протонами меняются местами. В среднем сверхтонкие расщепления на каждом из протонов одина-

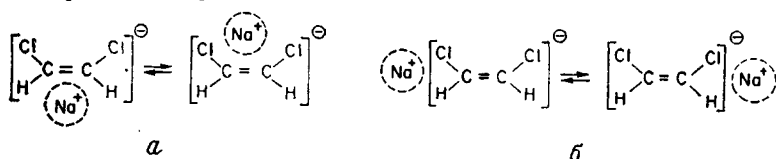


Рис. 9-8. *а* — Структура ионных пар с катионом выше и ниже плоскости молекулы гипотетического анион-радикала *цис*-1,2-дихлорэтилена. *б* — Структура, в которой катион находится у одного из концов анион-радикала.

ковы. Такие ядра, следовательно, *эквивалентны* (в отличие от *полностью эквивалентных*).

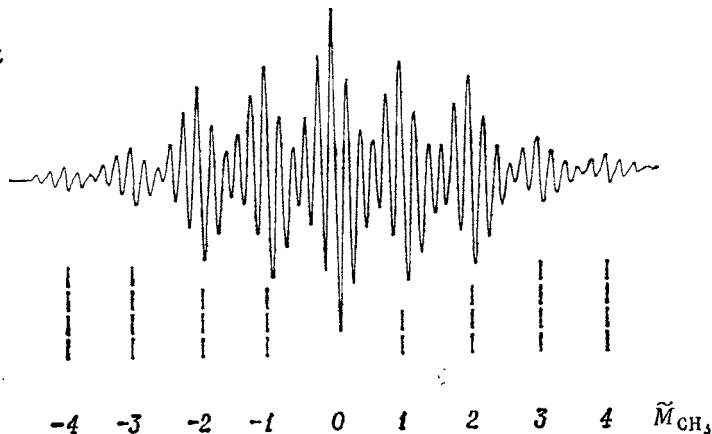
Сначала рассмотрим первый случай — совпадающую по фазе модуляцию сверхтонкого расщепления на двух ядрах. Поскольку ядра полностью эквивалентны, положения спектральных линий в любой момент времени определяются полным квантовым числом ядерных спинов $M = \sum_i M_i$. Это означает, что ширины линий

можно рассматривать так, как если бы СТВ было только с одним ядром с полным ядерным спином $I = \sum_i I_i$. Следовательно,

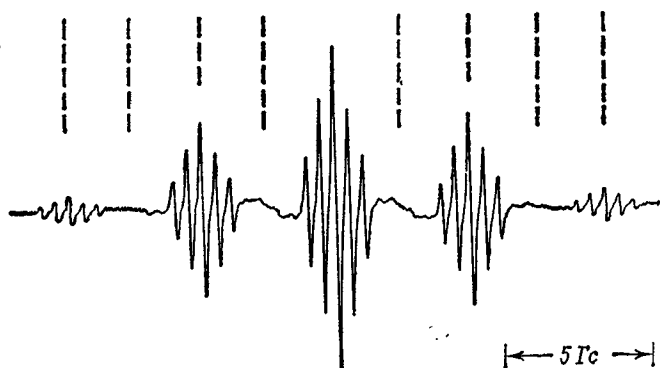
этот случай совпадает с примером, который обсуждался в разд. 9-6а, т. е. ширина линий будет изменяться как M^2 [уравнение (9-24)].

Рассмотрим далее второй случай — модуляцию сверхтонкого расщепления в противофазе. Тот факт, что оба ядра неэквивалентны в *каждый данный момент времени*, приводит к интересному эффекту в спектре ЭПР, который обычно называют *альтернированием ширины линий*. Впервые этот эффект наблюдали в спектре катион-радикала диоксидурола [225] (рис. 9-9) и анион-радикала динитродурола [226] (рис. 9-10). Объяснить это замечательное явление лучше всего на простом примере двух ядер с $I = 1$. Предположим, что в нашей модели одна из констант СТВ намного больше, чем другая, и что радикал может

a

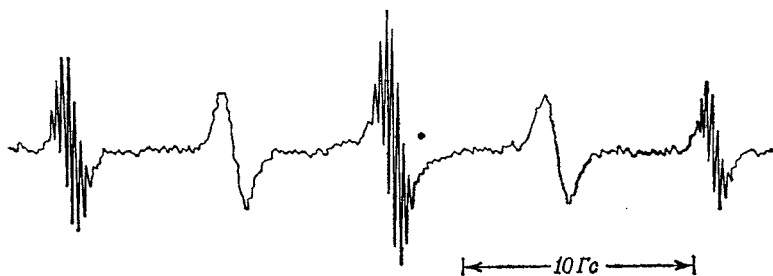


b



Р и с. 9-9. Спектры ЭПР катион-радикала динитрофура в смеси D_2SO_4/CH_3NO_2 при $+60\text{ }^{\circ}C$ (а) и при $-10\text{ }^{\circ}C$ (б) [227].

Константы сверхтонкого расщепления равны: $a_{CH_3}^H = 2,05\text{ Гс}$ и $a_{OD}^D = 0,42\text{ Гс}$.



Р и с. 9-10. Спектр ЭПР анион-радикала динитрофура в диметилформамиде при комнатной температуре [226].

Основные группы линий определяются сверхтонким расщеплением на двух ядрах азота.

существовать в двух термодинамически эквивалентных состояниях А и В (рис. 9-11), т. е. в состояниях с одинаковой энергией.

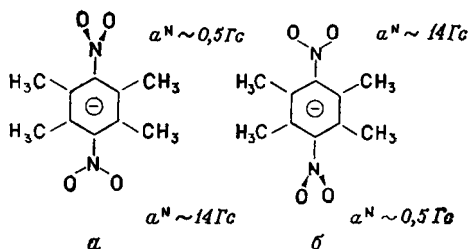


Рис. 9-11. Две возможные структуры для анион-радикала динитродурола.

В данной модели изменение констант сверхтонкого расщепления на азоте определяется выводом нитрогруппы при повороте из плоскости молекулы.

В качестве констант СТВ берем предположительные значения, которые, по всей вероятности, недалеко от истинных. В области медленного превращения А и В должен наблюдаться спектр, показанный на рис. 9-12, а. При увеличении скорости превращения линий будут сливаться, как показано на рис. 9-12, б. Ширины линий определяются уравнением (9-19). Три линии (по одной от каждой компоненты) при переходе от А к В не смещаются, следовательно, эти линии остаются узкими. К ним относятся внешние линии двух крайних компонент и средняя линия центральной компоненты спектра. Линии с $M = \pm 1$ станут шире, так как они характеризуются заметным сдвигом. Две линии с $M = 0$ будут смещаться особенно сильно (рис. 9-12, б), поэтому они обычно вообще не наблюдаются; вместо них наблюдается одна узкая, несмещенная

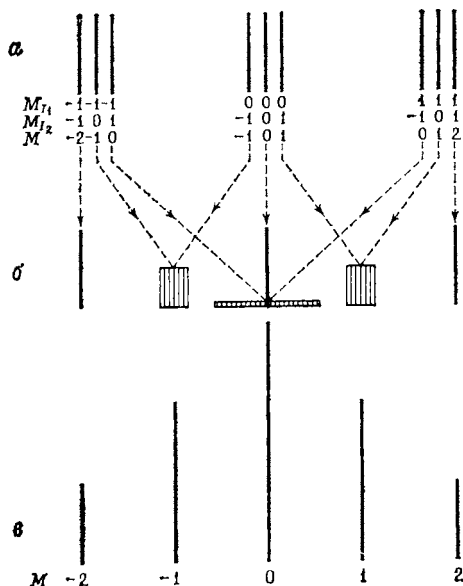


Рис. 9-12. Схема спектра радикала, содержащего два ядра азота, при модуляции в противофазе ($M = M_{I1} + M_{I2}$)

а — предельный случай медленного взаимного превращения; б — промежуточная скорость превращения; в — предельный случай быстрого превращения.

компонента. Отсюда становится понятным происхождение спектра на рис. 9-10. Если известны константы СТВ с атомом азота в двух положениях для предельного случая медленного обмена, то из ширины линии $M = \pm 1$ по уравнению (9-19) можно установить скорость обмена $(1/2\tau)$. Рис. 9-12, в соответствует полному усреднению констант СТВ. Получается квинтетный спектр, характерный для расщепления на двух эквивалентных ядрах с единичным спином (рис. 4-26).

Другой пример альтернирования ширины линий дает спектр радикала *n*-бензосемихинона. На рис. 9-13 показана зависимость спектра ЭПР этого радикала от рН. При рН 8,3 (рис. 9-13, а) радикал существует преимущественно в анионной форме (форма А на рис. 9-14).

В этом случае четыре протона полностью эквивалентны. При уменьшении рН равновесие смещается в сторону нейтрального радикала (формы В и С на рис. 9-14). Формы В и С термодинамически эквивалентны. В концентрированной серной кислоте наблюдается только катион-радикал (форма D на рис. 9-14; см. также рис. 4-34). Спектр ЭПР нейтрального свободного радикала был приведен ранее на рис. 4-33. Однако в водном растворе между формами В и С происходит быстрый обмен через формы А и D. Прямой переход от В к С можно исключить как маловероятный процесс, так как не наблюдается сверхтонкого расщепления на протоне ОН-группы. Это показывает, что доминирующий процесс — обмен протонами с растворителем. Для объяснения спектров на рис. 9-13 прежде всего отметим, что протоны 2 и 6 в формах В и С, а также протоны 3 и 5 полностью эквивалентны. Однако протоны, принадлежащие разным парам (2, 6 и 3, 5), не *полностью* эквивалентны. Предполагаемый механизм приводит к модуляции сверхтонкого расщепления в противофазе. Таким образом, этот случай относится к тому же типу, что и пример, показанный на рис. 9-12, поскольку две пары полностью эквивалентных протонов можно рассматривать как аналоги двух ядер со спином 1. Единственная разница в том, что каждая из линий вырождена. Выражения для ширины линий идентичны.

Теперь целесообразно вернуться к спектру катион-радикала *n*-диоксидуrolа (рис. 9.9). Регистрировали спектр раствора в нитрометане с добавкой D_2SO_4 . Небольшое расщепление на дейтронах делает эффект более очевидным. Основная сверхтонкая структура определяется взаимодействием с 12 метильными протонами. Можно считать, что метильные группы достаточно быстро вращаются, чтобы все метильные протоны в пределах данной группы были полностью эквивалентными. Для молекул семихинона была предложена четырехступенчатая модель, показанная на рис. 9-15 [229]. Предполагаемый механизм основан

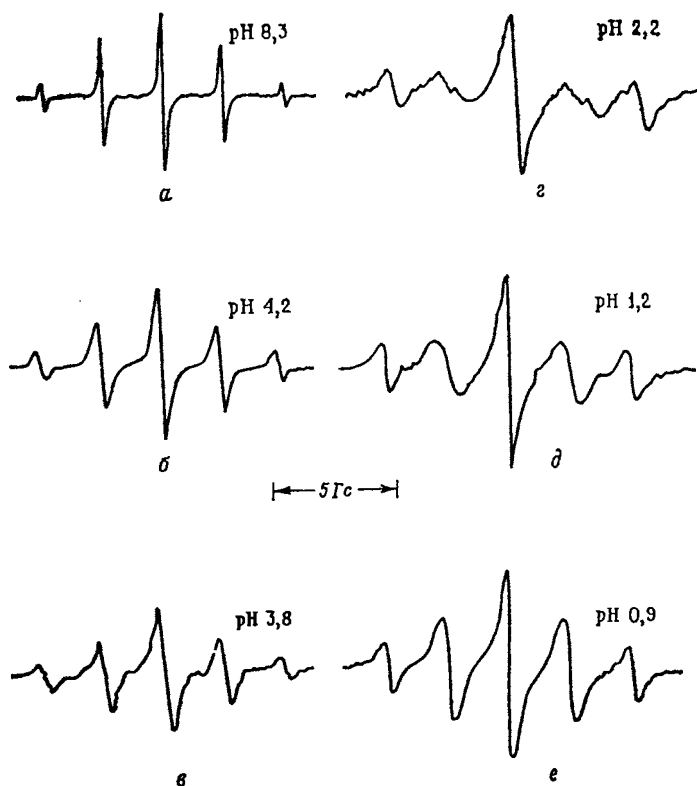


Рис. 9-13. Спектры ЭПР радикала *p*-бензосемихинона в зависимости от pH [228].

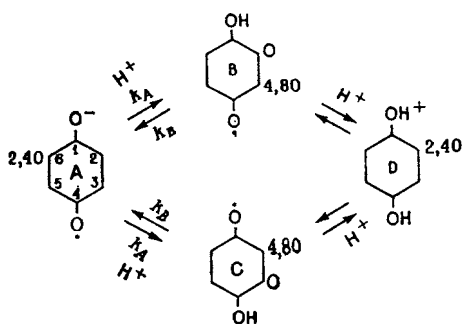


Рис. 9-14. Равновесие между анионной (А), нейтральной (В и С) и катионной (D) формами *p*-бензосемихинонных радикалов [228].

на вращательной *цис-транс*-изомерии, в которой участвуют ОН-группы. В данном случае нет двух полностью эквивалентных метильных групп. Однако рассмотрение спектров при низких температурах показывает, что суммы $a_2 + a_6$ и $a_3 + a_5$ постоянны и равны для всех форм.

Положения линий сверхтонкой структуры от метильных протонов, для которых M четно, определяются целым кратным от суммы сверхтонких расщеплений. Поскольку эта сумма постоянна, некоторые компоненты линий не будут сдвигаться и, следовательно, останутся узкими. Если же M нечетно, то все компоненты линий сдвигаются,

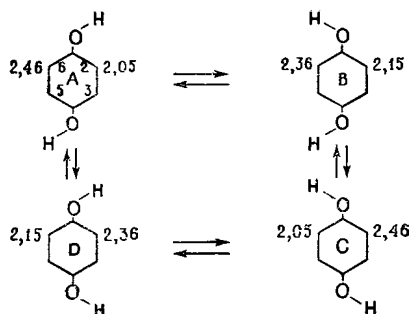


Рис. 9-15. Четырехступенчатая модель для вращательной *цис-транс*-изомерии в катионе гидрохинона.

Числа указывают константы сверхтонкого расщепления на протонах для каждой из форм.

Однако публикации последних лет показывают, что это явление распространено гораздо шире, чем предполагалось сначала [231].

Как еще один дополнительный пример рассмотрим винильный радикал. Если получить его путем фотолиза HI в присутствии ацетилена в аргоновой матрице при 4 К [167], то наблюдается спектр из восьми линий. Спектр согласуется с предположением о наличии трех неэквивалентных сверхтонких расщеплений с константами 68,5, 34,3 и 15,7 Гс (причина таких больших расщеплений на протонах обсуждается в разд. 8-3). Если же получить тот же радикал путем бомбардировки электронами смеси жидкого этана и этилена [19], то в спектре ЭПР наблюдаются только четыре линии. По-видимому, в этом случае имеется только два значения констант сверхтонкого расщепления 102,8 и 15,7 Гс. Эту аномалию можно понять, если предположить, что между двумя таутомерными формами радикала в растворе происходит быстрое взаимное превращение (рис. 9-16). Этот процесс приводит к модуляции в противофазе сверхтонкого расщепления на протонах H_a и H_b (рис. 9-16, а). Если

и эти линии становятся уширенными. Модель качественно объясняет альтернирование ширины линий. Применение четырехступенчатой модели позволяет дать количественную интерпретацию ширины линий [230].

Читателю может показаться, что эффект альтернирования ширины линий, как бы он ни был интересен, требует для своего возникновения столь строгих условий, что он редко может встретиться на практике.

ориентацией ядерных спинов H_a и H_b является $\alpha_a\alpha_b$ или $\beta_a\beta_b$, то при переходе из одной таутомерной формы в другую не будет происходить смещения линий. Следовательно, крайние линии в спектре останутся узкими и будут разделены расстоянием

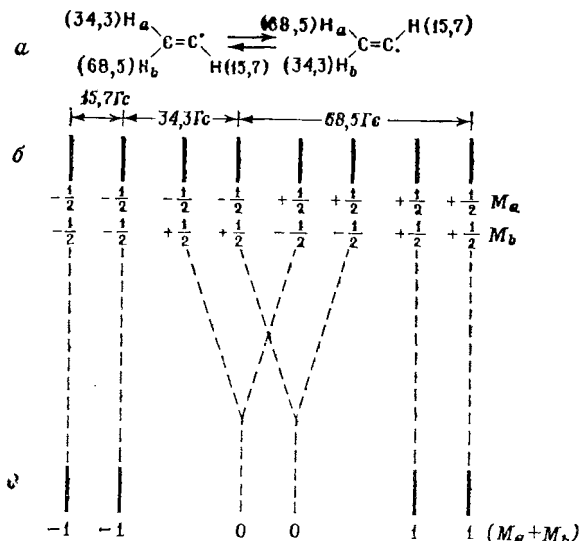


Рис. 9-16. Влияние на спектры ЭПР быстрого взаимного превращения валентных таутомеров винильного радикала.

a — константы сверхтонного расщепления (в гауссах) для каждого из таутомеров; *b* — схема спектра, наблюдаемого при низкой температуре в жесткой матрице (предельный случай медленного взаимного превращения); *c* — схема спектра, наблюдаемого в растворе. В результате быстрого взаимного превращения таутомеров центральные линии уширяются настолько, что не наблюдаются вовсе. Крайние линии не уширяются, так как при взаимном превращении они не смещаются (на рисунке масштаб не соблюден).

$68,5 + 34,3 = 102,8$ Гс. Линии, соответствующие спиновым состояниям $\alpha_a\beta_b$ или $\beta_a\alpha_b$, будут смещаться и при некоторой промежуточной скорости превращения могут ушириться настолько, что не будут наблюдаться вовсе. Таким образом объясняется исчезновение некоторых линий в спектре ЭПР винильного радикала в растворах [19].

9-7. Влияние медленного вращения молекул на спектры ЭПР

В гл. 7 и 8 было показано, что в твердой фазе *g*-факторы и константы СТВ могут сильно зависеть от ориентации. Отмечалось также, что анизотропные взаимодействия в свободных радикалах в растворах низкой вязкости усредняются до нуля. Однако в ряде случаев для растворов умеренной вязкости последнее утверждение не оправдывается. Для иллюстрации

возможных изменений в спектрах при уменьшении скорости вращения молекул в растворах рассмотрим спектр ЭПР анион-радикала *p*-динитробензола в диметилформамиде (рис. 9-17). При

12°C наблюдается «обычный» спектр, в котором амплитуды линий производной поглощения пропорциональны кратности вырождения соответствующих энергетических уровней. Однако при -55°C вид спектра резко изменяется, хотя и без смещения линий по полю. Изменение спектра наступает вследствие изменения ширины некоторых линий. Более того, изменение ширин линий не симметрично относительно центра спектра.

Чтобы понять природу этого эффекта, рассмотрим сначала ди-*трет*-бутилиминоксильный радикал, содержащий одно ядро со спином $I=1$. Этот случай сравнительно прост, поскольку главные оси g -тензора и тензора СТВ совпадают и оба тензора приближенно аксиально-симметричны. На

рис. 9-18, *а* показан спектр твердого образца с хаотической ориентацией парамагнитных центров. В гл. 7 мы рассмотрели параллельную и перпендикулярную составляющие таких спектров. На рис. 9-18, *б* показан спектр от умеренно вязкого раствора того же радикала. Скорость вращения достаточно велика, так что положения линий соответствуют полностью усредненному спектру рис. 9-18, *в*. Однако ширины каждой из линий

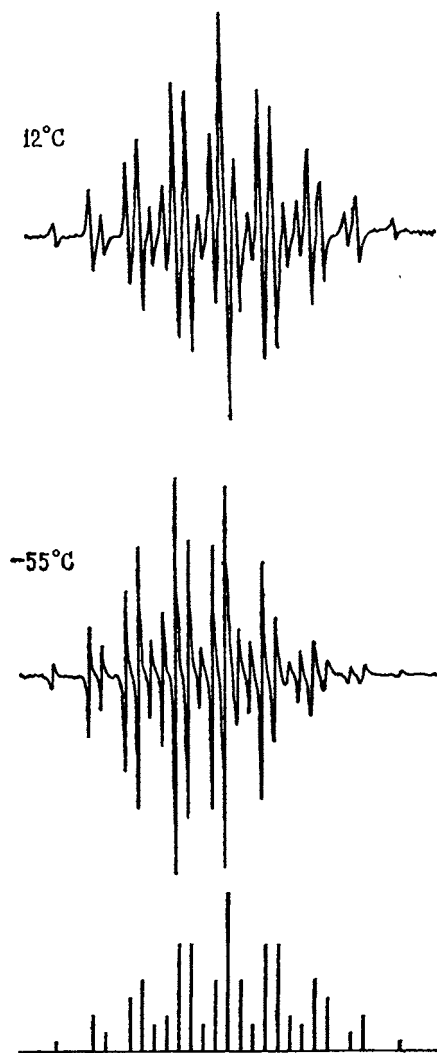


Рис. 9-17. Спектры ЭПР анион-радикала *p*-динитробензола в диметилформамиде [114].

Схема построена на основе значений констант сверхтонкого расщепления $a^N=1,51$ Гс и $a^H=-1,12$ Гс.

различны. Вспомним, что согласно уравнению (9-19) ширина линии пропорциональна среднему квадратичному сдвигу линии по полю, откуда становится понятным, почему все три линии оказываются различной ширины и почему высокопольная компонента шире, чем низкопольная. При интерпретации спектров на рис. 9-18 были использованы следующие константы для ди-трет-

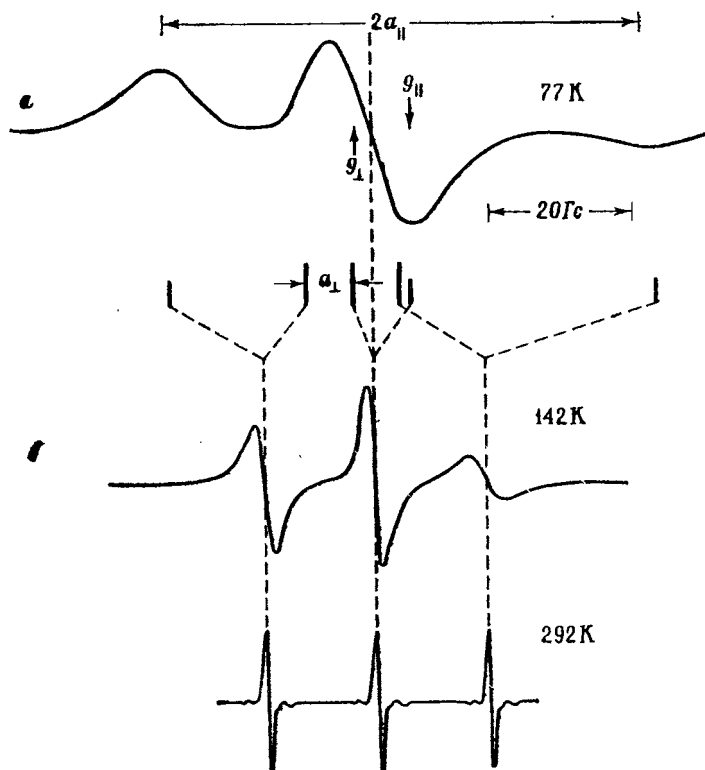


Рис. 9-18. Спектры ЭПР (первая производная поглощения) ди-трет-бутилиминооксильного радикала [153].

a — при 77 К (твердая фаза); *б* — при 142 К (вязкий раствор этанола); *в* — при 292 К (низкая вязкость). Значения $a_{\parallel}$, $a_{\perp}$, $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ взяты из данных, полученных для монокристалла.

бутилиминооксильного радикала [153]: $a_{\parallel} = +32$ Гс, $a_{\perp} = +6,3$ Гс, $a_{\text{изо}} = +15$ Гс, $h\nu/(g_{\perp} - g_{\parallel})\beta = 10$ Гс и $1/3(2g_{\perp} + g_{\parallel}) = g_{\text{изо}} = 2,00$. Важно, что при $a_{\text{изо}} > 0$ и $g_{\perp} > g_{\parallel}$ высокопольная линия шире, чем линия, находящаяся со стороны меньших значений поля. Если $a_{\text{изо}}$ отрицательна, то $a_{\parallel} = +2$ Гс, а $a_{\perp} = -23,7$ Гс. В этом

случае высокопольная компонента оказалась бы уже, чем низкопольная (задача 9-7). Противоположный результат получится при $g_{\parallel} > g_{\perp}$. На этом основан один из методов установления знака констант изотропного СТВ [234].

В общем случае влияние медленного вращения молекулы на ширины линий приближенно определяется уравнением

$$\Gamma = A + \sum_i B_i \tilde{M}_i + \sum_i C_i \tilde{M}_i^2 + \sum_{i < j} \tilde{M}_i \tilde{M}_j. \quad (9-25)$$

Здесь $\tilde{M}_i$ и $\tilde{M}_j$ относятся к суммарной компоненте z квантового числа ядерного спина для i -й или j -й группы полностью эквивалентных ядер в предположении, что все константы изотропного СТВ отрицательны. В этом случае высокопольные линии имеют $\tilde{M}_i > 0$. Выбор этот произвольный, поскольку, как правило, знак константы сверхтонкого расщепления неизвестен.

Рассмотрим подробнее коэффициенты в уравнении (9-25). A — постоянный член, включающий все эффекты уширения, одинаковые для всех линий спектра. Коэффициенты B_i определяются произведениями g -тензора и тензора СТВ. В некоторых случаях коэффициенты B_i можно рассчитать [216]. Именно они определяют асимметричный вид спектра. Отметим особый случай, когда атом с магнитным ядром имеет p -орбиталь, входящую в π -электронную систему, к которой относится и неспаренный электрон. Например, для компонент сверхтонкой структуры от ^{13}C в анион-радикале нафталина было показано, что можно установить абсолютный знак константы изотропного СТВ с ^{13}C , исходя из асимметричного уширения (т. е. из значений коэффициентов B_i). Для таких ядер высокопольные компоненты будут шире (т. е. будут меньше по амплитуде), если изотропное СТВ положительно. При этом предполагается, что π -электронная спиновая плотность ρ_i положительна. Если ρ_i отрицательна, то распределение линий по ширине будет противоположным. Предполагается также, что $g_{\parallel} < g_{\perp}$. Последнее утверждение верно для большинства π -электронных радикалов.

В качестве примера рассмотрим спектр ЭПР анион-радикала 2,5-диокси-1,4-бензосемихинона (рис. 9-19). На рисунке указаны два сверхтонких расщепления на ^{13}C с константами $a_1^C = +2,63$ и $a_3^C = -6,66$ Гс. Отметим, что амплитуды каждой из линий сверхтонкой структуры от ^{13}C таковы, что высокопольные линии всегда шире, чем соответствующие низкопольные. Это означает, что произведение $a^C \rho^C > 0$. В положении 1 разумно предположить, что ρ_1^C положительна; значит, $a_1^C > 0$. В положении 3 расщепление на протоне очень мало (0,79 Гс), откуда следует, что

ρ_3^C также весьма мала. Таким образом, большое расщепление на ^{13}C должно возникать вследствие наличия спиновой плотности на соседних атомах углерода. Согласно уравнению (6-23), этот вклад в a_3^C отрицательный. Эта спиновая плотность дает

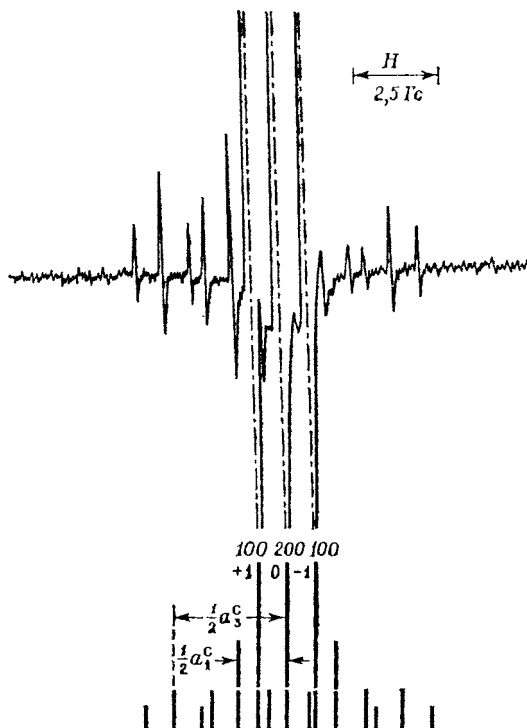


Рис. 9-19. Спектр ЭПР аннион-радикала 2,5-диокси-1,4-бензосемихинона в растворе КОН [235].

Линии сверхтонкого расщепления на протонах не укладываются в формат рисунка. Примерно указаны интенсивности (100, 200, 100) протонных линий, причем за единицу принята интенсивность слабых линий сверхтонкого расщепления на ^{13}C . Указаны также квантовые числа (+1, 0, -1), соответствующие протонным линиям.

основной вклад в a_3^C , поэтому $a_3^C < 0$; следовательно, $\rho_3^C < 0$. Необходимо подчеркнуть, что эти рассуждения неприменимы к сверхтонкому расщеплению на протонах.

Коэффициенты C_i зависят только от анизотропии СТВ. В тех случаях, когда их удастся рассчитать, по этим коэффициентам можно оценить время корреляции вращательного движения радикала в жидкости (время корреляции примерно соответствует среднему времени поворота молекулы радикала на 1 радиан вокруг главной оси; предполагается, что время корреляции

изотропно). В тех особых случаях, когда магнитное ядро входит в остов π -электронной системы, коэффициенты C_i можно использовать для интерпретации сверхтонкого расщепления. Было показано, что в этих случаях коэффициенты C_i пропорциональны квадрату спиновой плотности на атоме, от которого наблюдается расщепление [241]. Таким образом, относительное уширение компонент сверхтонкой структуры может указать, какое из расщеплений следует приписать положению с максимальной π -электронной спиновой плотностью.

Коэффициенты E_{ij} получаются при перемножении тензоров СТВ с ядрами, принадлежащими к двум разным группам эквивалентных ядер. Было показано [242], что эти коэффициенты можно использовать для установления относительных знаков различных констант СТВ.

9-8. Влияние быстрого вращательного движения на спектры ЭПР. Спин-вращательное взаимодействие

В газовой фазе молекулы свободно вращаются. Это вращательное движение квантовано, и в микроволновом спектре можно обнаружить переходы между вращательными уровнями энергии, если молекула имеет постоянный электрический дипольный момент. В таких молекулах вращательное движение приводит к возникновению магнитного момента, так как электроны не совсем жестко связаны в своем движении с ядерным остовом. Если у молекулы имеется магнитный электронный спиновый момент, то последний будет взаимодействовать с вращательным моментом по механизму диполь-дипольного взаимодействия. Влияние этого взаимодействия такое же, как и влияние диполь-дипольных взаимодействий между электронами в твердых телах. Однако это взаимодействие в газовой фазе не усредняется до нуля, поскольку векторы вращательного углового и магнитного моментов коллинеарны и фиксированы в пространстве. Из-за спин-вращательного взаимодействия газопазные спектры ЭПР оказываются весьма сложными (разд. 12-6).

В жидкостях с низкой вязкостью (обычно при достаточно высокой температуре) молекулы успевают несколько раз повернуться вокруг оси, прежде чем наступит столкновение с другой частицей. Поэтому возникающий вращательный магнитный момент может взаимодействовать с магнитным моментом, сопряженным с электронным спином [236—238]. Показано, что этот эффект приводит к одинаковому уширению всех линий спектра [236, 238]. Обычно ширина линии изменяется как T/η , где η — вязкость, а T — абсолютная температура. Уширение, связанное с анизотропией СТВ, обычно изменяется как η/T . Следовательно, наилучшее разрешение спектров ЭПР достигается при

некоторой оптимальной температуре. На рис. 9-20 показано изменение ширины линий $M_I = -7/2$ и $-1/2$ в спектре ЭПР ацетилацетоната ванадила в толуоле с температурой. Первая из линий обнаруживает гораздо более сильную зависимость ширины

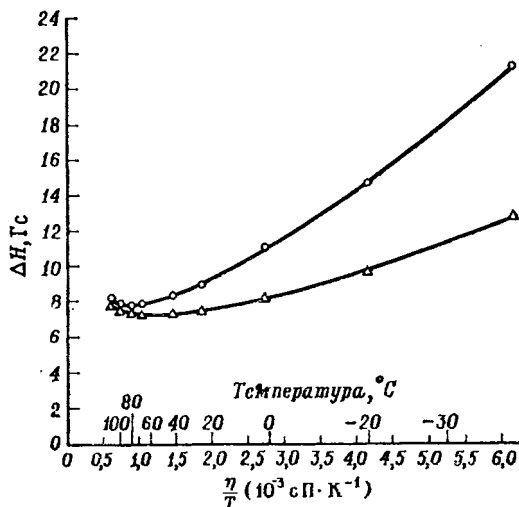


Рис. 9-20. Ширина между точками максимального наклона линий $M_I = -7/2$ (○) и $M_I = -1/2$ (△) $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора ацетилацетоната ванадила в толуоле [236].

от η/T , чем вторая. Температура, соответствующая минимальной ширине, также различается для этих двух линий.

9-9. Вывод

Читателю уже должно быть очевидно, что в уширении линий участвуют многие механизмы. Нам удалось в этой главе лишь кратко рассмотреть причины существенных эффектов, приводящих к уширению. Эти эффекты осложняют спектры ЭПР, однако их анализ позволяет получить важные сведения структурного и кинетического характера. В некоторых случаях невозможно правильно истолковать спектр ЭПР (как, например, спектр винильного радикала в растворе), если не учитывать эффекты уширения. Количественная интерпретация явлений уширения линий в спектрах ЭПР возможна лишь на основе теории релаксационных процессов. Эти вопросы детально изложены в специальной литературе [114, 211, 216, 223, 233].

Задачи

9-1. Ширина линий в спектрах ЭПР может варьировать от 15 мГс до 1000 Гс и более.

(а) Рассчитайте минимальное возможное значение T_1 для линий шириной 15 мГц, 1 и 1000 Гс.

(б) Предложите методы, позволяющие определить время спин-решеточной релаксации T_1 [239, 240].

(в) Каковы отличительные характеристики времен релаксации T_1 и T_2 ? 9-2. Из ширины линий на рис. 9-4 при концентрации 10^{-1} и 10^{-2} М определите константу скорости второго порядка для спинового обмена.

9-3. Рассмотрите спектр нафталиена натрия, показанный на рис. 9-7. Для предельного случая медленного взаимного превращения двух различных ионных пар константы сверхтонкого расщепления на ^{23}Na равны: $a_1=2,2$ и $a_2=0,8$ Гс.

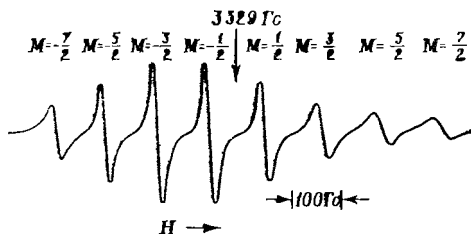


Рис. 9-21. Спектр ЭПР иона VO_2^{2+} в толуоле при 236 К [236].

(а) Из величины сверхтонкого расщепления (рассчитанной с помощью приведенного на рисунке масштаба) и при использовании уравнения (9-23) рассчитайте константу равновесия для реакции



(б) Постройте график зависимости K от $1/T$ и получите с его помощью изменение энтальпии ΔH^0 в этой реакции.

(в) Используя масштаб, приведенный на рисунке, и относительные амплитуды линий, рассчитайте примерные ширины линий B_1 , B_2 , B_3 и B_4 на рис. 9-7, а—в.

(г) Используя уравнение (9-24) и учитывая, что для лоренцевой линии $\Gamma = (\sqrt{3}/2)\Delta H_{\text{макс}}$ ($\Delta H_{\text{макс}}$ — ширина линии между точками максимального наклона, рис. 2-9), рассчитайте время жизни τ для всех трех температур.

(д) По уравнению (9-15) и константе равновесия рассчитайте τ_A и τ_B для всех трех температур.

(е) Постройте график зависимости $\ln \frac{1}{\tau_A}$ и $\ln \frac{1}{\tau_B}$ от $1/T$ и определите энергии активации прямой и обратной реакций.

9-4. На рис. 9-13 показана зависимость спектра радикала *n*-бензосемихинона от рН.

(а) Рассчитайте ширины линий $M_I = \pm 1$ и ± 2 , пользуясь масштабом, приведенным на рис. 9-13, б—г.

(б) Исходя из известных констант СТВ для форм В или С на рис. 9-14 и ширины линий с $M = +1$ и -1 , рассчитайте примерное значение времени жизни нейтрального радикала при рН 4,2, 3,8 и 2,2.

(в) Из данных в пункте (б) вычислите константу скорости второго порядка для реакции превращения В в А (рис. 9-14).

9-5. На рис. 9-21 показан спектр иона VO_2^{2+} . Ядро ^{51}V имеет $I=7/2$.

(а) Определите относительные ширины линий, приняв за стандарт четвертую линию спектра.

(б) Полагая $g_{\parallel} < g_{\perp}$, определите знак константы СТВ.

(в) Используя уравнение (9-25), определите коэффициенты A , B и C .

9-6. (а) По спектру анион-радикала p -динитробензола при -55°C (рис. 9-17) определите относительные ширины каждой линии, приняв ширину центральной компоненты за единицу.

(б) Определите $\tilde{M}_{\text{H}}$ и $\tilde{M}_{\text{N}}$ для каждой компоненты.

(в) Определите знаки B_{N} и B_{H} [уравнение (9-25)] (знак B_{N} следует определять по тем компонентам линии, для которых $M_{\text{H}}=0$, а знак B_{H} — по тем компонентам, для которых $M_{\text{N}}=0$).

(г) Определите знак E_{NH} [уравнение (9-25)] (для этого сравните относительные ширины линий сверхтонкого расщепления на протонах, для которых $\tilde{M}_{\text{N}}=-1$ и $\tilde{M}_{\text{N}}=+1$).

9-7. Пользуясь рис. 9-18, постройте схему спектра ди-*трет*-бутилимин-оксильного радикала, исходя из следующих значений: $a_{\text{H3O}}=-15$, $a_{\parallel}=+2$, $a_{\perp}=-23,7$ Гс. На основе этой схемы определите относительные ширины линий сверхтонкой структуры в растворе умеренной вязкости.

РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ В НУЛЕВОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ. ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

10-1. Введение

Почти во всех рассмотренных ранее случаях спин S был равен $1/2$, т. е. рассматривались магнитные свойства лишь одного электрона в системе. В отсутствие магнитного поля спиновые состояния таких систем вырождены. Действительно, согласно теореме Крамерса [243], состояние любой системы с *нечетным* числом электронов по крайней мере дважды вырождено, и вырождение можно снять только путем наложения магнитного поля. Таким образом, для любой системы с нечетным числом электронов ($S=1/2, 3/2, 5/2, \dots$) в принципе можно получить спектр ЭПР.

В случае двух невзаимодействующих электронов можно построить четыре конфигурации:

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad \alpha(1)\beta(2) \quad \beta(1)\alpha(2) \quad \beta(1)\beta(2).$$

В молекуле конечных размеров, где такое взаимодействие имеет место, удобно объединить эти конфигурации в состояния, которые либо *симметричны*, либо *антисимметричны* относительно перестановки электронов. Эти состояния таковы:

$$\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\beta(1)\beta(2)$$

Симметричное (триплетное, $S=1$) состояние

Антисимметричное (синглетное, $S=0$) состояние

Состояние с $S=1$ имеет мультиплетность $2S+1=3$, поэтому это состояние называется триплетным. Состояние с $S=0$ по той же причине называется синглетным. Если два электрона занимают одну и ту же пространственную орбиталь, то в соответствии с принципом Паули для такой конфигурации возможно только антисимметричное или синглетное состояние. Однако если оба электрона занимают различные пространственные орбитали, то могут существовать как синглетное, так и триплетное состояния.

Для систем с двумя и более неспаренными электронами вырождение спиновых состояний может быть снято даже в от-

сутствие магнитного поля. Это явление называется *расщеплением в нулевом поле*. Если число неспаренных электронов четное ($S=1, 2, \dots$), то вырождение может быть *полностью* снято в нулевом магнитном поле (гл. 11). Если после снятия вырождения расстояние между энергетическими уровнями оказывается больше, чем энергия кванта СВЧ, то спектр ЭПР наблюдаться не будет. В некоторых других случаях наблюдается лишь часть разрешенных переходов. Если же расщепление в нулевом поле меньше энергии кванта СВЧ, то наблюдаются сильно анизотропные спектры ЭПР.

10-2. Спин-гамильтониан при $S=1$

В отсутствие сверхтонкого расщепления спин-гамильтониан при $S=1/2$ равен

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}}. \quad (10-1)$$

Из этого выражения никак не может вытекать расщепление в нулевом поле. Очевидно, следует рассмотреть какие-то дополнительные взаимодействия*.

На небольших расстояниях между двумя неспаренными электронами имеется сильное диполь-дипольное взаимодействие**. Оно аналогично взаимодействию между электронным и ядерным магнитными диполями, приводящему к анизотропному СТВ (разд. 3-3). Спин-спиновое взаимодействие двух электронов описывается спин-гамильтонианом, аналогичным выражению (7-23):

$$\hat{\mathcal{H}}_{ss} = \frac{\hat{\mu}_{e_1} \cdot \hat{\mu}_{e_2}}{r_{12}^3} - \frac{3(\hat{\mu}_{e_1} \cdot \mathbf{r}_{12})(\hat{\mu}_{e_2} \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^5}. \quad (10-2)$$

Операторы магнитных моментов можно заменить соответствующими спиновыми операторами:

$$\hat{\mathcal{H}}_{ss} = g W \beta^2 \left[\frac{\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \mathbf{r})(\hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right]. \quad (10-3)$$

Здесь $\mathbf{r}$ определяется как на рис. 3-3, если заменить μ_N на μ_e . Скалярные произведения в уравнении (10-3) равны

$$\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 = \hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}, \quad (10-4a)$$

* При наличии СТВ возможно небольшое расщепление уровней в нулевом поле (разд. В-8), однако оно слишком мало, чтобы с его помощью можно было объяснить расщепление в нулевом поле для большинства систем с $S \geq 1$.

** Существует также гораздо более сильное обменное взаимодействие, которое разделяет синглетные и триплетные состояния (разд. 10-11). Здесь мы будем считать, что молекулы находятся только в триплетном состоянии.

$$\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \mathbf{r} = \hat{S}_{1x}x + \hat{S}_{1y}y + \hat{S}_{1z}z, \quad (10-46)$$

$$\hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \mathbf{r} = \hat{S}_{2x}x + \hat{S}_{2y}y + \hat{S}_{2z}z. \quad (10-4в)$$

Подстановка уравнений (10-4) в уравнение (10-3) дает

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{ss} = \frac{g^2 \beta^2}{r^5} & \left[(r^2 - 3x^2) \hat{S}_{1x} \hat{S}_{2x} + (r^2 - 3y^2) \hat{S}_{1y} \hat{S}_{2y} + (r^2 - 3z^2) \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} - \right. \\ & - 3xy (\hat{S}_{1x} \hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1y} \hat{S}_{2x}) - 3xz (\hat{S}_{1x} \hat{S}_{2z} + \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2x}) - \\ & \left. - 3yz (\hat{S}_{1y} \hat{S}_{2z} + \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2y}) \right]. \end{aligned} \quad (10-5)$$

Удобнее выразить $\hat{\mathcal{H}}_{ss}$ через оператор полного спина $\hat{\mathbf{S}}$, определяемый как

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2. \quad (10-6)$$

Для этого развернем выражения для соответствующих операторов:

$$\hat{S}_x^2 = (\hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x})^2 = \hat{S}_{1x}^2 + \hat{S}_{2x}^2 + 2\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x}. \quad (10-7)$$

Отметим, что $\hat{\mathbf{S}}_1$ и $\hat{\mathbf{S}}_2$ коммутируют. Следовательно,

$$\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} = \frac{1}{2}(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_{1x}^2 - \hat{S}_{2x}^2), \quad (10-8a)$$

так как собственные значения $\hat{S}_{1x}^2$ и $\hat{S}_{2x}^2$ равны $1/4$ (разд. Б-6). Аналогично

$$\hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} = \frac{1}{2}(\hat{S}_y^2 - \hat{S}_{1y}^2 - \hat{S}_{2y}^2), \quad (10-8б)$$

$$\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} = \frac{1}{2}(\hat{S}_z^2 - \hat{S}_{1z}^2 - \hat{S}_{2z}^2). \quad (10-8в)$$

Кроме того,

$$\hat{S}_x\hat{S}_y = (\hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x})(\hat{S}_{1y} + \hat{S}_{2y}) = \hat{S}_{1x}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{2x}\hat{S}_{1y} + \hat{S}_{1x}\hat{S}_{1y} + \hat{S}_{2x}\hat{S}_{2y} \quad (10-9a)$$

и

$$\hat{S}_{1x}\hat{S}_{1y} = \frac{i}{2}\hat{S}_{1z}. \quad (10-9б)$$

Уравнение (10-9б) можно проверить, рассчитав произведение спиновых матриц с $S = 1/2$. Тогда

$$\hat{S}_x\hat{S}_y = (\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{2x}\hat{S}_{1y}) + \frac{i}{2}(\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}). \quad (10-10a)$$

Аналогично, поскольку $\hat{S}_{1y}\hat{S}_{1x} = -i/2\hat{S}_{1z}$, имеем

$$\hat{S}_y\hat{S}_x = (\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{2x}\hat{S}_{1y}) - \frac{i}{2}(\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}). \quad (10-10б)$$

Следовательно,

$$\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{2x}\hat{S}_{1y} = \frac{1}{2} (\hat{S}_x\hat{S}_y + \hat{S}_y\hat{S}_x). \quad (10-11)$$

Такие же выражения получаются для компонент xz и yz . Подстановка этих выражений в уравнение (10-5) дает

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{H}}_{ss} = & \frac{1}{2} g^2 \beta^2 / r^5 \left[(r^2 - 3x^2) \hat{S}_x^2 + (r^2 - 3y^2) \hat{S}_y^2 + (r^2 - 3z^2) \hat{S}_z^2 - \right. \\ & \left. - 3xy (\hat{S}_x\hat{S}_y + \hat{S}_y\hat{S}_x) - 3xz (\hat{S}_x\hat{S}_z + \hat{S}_z\hat{S}_x) - 3yz (\hat{S}_y\hat{S}_z + \hat{S}_z\hat{S}_y) \right], \end{aligned} \quad (10-12)$$

так как $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Уравнение (10-12) можно записать в более удобной матричной форме:

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{H}}_{ss} = & \frac{1}{2} g^2 \beta^2 \left[\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z \right] \begin{bmatrix} \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} & \frac{-3xy}{r^5} & \frac{-3xz}{r^5} \\ \frac{-3xy}{r^5} & \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} & \frac{-3yz}{r^5} \\ \frac{-3xz}{r^5} & \frac{-3yz}{r^5} & \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \end{bmatrix} \times \\ & \times \begin{bmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (10-13a)$$

$$\widehat{\mathcal{H}}_{ss} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}. \quad (10-13b)$$

Элементы $\mathbf{D}$ следует усреднить по всей электронной волновой функции, т. е. $D_{xy} = \frac{g^2 \beta^2}{2} \left\langle -\frac{3xy}{r^5} \right\rangle$ и т. д. $\mathbf{D}$ — тензор второго ранга с нулевым следом. Подобно тензорам, которые встречались в гл. 7 и 8, его можно привести к диагональному виду ${}^d\mathbf{D}$. Диагональные элементы ${}^d\mathbf{D}$ обозначим D_{xx} , D_{yy} и D_{zz} . Для этой системы осей квантования уравнение (10-12) принимает вид

$$\widehat{\mathcal{H}}_{ss} = D_{xx} \hat{S}_x^2 + D_{yy} \hat{S}_y^2 + D_{zz} \hat{S}_z^2, \quad (10-14)$$

где $D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = 0^*$.

* Ось квантования для спиновых операторов $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ и $\hat{S}_z$ всегда определяется эффективным магнитным полем. Во многих случаях эта ось совпадает с направлением внешнего магнитного поля. Следовательно, более удобны строчные индексы, относящиеся к лабораторной системе координат. Однако в тех случаях, когда внешнее поле равно нулю, осями квантования являются главные оси симметрии молекулы. Таким образом, строго говоря, прописные индексы X , Y и Z следовало бы отнести к системе координат, фиксированной на молекуле. Поскольку в дальнейших приложениях встречается магнитное поле, мы избрали строчные индексы.

Часто уравнение (10-14) записывают в виде

$$\widehat{\mathcal{H}}_{ss} = -\mathcal{X}\widehat{S}_x^2 - \mathcal{Y}\widehat{S}_y^2 - \mathcal{Z}\widehat{S}_z^2, \quad (10-15)$$

где $\mathcal{X} = -D_{xx}$ и т. д. Поскольку $\mathbf{D}$ — тензор с нулевым следом, $\mathcal{Z} = -(\mathcal{X} + \mathcal{Y})$. $\mathcal{X}$, $\mathcal{Y}$ и $\mathcal{Z}$ — соответствующие энергии системы в нулевом магнитном поле, так как они являются элементами диагональной матрицы гамильтониана [уравнения (10-23)].

Диполь-дипольное взаимодействие между двумя электронами — не единственное взаимодействие, которое может приводить к появлению в гамильтониане члена вида (10-136). Такой же член появляется и в результате взаимодействия орбитального и спинового моментов электрона (разд. 11-6).

Независимо от происхождения $\mathbf{D}$, чтобы получить правильный гамильтониан для системы с $S \geq 1$, следует добавить к выражению (10-1) член вида (10-136). Таким образом,

$$\widehat{\mathcal{H}} = g\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (10-16a)$$

или

$$\widehat{\mathcal{H}} = g\beta \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}} - \mathcal{X}\widehat{S}_x^2 - \mathcal{Y}\widehat{S}_y^2 - \mathcal{Z}\widehat{S}_z^2. \quad (10-16b)$$

В уравнении (10-16b) g -фактор предполагался изотропным.

10-3. Энергии состояний для системы с $S=1$

Удобно в качестве базисного набора использовать функции $|1\rangle$, $|0\rangle$ и $|-1\rangle$. Последние представляют собой собственные функции оператора $\widehat{\mathcal{H}}$ [уравнение (10-16a)] при $H \rightarrow \infty$. Однако они не являются собственными функциями $\widehat{\mathcal{H}}_{ss}$. Следовательно, надо рассчитать матрицу гамильтониана. Эта задача проще всего решается путем использования спиновых матриц (разд. Б-6). В матричной форме уравнение (10-16b) можно записать так:

$$\mathcal{H} = g\beta H_x S_x + g\beta H_y S_y + g\beta H_z S_z - \mathcal{X}S_x^2 - \mathcal{Y}S_y^2 - \mathcal{Z}S_z^2. \quad (10-17)$$

Спиновые матрицы имеют вид

$$S_x = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix}, \quad (10-18a)$$

$$S_y = \begin{bmatrix} 0 & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{-i}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix}, \quad (10-186)$$

$$S_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (10-18в)$$

Подстановка этих спиновых матриц в уравнение (10-17) после сложения и умножения дает

$$\mathcal{H} = \begin{matrix} & |1\rangle & |0\rangle \\ \langle 1| & g\beta H_z - \frac{1}{2}(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) - \mathcal{Z} & \frac{1}{\sqrt{2}} g\beta (H_x - iH_y) \\ \langle 0| & \frac{1}{\sqrt{2}} g\beta (H_x + iH_y) & -(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) \\ \langle -1| & -\frac{1}{2}(\mathcal{X} - \mathcal{Y}) & \frac{1}{\sqrt{2}} g\beta (H_x + iH_y) \end{matrix} \begin{matrix} | -1\rangle \\ -\frac{1}{2}(\mathcal{X} - \mathcal{Y}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} g\beta (H_x - iH_y) \\ -g\beta H_z - \frac{1}{2}(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) - \mathcal{Z} \end{matrix} \quad (10-19)$$

Вековой определитель получается из $\mathcal{H}$ путем вычитания W из каждого диагонального элемента. Этот определитель приравнивается к нулю:

$$\begin{vmatrix} g\beta H_z - \frac{1}{2}\mathcal{Z} - W & \frac{1}{\sqrt{2}} g\beta (H_x - iH_y) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} g\beta (H_x + iH_y) & \mathcal{Z} - W \\ -\frac{1}{2}(\mathcal{X} - \mathcal{Y}) & \frac{1}{\sqrt{2}} g\beta (H_x + iH_y) \\ & -\frac{1}{2}(\mathcal{X} - \mathcal{Y}) \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} g\beta (H_x - iH_y) \\ & -g\beta H_z - \frac{1}{2}\mathcal{Z} - W \end{vmatrix} = 0. \quad (10-20)$$

Здесь было использовано соотношение $\mathcal{Z} = -(\mathcal{X} + \mathcal{Y})$. Решения уравнения (10-20) особенно просты, если $\mathbf{H} \parallel Z$. Тогда $H_x = H_y = 0$ и уравнение (10-20) приобретает вид

$$\begin{vmatrix} g\beta H_Z - \frac{1}{2}\mathcal{Z} - W & 0 & -\frac{1}{2}(\mathcal{X} - \mathcal{Y}) \\ 0 & \mathcal{Z} - W & 0 \\ -\frac{1}{2}(\mathcal{X} - \mathcal{Y}) & 0 & -g\beta H_Z - \frac{1}{2}\mathcal{Z} - W \end{vmatrix} = 0. \quad (10-21)$$

Уравнение (10-21) имеет очевидное решение $W = \mathcal{Z}$. Вычисление оставшегося 2×2 -определителя дает два других уровня энергии:

$$W_{x, y} = \frac{\mathcal{Z}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{g^2 \beta^2 H_Z^2 + (\mathcal{X} - \mathcal{Y})^2}. \quad (10-22)$$

В нулевом магнитном поле вырождение полностью снимается при $\mathcal{X} \neq \mathcal{Y}$. Тогда

$$W_x = -\frac{\mathcal{Z}}{2} + \frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{2} = \mathcal{X}, \quad (10-23a)$$

$$W_y = -\frac{\mathcal{Z}}{2} - \frac{\mathcal{X} - \mathcal{Y}}{2} = \mathcal{Y}, \quad (10-23б)$$

$$W_z = +\mathcal{Z}. \quad (10-23в)$$

Теперь становится ясно, почему $\hat{\mathcal{H}}_{ss}$ было записано в форме уравнения (10-15). Поскольку след матрицы $\mathbf{D}$ равен нулю, требуется только два независимых параметра. Обычно их обозначают D и E и определяют в форме

$$D = -\frac{3\mathcal{Z}}{2}, \quad (10-24a)$$

$$E = -\frac{1}{2}(\mathcal{X} - \mathcal{Y}). \quad (10-24б)$$

Тогда гамильтониан [уравнение (10-16б)] запишется в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}} + D (\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \quad (10-25)$$

а уравнения (10-23) переходят в уравнения

$$W_x = \frac{1}{3}D - E, \quad (10-26a)$$

$$W_y = \frac{1}{3}D + E, \quad (10-26б)$$

$$W_z = -\frac{2}{3}D. \quad (10-26в)$$

Важно отметить, что значения D и E не являются единственными. Они зависят от выбора оси Z . Всегда можно выбрать Z так, чтобы $|E| \leq |D/3|$. D и E могут быть положительными, отрицательными и иметь разные знаки. Знаки D и E

можно определить из соотношения интенсивностей линий в спектре ЭПР при низких температурах [244]. Как правило, абсолютный знак D и E остается неизвестным, так как положение линий зависит лишь от их *относительных* знаков. Приводимые обычно значения D и E являются абсолютными. Удобно выражать D и E в единицах магнитного поля путем введения величин $D' = D/g\beta$ и $E' = E/g\beta$.

Зависимость энергии каждого из трех состояний от магнитного поля при $\mathbf{H} \parallel Z$ показана на рис. 10-1. Предполагается, что

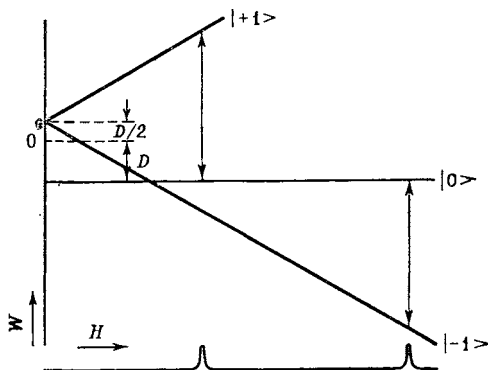


Рис. 10-1. Энергии состояний и переходы для системы со спином 1 при аксиальной симметрии и $\mathbf{H} \parallel Z$.

$D > 0$. При $D < 0$ уровни энергии каждого из состояний в нулевом поле меняются местами. Этот рисунок сделан для систем с аксиальной симметрией, для которых $\mathcal{X} = \mathcal{Y}$ и, следовательно, $E = 0$. Это означает, что два состояния в нулевом поле вырождены.

При $E \neq 0$, как, например, для систем с орторомбической и более низкой симметрией, все три состояния невырождены. На рис. 10-2, a — $в$ показаны энергии состояний и переходы между уровнями для $\mathbf{H}$, параллельного X , Y и Z соответственно.

Параметры D и E зависят от расстояния между двумя электронами с параллельными спинами при использовании простой модели:

$$D = \frac{3}{4} g^2 \beta^2 \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle, \quad (10-27a)$$

$$E = \frac{3}{4} g^2 \beta^2 \left\langle \frac{y^2 - x^2}{r^5} \right\rangle, \quad (10-27б)$$

где угловые скобки означают усреднение по электронной волновой функции. Из экспериментальных значений D и E можно

получить сведения о среднем расстоянии между двумя электронами, если можно произвести усреднение в уравнениях (10-27). Этот метод применим только тогда, когда взаимодействие между электронами в основном имеет диполь-дипольную природу,

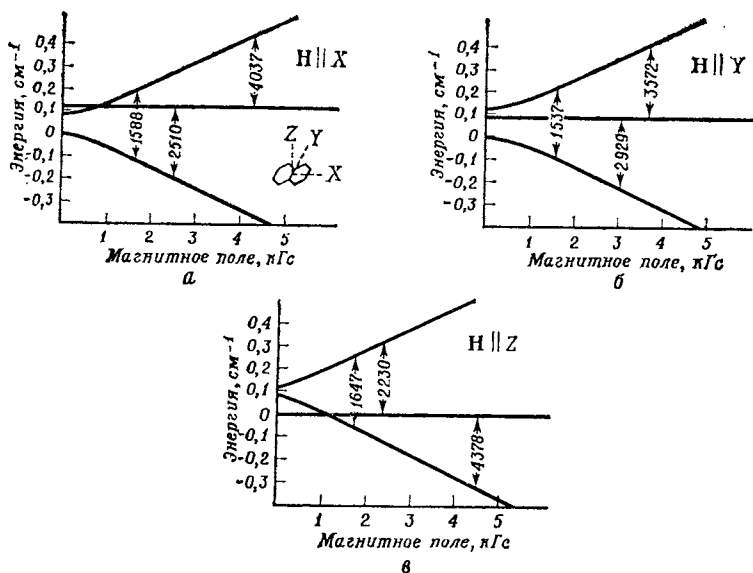


Рис. 10-2. Зависимость энергий состояний от магнитного поля для нафталина в низшем триплетном состоянии (частота $\nu=9272$ МГц).

Переходы при самых низких напряженностях поля разрешены, только если магнитная компонента СВЧ-поля параллельна постоянному полю. а.— $H \parallel X$; б.— $H \parallel Y$; в.— $H \parallel Z$.

т. е. когда нет заметного спин-орбитального вклада в расщепление уровней в нулевом поле.

10-4. Спировые собственные функции для системы с $S=1$

Собственные функции $\hat{\mathcal{H}}$ в уравнении (10-16) представляют собой линейные комбинации функций $|1\rangle$, $|0\rangle$ и $|-1\rangle$. Коэффициенты при этих функциях получаются путем подстановки собственных значений уравнения (10-23) в определитель (10-21) [уравнение (5-24)]. Эти коэффициенты зависят от H . Можно рассмотреть два предельных случая:

1. В пределе $H \rightarrow 0$ при H , параллельном главной оси Z , собственные функции в нулевом поле будут следующими* [245]:

* Для произвольной ориентации H эти уравнения неприменимы, так как молекулярные оси не совпадают с осями квантования.

$$|T_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [| -1\rangle - | +1\rangle], \quad (10-28a)$$

$$|T_y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} [| -1\rangle + | +1\rangle], \quad (10-28б)$$

$$|T_z\rangle = |0\rangle. \quad (10-28в)$$

Отметим, что функции $|T_x\rangle$, $|T_y\rangle$ и $|T_z\rangle$ очень похожи на волновые функции орбитального момента $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ и $|p_z\rangle$ при $l=1$ (табл. 11-2).

Иногда удобно избрать функции (10-28) в качестве базисных, так как они являются собственными функциями $\hat{\mathcal{H}}_{ss}$. Тогда при наличии магнитного поля матрица гамильтониана будет иметь вид (задача 10-2)

$$\mathcal{H} = \begin{matrix} & \begin{matrix} |T_x\rangle & |T_y\rangle & |T_z\rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} \langle T_x| \\ \langle T_y| \\ \langle T_z| \end{matrix} & \begin{bmatrix} \mathcal{X} & -ig\beta H_z & +ig\beta H_y \\ +ig\beta H_z & \mathcal{Y} & -ig\beta H_x \\ -ig\beta H_y & +ig\beta H_x & \mathcal{Z} \end{bmatrix} \end{matrix}. \quad (10-29)$$

При такой записи становится очевидным, что при $\mathbf{H}$, параллельном X , Y или Z , энергия соответствующего состояния не будет зависеть от $\mathbf{H}$.

2. Если $\mathbf{H}$ очень велико и параллельно Z , то можно пренебречь недиагональными членами в матрице гамильтониана (10-19); тогда собственные функции $\hat{S}_z$ будут и собственными функциями гамильтониана (10-16б). Поэтому при высокой напряженности магнитного поля энергии состояний обычно обозначают в соответствии с величиной M_s .

Для промежуточных значений $\mathbf{H}$ при $\mathbf{H} \parallel Z$ спинные функции можно взять в виде

$$c_1 | -1\rangle - c_2 | 1\rangle,$$

$$c_2 | -1\rangle + c_1 | 1\rangle$$

и

$$|0\rangle.$$

Эти функции имеют важное значение для переходов « $\Delta M=2$ », которые будут рассмотрены в разд. 10-7 и в задаче 10-3.

10-5. Электронный парамагнитный резонанс молекул в триплетном состоянии

При больших напряженностях магнитного поля подсостояния триплетного состояния обозначаются $|+1\rangle$, $|0\rangle$ и $|-1\rangle$. Важно отметить, что во всех случаях имеется еще и состояние

с $S=0$ (синглетное). Если верхний из заселенных уровней невырожден и занят двумя электронами, то основное состояние — синглетное (рис. 10-3, а). Если один из электронов с верхней занятой орбитали возбуждается и переходит на свободную орбиталь путем поглощения кванта соответствующей энергии (рис. 10-3, б), то система все еще остается в синглетном состоянии, поскольку разрешены лишь такие электронные переходы, при которых мультиплетность не изменяется. Путем обращения

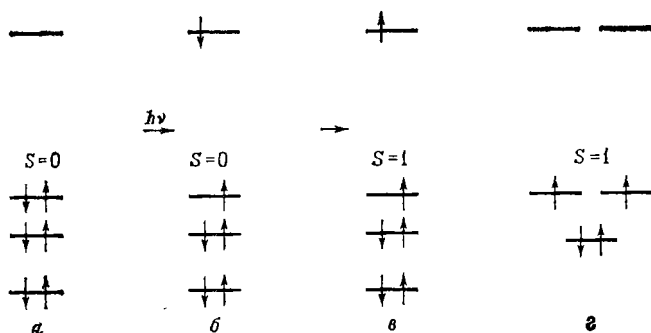


Рис. 10-3. а — Конфигурация системы в основном синглетном состоянии.

Горизонтальные линии обозначают орбитальные энергии.

б — Конфигурация той же системы после возбуждения.

Спины остаются антипараллельными, следовательно, состояние системы — синглетное.

в — Конфигурация той же системы после перехода молекулы в метастабильное триплетное состояние путем безызлучательного процесса.

Триплетное состояние обычно характеризуется меньшей энергией, чем синглетное, так как при переходе в триплетное состояние уменьшается отталкивание между электронами.

г — Конфигурация системы с основным триплетным состоянием.

Нижний уровень отображает заполненные орбитали, лежащие ниже вырожденного уровня. Не существенно, являются ли полностью занятые орбитали вырожденными или невырожденными.

спина молекула может затем перейти в метастабильное триплетное состояние (рис. 10-3, в). Такой переход осуществляется безызлучательно. Основное триплетное состояние (рис. 10-3, г) может реализоваться только при условии, если оно вырождено (по крайней мере двукратно) или почти вырождено. Из рис. 10-3 видно, что мультиплетность состояния определяется верхними заселенными орбиталями, тогда как нижележащие заполненные орбитали на мультиплетность не влияют.

После облучения видимым или ультрафиолетовым светом многие ароматические углеводороды в твердых растворах при низкой температуре переходят в возбужденное состояние с необычно большим временем жизни, в некоторых случаях порядка минуты. Это — результат существования метастабильных состоя-

ний, которые заселяются через другие возбужденные состояния. Льюис* предположил, что эти долгоживущие состояния являются триpletными. Непосредственное возбуждение или излучение из такого состояния запрещены по спину, поэтому можно ожидать, что они будут вести себя как метастабильные. В соответствии с выводами Льюиса опыты по измерению магнитной восприимчивости молекул в твердых средах дали результаты, согласующиеся с триpletной природой этих состояний. Другими словами, при облучении парамагнетизм системы возрастает, а по окончании облучения падает с такой же константой скорости, как и фосфоресценция. Можно было ожидать, что для этих возбужденных молекул будет обнаруживаться ЭПР-поглощение, однако во многих ранних экспериментах такие попытки не увенчались успехом. Одна из причин этих неудач заключалась в том, что спектры ЭПР в этом случае сильно анизотропны из-за большого диполь-дипольного взаимодействия между электронами, которое приводит к образованию эффективного спина $S=1$ [246]. Другая причина — низкая чувствительность аппаратуры того времени.

Как только удалось разобраться в причинах первоначальных неудач, были предприняты новые, успешные эксперименты, в которых наблюдали методом ЭПР первое возбужденное триpletное состояние нафталина при облучении монокристаллов дурола (1, 2, 4, 5-тетраметилбензола), содержащего небольшую примесь нафталина*. Поскольку молекулы этих двух веществ похожи по своей форме, нафталин непосредственно замещает дурол в узлах кристаллической решетки. (Применение разбавленных монокристаллов вместо чистого нафталина сильно удлиняет время жизни возбужденного триpletного состояния отдельной молекулы; в кристалле чистого вещества быстрая миграция триpletного возбуждения обычно приводит к эффективному тушению возбужденных состояний.)

Спектры ЭПР нафталина находятся в точном соответствии с теоретическими данными для системы с $S=1$, $D/hc = -0,1003 \text{ см}^{-1}$, $E/hc = -0,0137 \text{ см}^{-1}$ и g (изотропн.) $= 2,0030$. Оси координат приведены на рис. 10-2, а. Положения линий в спектре ЭПР при некоторых ориентациях главных осей в магнитном поле показаны на рис. 10-4, а—в. На рис. 10-4, г показаны ожидаемые положения линий в спектре, если бы удалось заставить молекулы нафталина быстро вращаться вокруг их оси Z . В этом случае система была бы аксиально-симметричной (ось симметрии Z) и все направления в плоскости XY были бы эквивалентны. Таким образом, пары линий X и Y должны слиться

* Этот метод применялся в ряде фундаментальных исследований возбуждения ориентированных молекул поляризованным светом [247, 248].

в одну пару линий, занимающую промежуточное положение. При $X=Y$ параметр D остается неизменным, однако линии несколько смещаются. Смещение сильнее всего проявляется в низких полях, где зависимость энергии состояния от магнитного поля отличается от линейной (рис. 10-2). Линии, расположенные вблизи $h\nu/2g\beta$, будут обсуждаться в разд. 10-7. Спектр триплетного нафталина в дуроле сложнее, чем показано на

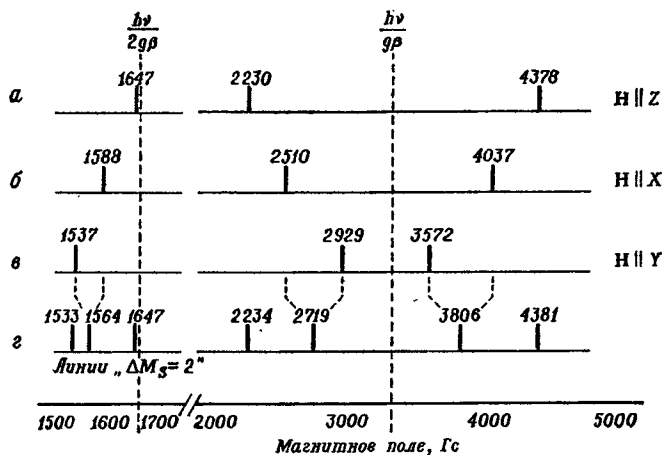


Рис. 10-4. Положение линий в спектре ЭПР для триплетного состояния нафталина при $\nu=9272$ МГц [249].

a — $H \parallel Z$; b — $H \parallel X$; $в$ — $H \parallel Y$; $г$ — гипотетический спектр для триплетной молекулы нафталина, быстро вращающейся вокруг оси Z . Линии при 1564, 2719 и 3806 Гс могли бы наблюдаться при ориентации H в плоскости вращающейся молекулы, а линии при 2234 и 4381 Гс — при H , параллельном оси вращения. Линия при 1533 Гс возникает при некоторой особой ориентации H («поворотная точка», разд. 10-7).

рис. 10-4, так как в элементарной ячейке имеется два типа узлов, которые могут быть заняты нафталином. Рис. 10-5 дает положение линий для центров одного типа. Читателю предлагается объяснить кривые угловой зависимости спектра и определить из них параметры расщепления в нулевом поле (задача 10-4).

Если поле направлено вдоль одной из осей X или Y молекулы нафталина (в дуроле), то при 77 К можно разрешить квинтет линий с распределением интенсивностей 1:4:6:4:1 [250]. Анализ сверхтонкой структуры от образцов, содержащих дейтерий в различных положениях, показывает, что $a=5,61$ Гс для протона в положениях 1, 4, 5, 8 и 2,29 Гс для протона в положениях 2, 3, 6, 7. Эти значения относятся к $H \parallel Z$. Напомним, что константы сверхтонкого расщепления для анион-радикала нафталина в жидком растворе равны 4,90 и 1,83 Гс соответственно. Близость отношений констант сверхтонкого расщеп-

ления в этих двух случаях можно объяснить следующим образом. Триpletная молекула имеет по одному электрону на верхней связывающей и нижней разрыхляющей орбиталях. Как

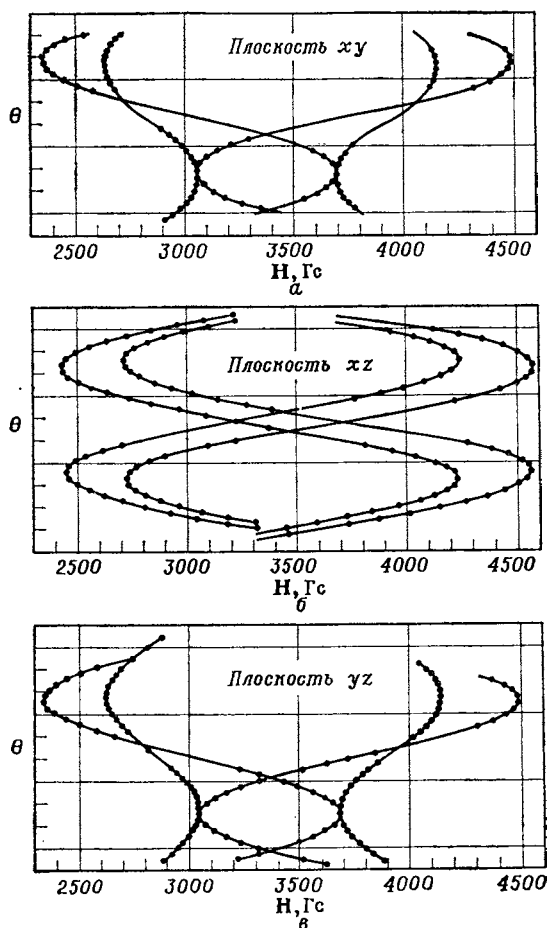
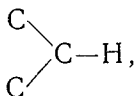


Рис. 10-5. Зависимость резонансного поля для триpletного нафталина в дуроле от угла поворота H в нескольких плоскостях одного из типов молекул дурола [246].

a — H в плоскости xu ; b — H в плоскости xz ; c — H в плоскости yz .

было показано в гл. 6, распределение электрона на каждой из этих орбиталей должно быть одинаковым. Следовательно, относительная плотность неспаренного электрона в положениях 1 и 2 в триpletном состоянии должна быть такой же, как и для анион-радикала.

Поскольку молекулы в кристаллах жестко фиксированы, СТВ будет сильно анизотропным. Интерпретация не отличается от уже использованной при рассмотрении группы C—H (разд. 8-26). Когда поле направлено вдоль оси X молекулы нафталина, оно оказывается перпендикулярным направлению связи C—H и оси $2p_z$ -орбитали атомов углерода в положениях 1, 4, 5, 8. Если при расчете СТВ рассматривать триплетную молекулу нафталина как совокупность фрагментов



то оказывается, что изотропный вклад и отношение трех основ-

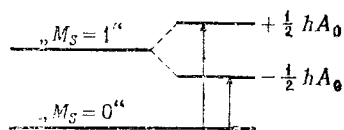


Рис. 10-6. Сверхтонкое взаимодействие в системе с $S=1$.

ных компонент СТС очень близки к соответствующим характеристикам радикала малоновой кислоты. Следует принять во внимание вклад в анизотропное СТВ с атомами углерода, не связанными непосредственно с данным протоном. Величина этого вклада зависит от принятых исходных значений спиновой

плотности. Методом последовательных приближений, путем введения различных поправок, можно получить следующие окончательные значения спиновой плотности:

$$\rho_1 = 0,219, \quad \rho_2 = 0,062 \quad \text{и} \quad \rho_9 = -0,063.$$

Отношение $\rho_1/\rho_2 = 3,52$, тогда как отношение a_1/a_2 констант сверхтонкого расщепления для $\text{H}\parallel Z$ равно 2,45. Это различие определяется в первую очередь влиянием диполь-дипольного взаимодействия $2p_z$ -орбиталей атомов углерода, не связанных с рассматриваемым протоном.

Интересно рассмотреть схему энергетических уровней возбужденной триплетной молекулы, содержащей одно ядро с $I = 1/2$. На рис. 10-6 показаны сверхтонкие переходы между уровнями « $M_S = 1$ » и « $M_S = 0$ » (кавычки здесь поставлены как напоминание о том, что мы имеем дело со смешанными состояниями при умеренных напряженностях поля; поэтому M_S не является в данном случае «хорошим» квантовым числом). Поскольку га-

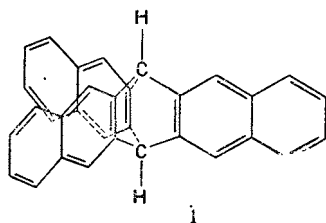
мильтониан СТВ включает член $hA_0 \hat{S}_z \hat{I}_z$, для уровня « $M_S = 0$ »

матричный элемент $\langle 0 | \hat{S}_z | 0 \rangle$ равен нулю. Будут наблюдаться переходы, изображенные на рис. 10-6. Разность между энергиями этих переходов составляет hA_0 , т. е. столько же, сколько для системы с $S = 1/2$ и $I = 1/2$ [уравнение (3-12)]. Таким обра-

зом, спиновые плотности в триплетной молекуле нормируются к единице, а не к двум.

В очень интересной работе [251] возбуждали триплетное состояние фенантрена в монокристалле дифенила, содержащем низкую концентрацию нафталина. По спектрам ЭПР было обнаружено возбужденное состояние нафталина, которое получалось через триплетное состояние дифенила. Триплетные состояния фенантрена, дифенила и нафталина находятся на 21 410, 23 010 и 21 110 см^{-1} выше соответствующих основных состояний. Близость триплетных уровней облегчает миграцию возбуждения между этими молекулами.

В трибензотриптиcene (I) первичный процесс представляет собой возбуждение одного из нафталиновых фрагментов.

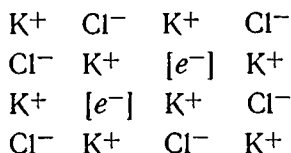


Показано, что затем происходит быстрая миграция триплетного возбуждения между нафталиноподобными фрагментами трибензотриптицена при 77 К [249]. Для этой молекулы следует ожидать именно тот тип усреднения по направлениям X и Y , который был показан на рис. 10-4, г. Даже при 20 К все еще наблюдается некоторая миграция энергии между фрагментами.

Все возбужденные триплетные состояния, рассмотренные до сих пор, возникали в отдельных молекулах при их низкой концентрации в жесткой матрице. С ростом концентрации примесных молекул можно ожидать, что будут образовываться пары таких молекул. Если приготовить монокристалл нафталина- d_8 , содержащий до 10% нафталина- h_8 (т. е. обычного нафталина), то при возбуждении ультрафиолетовым светом будет наблюдаться новая пара линий [252] с $D/hc = -0,0059 \text{ см}^{-1}$ и $E/hc = +0,0485 \text{ см}^{-1}$. Главные оси не совпадают с осями симметрии молекулы, но тесно связаны с осями симметрии кристалла. Эти линии приписываются триплетному возбуждению, которое быстро мигрирует между двумя молекулами изолированной пары молекул примесного нафталина. Чистый нафталин можно представить себе как предельный случай кристалла, состоящего из некристаллографически эквивалентных пар молекул. Было предсказано, что для быстро мигрирующего триплетного возбуждения (его называют триплетным экситоном) [253] по системе молекул, образующих пары, при ориентации внешнего

поля параллельно главной оси кристалла в спектре ЭПР должны наблюдаться пары линий, разделенных на $2D/g\beta$ [254]. Такие спектры триплетных экситонов получены для антрацена [255] и нафталина [256]. Ранее наблюдали также спектры триплетных экситонов в нулевом внешнем поле [257].

Возбужденный M -центр в щелочных галогенидах представляет собой один из простейших случаев возбужденного триплетного состояния [258, 259]. В каждой из двух соседних анионных вакансий вдоль направления $[110]$ содержится по одному электрону.



В основном состоянии электроны спарены и образуют синглетное состояние. Этот тип дефекта был охарактеризован оптическими полосами поглощения. При облучении в полосе поглощения происходит процесс, называемый «временным выцветанием». Одновременно появляется новая полоса в области меньших длин волн. После прекращения облучения эта новая полоса исчезает с характеристическим временем 50 с при 90 К. При наличии новой полосы поглощения наблюдается анизотропный спектр ЭПР, исчезающий с той же скоростью [260]. Спектр ЭПР хорошо описывается гамильтонианом типа (10-25) при $S=1$, $g=1,998 \pm \pm 0,003$, $D' = \pm 161$ Гс и $E' = \mp 54$ Гс [260]. Главными осями являются $\langle 110 \rangle$, $\langle \bar{1}10 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$. Эти результаты позволяют однозначно установить природу возбужденного триплетного состояния M -центра.

10-6. Форма линий для беспорядочно ориентированных систем в триплетном состоянии

До настоящего времени удалось наблюдать лишь немного триплетных систем в ориентированных твердых телах. Это объясняется трудностью приготовления монокристаллов достаточных размеров и с хорошо известной ориентацией примесных молекул при подходящей концентрации. Обнаружение линии « $\Delta M_S=2$ » в области $g \approx 4$ стимулировало попытки регистрации триплетных состояний во многих ориентированных системах. Некоторые из этих систем ранее не были изучены оптическими и другими методами. Сравнительно большая амплитуда линий « $\Delta M_S=2$ » связана с их малой анизотропией, т. е. с малостью величины $dH/d\theta$ в уравнении (7-58). Позднее было понято, что даже в неупорядоченных системах можно надеяться зарегист-

рировывать обычные переходы $\Delta M_S = 1$ в поворотных точках поля. При сканировании магнитного поля в условиях высокой чувствительности действительно в этих положениях были обнаружены линии [261].

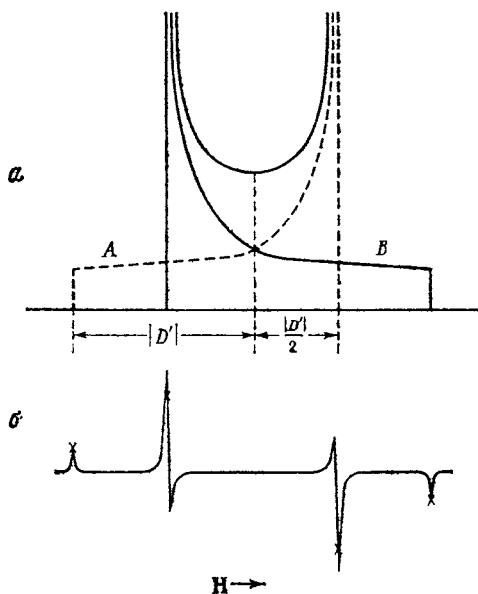


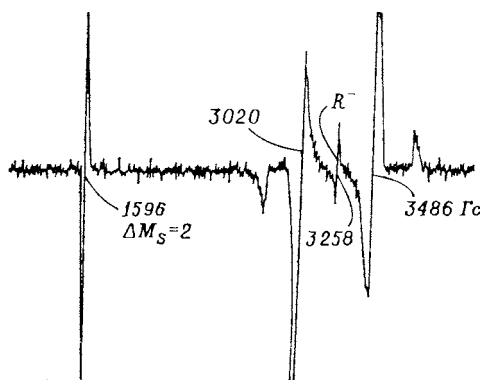
Рис. 10-7. *а* — Теоретический спектр ЭПР (поглощение) для беспорядочно ориентированных триpletных систем при данном значении D' и $\nu(E'=0)$. Предполагается нулевая ширина линии. Сплошная кривая *В* соответствует кривой на рис. 7-10, *а*. Пунктирная кривая *А* представляет собой отражение относительно центрального значения поля.

б — Кривая производной поглощения, полученная из рис. *а* с учетом конечной ширины линии.

Показана только область, соответствующая $\Delta M_S = \pm 1$. Точки, отмеченные крестиком, соответствуют резонансным значениям поля, когда оно ориентировано вдоль оси *Z* (колоколообразная форма) или перпендикулярно оси *Z* [263].

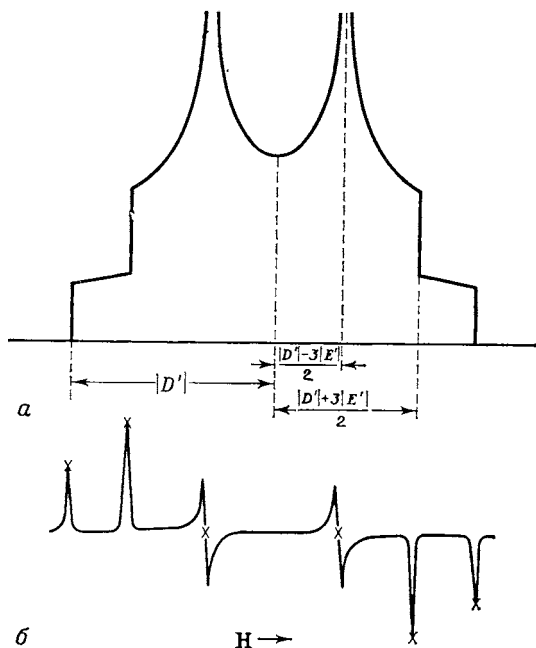
Для аксиально-симметричных молекул расчетная форма линий $\Delta M_S = 1$ представлена на рис. 10-7. Расстояние между крайними вертикальными линиями на рис. 10-7, *а* (на котором изображена теоретическая форма линии) точно равно $2|D'|$, тогда как расстояние между двумя линиями в середине спектра равно $|D'|$. Высокопольная часть спектра на рис. 10-8 хорошо соответствует линии производной поглощения на рис. 10-7, *б*. В разд. 10-8 мы вернемся к более подробному рассмотрению спектров на рис. 10-8.

На рис. 10-9, *а* показана теоретическая форма линии для беспорядочно ориентированных триpletных систем при $E' \neq 0$;



Р и с. 10-8. Спектр ЭПР твердого раствора дианион-радикала трифенилбензола ($\nu=9150$ МГц) [264].

Линии R^- происходят от однозарядного анион-радикала.



Р и с. 10-9. a — Теоретический спектр ЭПР для беспорядочно ориентированных триплетных систем при данных D' , E' и ν .

Предполагается нулевая ширина линий.

b — Кривая производной поглощения, рассчитанная из рис. a с учетом конечной ширины линий.

Показана только область, соответствующая $\Delta M_S = \pm 1$. Точки, отмеченные крестиком, соответствуют резонансным значениям поля, когда оно ориентировано вдоль одной из главных осей системы [263].

дифференциальная форма показана на рис. 10-9, б. Снова расстояние между крайними линиями равно $2|D'|$, тогда как расстояния между промежуточными линиями и двумя центральными линиями равны $|D'| + 3|E'|$ и $|D'| - 3|E'|$ соответственно. Между рис. 10-9, б и 10-10 наблюдается хорошее соответствие. На рис. 10-10 приведен спектр ЭПР возбужденного триплетного состояния нафталина в жесткой неупорядоченной («застеклованной») матрице при 77 К. Вместо $C_{10}H_8$ был взят $C_{10}D_8$, для того чтобы свести к минимуму вклад в ширину линий от неразрешенной сверхтонкой структуры. Пары линий соответствуют приведенным на рис. 10-4 для монокристалла.

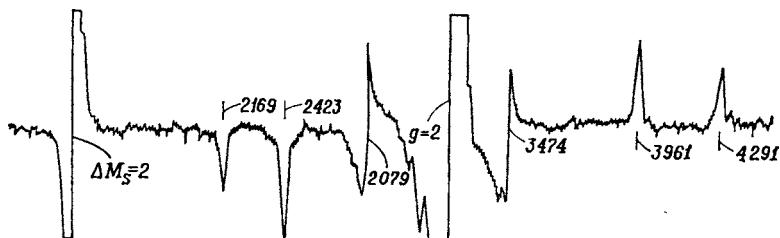


Рис. 10-10. Спектр ЭПР при 9,08 ГГц пердейтэронафталина ($C_{10}D_8$) в застеклованной смеси углеводородных растворителей при 77 К [261].

Линии в области $g \approx 2$ происходят от свободных радикалов ($S = 1/2$).

В области $g=2$ при большой СВЧ-мощности наблюдается дополнительная линия, которая, как было показано, соответствует двухквантовому переходу [262]. Для наблюдения линий $\Delta M_S = 1$ в неупорядоченной фазе нужен более чувствительный спектрометр ЭПР, чем при работе с той же концентрацией в монокристалле. В первом случае лишь небольшая доля молекул в триплетном состоянии дает вклад в наблюдаемые линии поглощения. Линии $\Delta M_S = 1$ гораздо слабее, чем линии « $\Delta M_S = 2$ ».

Если геометрия примесных и основных молекул существенно различается, то линии триплетного спектра в жесткой матрице будут гораздо шире, чем при наличии геометрического подобия

[в частности, дифенилметилен ($C_6H_5-\dot{C}-C_6H_5$) в дифенилдиазометане дает линии шириной 17 Гс, а в *n*-пентане ($CH_3(CH_2)_3CH_3$) — шириной 94 Гс [265]]. В отсутствие геометрического подобия, по-видимому, возможны весьма различные способы взаимного расположения примесных молекул в матрице. Поэтому значения параметров D и E образуют достаточно широкое распределение.

В нежестких средах спектры ЭПР триплетных состояний наблюдаются только в том случае, когда D и E очень малы. Если внутримолекулярное спин-спиновое взаимодействие с высокой

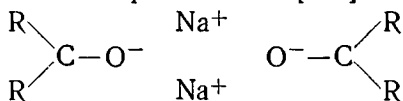
скоростью модулируется вращением молекул, то следует ожидать, что компоненты D будут размазываться. Поскольку след

D равен нулю, вклад члена $\hat{S} \cdot D \cdot \hat{S}$ может стать пренебрежимо малым. При этом могут возникнуть два предельных случая:

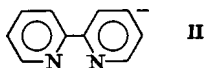
1. Если D и E велики, то модуляция спин-спиновых взаимодействий приведет к такому короткому времени жизни, что в усредненном спектре линии будут слишком широки и вследствие этого — ненаблюдаемы.

2. Если D и E малы, то уширяющие эффекты в нежестких средах также будут малы. В отсутствие сверхтонкого расщепления будет наблюдаться одна линия, как и для систем со спином $S = \frac{1}{2}$.

Изображенный ниже квартет ионов дает пример системы, соответствующей второму случаю. Два анион-радикала кетила (образованных по реакции карбонильных соединений со щелочными металлами) могут связываться через ионы щелочных металлов с образованием квартета ионов [266]:



Для таких систем при 77 К значения D/hc очень малы ($0,007—0,015 \text{ см}^{-1}$). При комнатной температуре они дают спектр ЭПР из семи линий от двух эквивалентных ядер Na, как если бы второго радикала кетила не было вовсе. Два атома щелочного металла могут быть заменены одним двухвалентным ионом, например Be^{2+} или Mg^{2+} . Двухвалентные ионы могут также связывать между собой два аниона α, α' -дипиридила (II):



II

На основании низкого значения E/hc ($< 0,0012 \text{ см}^{-1}$) был сделан вывод, что атомы азота образуют тетраэдр с ионом металла в центре [267].

10-7. Переходы « $\Delta M_S = 2$ »

При высокой напряженности поля, когда квантовые числа $M_S = 1, 0$ и -1 соответствуют собственным функциям спин-гамильтониана, и при наличии СВЧ-поля, перпендикулярного постоянному полю, переходы « $\Delta M_S = 2$ » запрещены. Однако при низкой напряженности поля волновые функции системы переходят в линейные комбинации волновых функций, соответствующих высоким полям (разд. 10-4). Обычное правило отбора

$\Delta M_S = \pm 1$ оказывается неприменимым, так как отдельным состояниям нельзя приписать определенные значения M_S . Для компоненты СВЧ-поля, *параллельной* постоянному полю, становятся возможными переходы « $\Delta M_S = 2$ ». Это можно показать путем рассмотрения матричных элементов $\hat{S}_z$ для состояний, между которыми осуществляются переходы « $\Delta M_S = 2$ » (задача 10-3):

$$\begin{aligned} c_1 | -1 \rangle & - c_2 | +1 \rangle, \\ c_2 | -1 \rangle & + c_1 | +1 \rangle. \end{aligned}$$

Если **H** произвольно ориентировано относительно главных осей, то состояния $|1\rangle$, $|0\rangle$ и $|-1\rangle$ благодаря спин-спиновому взаимодействию смешиваются. Поэтому можно наблюдать переходы « $\Delta M_S = 2$ » и в обычном резонаторе ЭПР [268] (т. е. когда СВЧ-поле направлено перпендикулярно постоянному магнитному полю).

В беспорядочно ориентированных твердых телах положение низкопольного края перехода « $\Delta M_S = 2$ » не отвечает положению низкопольных X -, Y - и Z -компонент на рис. 10-4, а соответствует поворотной точке $H_{\text{мин}}$ [269, 270]. Можно показать, что угловая зависимость положения линий в триплетном спектре для данной частоты ν описывается функцией [271]

$$\begin{aligned} W(H, \nu) = & \mathcal{X} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \mathcal{Y} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \mathcal{Z} \cos^2 \theta = \frac{\mathcal{X}\mathcal{Y}\mathcal{Z}}{(g\beta H)^2} \mp \\ & \mp 3^{-1/2} \left[\frac{h^2 \nu^2 + \mathcal{X}\mathcal{Y} + \mathcal{X}\mathcal{Z} + \mathcal{Y}\mathcal{Z}}{(g\beta H)^2} - 1 \right] \times \\ & \times \sqrt{(4g\beta H)^2 - h^2 \nu^2 - 4(\mathcal{X}\mathcal{Y} + \mathcal{X}\mathcal{Z} + \mathcal{Y}\mathcal{Z})}. \end{aligned} \quad (10-30)$$

Здесь θ и φ — эйлеровы углы, показанные на рис. А-6 для **H** || **Z**. На рис. 10-11, а приведена зависимость функции $W(H, \nu)$ от **H** для триплетных молекул нафталина при $\nu = 9,279$ ГГц.

Очевидно, что W становится равной $\mathcal{X}$, $\mathcal{Y}$ и $\mathcal{Z}$ при следующих значениях углов:

W	θ	φ
$\mathcal{X}$	$\frac{\pi}{2}$	0
$\mathcal{Y}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$
$\mathcal{Z}$	0	0

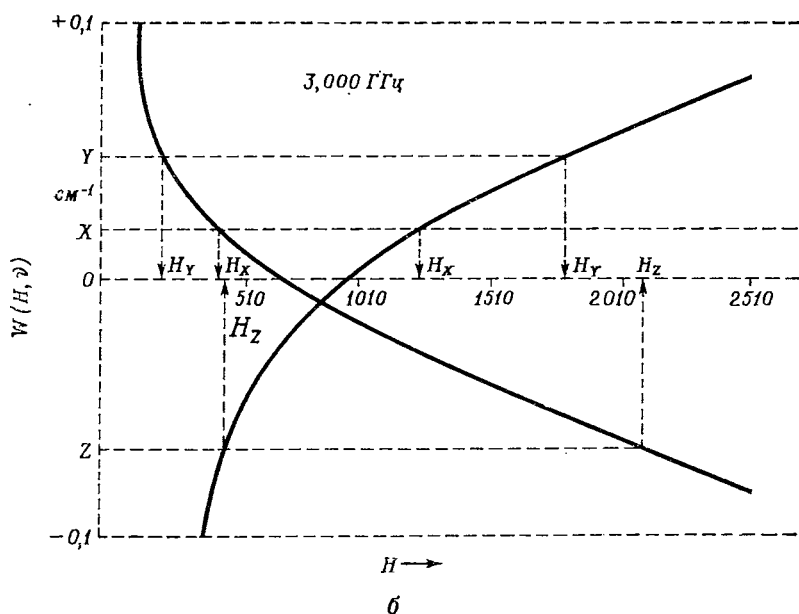
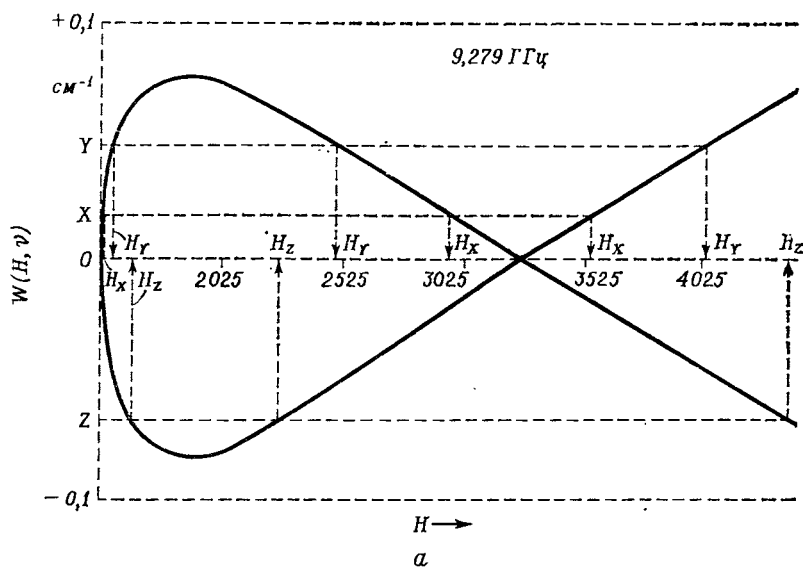


Рис. 10-11. Зависимость функции $W(H, \nu)$ от магнитного поля для триплетного состояния нафталина [271].

Пунктиром показаны резонансные поля, когда поле ориентировано вдоль одной из главных осей системы. а — $\nu = 9,279$ ГГц; б — $\nu = 3,000$ ГГц.

Резонансное поле принимает минимальное значение, когда корень квадратный в уравнении (10-30) обращается в нуль. Это соответствует

$$H_{\text{мин}} = \frac{1}{g\beta} \sqrt{\frac{h^2 \gamma^2}{4} + \mathcal{X}\mathcal{Y} + \mathcal{X}\mathcal{Z} + \mathcal{Y}\mathcal{Z}}, \quad (10-31)$$

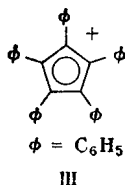
что эквивалентно

$$H_{\text{мин}} = \frac{1}{g\beta} \sqrt{\frac{h^2 \gamma^2}{4} - \frac{D^2 + 3E^2}{3}}. \quad (10-32)$$

Таким образом, минимальное поле, при котором на данной частоте ν может наблюдаться резонанс, определяется g -фактором (который предполагается изотропным), параметрами D и E . Низкопольное крыло линии (в форме первой производной) для беспорядочно ориентированной триплетной системы можно использовать для оценки $\sqrt{D^2 + 3E^2}$. В некоторых случаях D и E можно приближенно определить из анализа формы линии « $\Delta M_S = 2$ » [268]. Если расщепление в нулевом поле достаточно велико по сравнению с частотой СВЧ-поля, то переходы « $\Delta M_S = 2$ » не наблюдаются.

10-8. Триплетные основные состояния

Нижнее энергетическое состояние (основное состояние) на рис. 10-3, а таково, что верхние занятые уровни содержат по одному электрону с параллельными спинами. Молекула может иметь триплетное основное состояние в нейтральной, катионной или анионной форме в зависимости от того, какая из этих форм содержит по одному электрону на каждой из двух вырожденных орбиталей. Рассмотрение энергий, соответствующих различным орбиталям молекулы циклопентадиена (рис. 5-3), показывает, что катионная форма (с четырьмя электронами) может быть в триплетном основном состоянии. Показано, что катион пентафенилциклопентадиенила (III) находится в основном триплетном состоянии с $D/hc = 0,1050 \text{ см}^{-1}$ и $E = 0$ [272].



Вырожденные орбитальные энергетические уровни имеются в молекулах с осью симметрии n -го порядка ($n \geq 3$). Это не значит, что молекулы такого типа обязательно будут иметь

основное триплетное состояние. Реализация такой возможности зависит от знака электронного обменного интеграла [уравнение (10-34)]. Если этот интеграл положительный, то синглетное состояние ниже, чем триплетное. Этому случаю соответствует двухзарядный анион коронена [273].

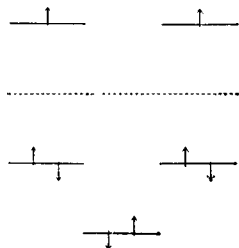
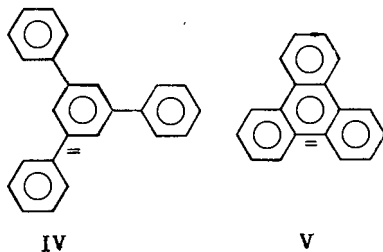


Рис. 10-12. Конфигурация гипотетического дианиона бензола.

В тех случаях, когда в симметрично замещенных бензолах возможно образование дианиона, может реализоваться конфигурация, в которой на каждой из двух вырожденных орбиталей находится по одному электрону. Было показано, что в триплетном основном состоянии находятся такие симметричные молекулы, как дианионы трифенилбензола (IV) и трифенилена (V).

Оба эти аниона имеют вырожденные разрыхляющие орбитали, такие же, как на рис. 10-12 для гипотетического дианиона бензола.



Параметр D для дианиона трифенилбензола (триплетное основное состояние, рис. 10-8) меньше ($D/hc = 0,042 \text{ см}^{-1}$), чем для нейтральной возбужденной молекулы в триплетном состоянии ($D/hc = 0,111 \text{ см}^{-1}$) [264]. Порядок заполнения орбиталей в этих двух случаях весьма различается. Расчеты показывают, что в возбужденной триплетной молекуле происходит значительно более сильное взаимодействие между двумя электронами на «парных» связывающей и разрыхляющей орбиталях, чем между двумя электронами на разрыхляющих орбиталях основного состояния дианиона (это приводит к более высоким значениям параметра D).

10-9. Карбены и нитрены

Две простейшие молекулы в триплетном основном состоянии — это O_2 и S_2 . Таким образом, триплетная молекула может состоять всего из двух атомов, если только имеется подходящий набор вырожденных орбиталей. Предельным случаем мог бы

быть также и один атом (возможно, с другими соединенными с ним атомами, не принимающими участия в образовании триплетного состояния) с двумя ортогональными вырожденными орбиталями. Такой системой является фрагмент $\text{H}-\dot{\text{C}}-\text{H}$ (метиле́н или «карбен»). Триплетная природа основного состояния этих частиц была установлена спектроскопически. Получены спектры ЭПР для метиленов $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и $\dot{\text{C}}\text{D}_2$ [274—277]; для первого из них $D=0,69 \text{ см}^{-1}$ и $E=0,003 \text{ см}^{-1}$, для второго $D=0,75 \text{ см}^{-1}$ и $E=0,011 \text{ см}^{-1}$. Были изучены также многие замещенные метилены (табл. 10-1). Отличающиеся от нуля значения E показывают, что эти молекулы не имеют осей симметрии третьего

Таблица 10-1

Параметры расщепления в нулевом поле для молекул в основном триплетном состоянии

Молекула	$\frac{ D }{hc}, \text{ см}^{-1}$	$\frac{ E }{hc}, \text{ см}^{-1}$	Литература
$\text{H}-\dot{\text{C}}-\text{H}$	0,69	0,003	274—277
$\text{D}-\dot{\text{C}}-\text{D}$	0,75	0,011	274—277
$\text{H}-\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$	0,8629	0	282
$\text{H}-\dot{\text{C}}-\text{CF}_3$	0,72	0,021	277
$\text{H}-\dot{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,5150	0,2151	284
$\text{H}-\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CH}$	0,6276	0	282
$\text{H}-\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	0,6263	0	282
$\text{H}-\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,5413	0,0035	282
$\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,4055	0,0194	284
$\text{N}\equiv\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$	1,002	$<0,002$	285
$\dot{\text{N}}-\text{C}\equiv\text{N}$	1,52	$<0,002$	285

и более высоких порядков, а следовательно, они нелинейны. Для таких систем можно ожидать, что максимальное число линий в спектре ЭПР (шесть переходов $\Delta M_S=1$) будет таким же, как для возбужденного триплетного нафталина. Если симметрия системы близка к аксиальной, то параметр E будет столь малым, что можно установить лишь верхний предел числа линий. Увеличение протяженности сопряженных систем, соединенных

с метиленовым атомом углерода, может привести к уменьшению параметра D , как это видно из данных табл. 10-1. Представляет большой интерес и обратная задача: расчет параметра D для случая, когда два взаимодействующих π -электрона принадлежат одному и тому же атому углерода, например

в $\dot{\text{C}}\text{H}_2$. Первые расчеты дали $D=0,906 \text{ см}^{-1}$, $E=0$ [278], а также $D=1,1 \text{ см}^{-1}$ [279, 280]. Однако более поздние расчеты дали $D=0,71 \text{ см}^{-1}$ и $E=0,05 \text{ см}^{-1}$ [281]. Поскольку теперь мы распо-

лагаем экспериментальными данными для $\dot{\text{C}}\text{D}_2$, интерпретация параметров расщепления в нулевом поле для обоих метиленов приобретает особый интерес. Для таких малых молекул следует учитывать возможный вклад спин-орбитального взаимодействия в D . Для O_2 этот вклад имеет существенное значение. Однако

для $\dot{\text{C}}\text{H}_2$, как показали расчеты, спин-орбитальный вклад в D и E пренебрежимо мал (в гл. 11 будут рассмотрены предельные случаи другого типа, когда расщепление в нулевом поле целиком определяется спин-орбитальным взаимодействием). Большое значение D/hc в случае $\text{H}-\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$, по-видимому, определяется наличием отрицательной спиновой плотности на центральном атоме углерода группы $\text{C}\equiv\text{N}$, что согласуется с возможностью делокализации электрона в группе $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$. Эта π -электронная система близка к аллильному радикалу. Предполагаемая отрицательная спиновая плотность на центральном атоме должна приводить к положительной спиновой плотности на левом атоме углерода и, следовательно, к возрастанию D .

Этого не может быть в молекуле $\text{H}-\dot{\text{C}}-\text{CF}_3$. Указанный

эффект, вероятно, имеет место также в молекуле $\text{H}-\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

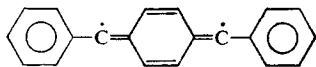
и, несомненно, в молекуле $\text{N}\equiv\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$, в которой пять π -электронных центров.

В табл. 10-1 приведены также данные для ряда замещенных нитренов $\text{R}-\dot{\text{N}}$, которые изоэлектронны карбенам. Простейшим

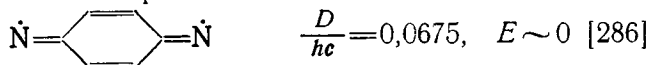
исходным соединением ряда нитренов является $\dot{\text{N}}-\text{H}$. Для этого фрагмента, согласно некоторым оценкам [283], $D/hc=$

$= 1,86 \text{ см}^{-1}$. Для $\dot{\text{N}}-\text{C}\equiv\text{N}$ влияние делокализации, способствующей уменьшению D , по-видимому, в известной мере устраняется увеличением положительной спиновой плотности на атомах азота, обусловленным отрицательной спиновой плотностью на углероде.

Можно также получить дикарбены:

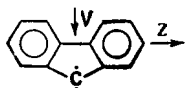


Для этой молекулы $D/hc = 0,0521 \text{ см}^{-1}$ и $E/hc < 0,002 \text{ см}^{-1}$. В этом случае основное состояние, по всей видимости, триплетное, причем каждый электрон локализован преимущественно на одном из двух метиленовых атомов углерода. Низкое значение D/hc согласуется с большим расстоянием между электронами. Триплетные спектры ЭПР наблюдаются также для динитренов:



Карбены и нитрены можно получить фотолизом в твердых матрицах. В качестве исходного материала для карбенов служат соответствующие диазосоединения $\text{R}-\text{C}(\text{N}_2)-\text{R}'$, для нитренов — азиды типа $\text{R}-\text{CN}_3$ (выделяющийся при фотолизе азот не влияет на стабильность продуктов реакции). При освещении получаются одновременно триплетные молекулы в основном и возбужденном состояниях, но основные триплетные состояния сохраняются бесконечно долго, тогда как возбужденные состояния инактивируются с определенным характеристическим временем. Разумеется, стабильность триплетных молекул зависит от жесткости матрицы, которая задерживает диффузию и, таким образом, замедляет инактивацию. Особенно важно замедлить диффузию кислорода к триплетным молекулам. Несколько типов молекул в основном триплетном состоянии были изучены в полимерных матрицах при комнатных температурах; однако здесь уже нельзя пренебречь диффузией кислорода [287].

Если расщепление в нулевом поле D велико по сравнению с энергией $h\nu$ кванта СВЧ, то будут наблюдаться лишь некоторые из линий, разрешенных правилами отбора. На рис. 10-13 приведены схемы энергетических уровней для молекулы флуоренилидена (VI) [288]:



VI

Триплетное основное состояние этой молекулы получают облучением диазофлуорена. Таким образом, ее можно рассматривать как производное метилена.

Если **H** параллельно оси *X* или *Y*, то на частоте $\nu \approx 9,7$ ГГц будет наблюдаться только один переход. Поскольку ордината на рис. 10-13 выражена в МГц, сразу видна частота, при которой должны происходить переходы между соседними уровнями

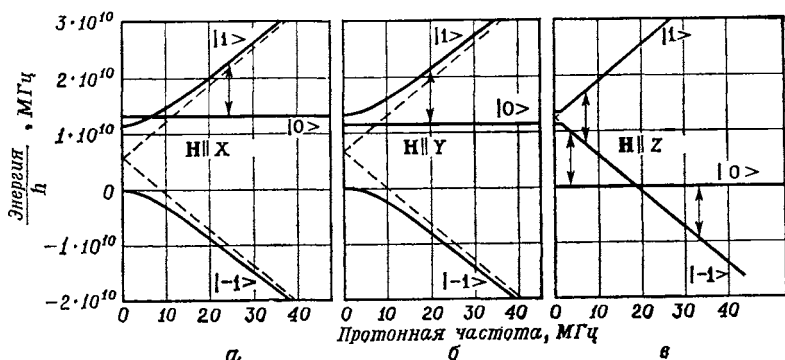


Рис. 10-13. Энергетические уровни для триплетного основного состояния флуоренилидена [288].

a — **H** || *X*; *б* — **H** || *Y*; *в* — **H** || *Z*.

энергии. Для **H**||*Z* следует ожидать осуществления трех переходов, что и наблюдается в действительности. Два из этих переходов происходят между уровнями, обозначенными $|0\rangle$ и $|-1\rangle$. Отметим, что переход « $\Delta M_S = 2$ » реализуется при промежуточном значении магнитного поля.

10-10. Термически достижимые триплетные состояния

В этой главе разд. 10-5 и 10-8 посвящены системам, для которых интересующие нас триплетные состояния были или возбужденными, или основными состояниями. В обоих случаях мы молчаливо предполагали, что триплетное состояние отделено от ближайшего синглетного состояния весьма большим энергетическим промежутком, так что можно не учитывать смешивания двух состояний. Еще один интересный случай возникает тогда, когда расстояние между триплетом и синглетом $W_T - W_S = \Delta W$ достаточно мало, чтобы триплет был термически достижимым без существенного смешивания состояний. Это расстояние равно Jh . Обменное взаимодействие между двумя электронами дается выражением $Jh \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$. Более общепотребитель-

тельна запись обменного взаимодействия в виде $J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$. Однако по аналогии с системой обозначений для СТВ мы записываем энергию в виде Jh , если J выражено в герцах. Заселенность триплетного состояния определяется фактором Больцмана

$$3 \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) = 3 \exp\left(-\frac{Jh}{kT}\right).$$

Для данной заселенности парамагнитного состояния интенсивность ЭПР-поглощения определяется законом Кюри, т. е. $\mathcal{J} \sim J/T$. Следовательно, интенсивность резонансного поглощения, возникающего в результате термического возбуждения триплетных состояний, должна быть пропорциональна $(3/T) \exp(-Jh/kT)$. Таким образом, по температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР можно определить значение J . На рис. 10-14 показаны энергетические уровни для такой системы. В разд. 10-11 будут получены выражения для этих уровней.

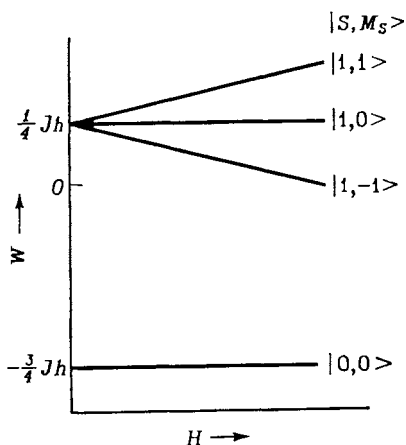


Рис. 10-14. Энергии состояний системы из двух взаимодействующих электронов.

Если J положительно, то синглетное состояние имеет более низкую энергию. Состояния охарактеризованы значениями S, M_S при высоких напряженностях поля.

Наглядный пример термически достижимого триплетного состояния дает ацетат меди [289]. В нулевом поле при 90 К на частоте 3,3 ГГц наблюдается линия ЭПР. Отдельный ион меди Cu^{2+} имеет спин $S=1/2$ и в соответствии с теоремой Крамерса должен сохранять двукратное вырождение; следовательно, в нулевом поле ион Cu^{2+} не может дать резонансного сигнала. При комнатной температуре линия в нулевом поле становится несколько более интенсивной, чем при 90 К, а при 20 К поглощение не наблюдается. Однако на более высоких частотах спектр ЭПР качественно похож на спектр ЭПР иона Ni^{2+} , имеющего спин, равный 1. Эти результаты легко объяснить, если предположить ассоциацию ионов меди в пары (по рентгенографическим данным [290, 291] ионы меди действительно образуют пары с расстоянием $\text{Cu}-\text{Cu}$, равным 0,264 нм). Исходя из температурной зависимости интенсивности линии, получим $J/c = 260 \text{ см}^{-1}$, или $Jh/k = 370 \text{ К}$. Параметры расщепления в нулевом поле D/hc и E/hc равны соответственно 0,34 и 0,01 см^{-1} . Септет линий с распределением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1 от ^{63}Cu

характеризуется константой сверхтонкого взаимодействия $A/c \approx 0,008 \text{ см}^{-1}$. Таким образом,

$$hJ \gg g\beta H_r \gg hA.$$

10-11. Бирадикалы. Обменное взаимодействие

Бирадикал образуется при связывании двух молекулярных фрагментов, каждый из которых содержит по одному неспаренному электрону [292]. Первостепенный интерес представляет обменное взаимодействие между обоими парамагнитными фрагментами. При быстром обмене (т. е. при сильном взаимодействии) основное состояние бирадикала может быть либо синглетным, либо триплетным. Однако в случае слабого обмена спектр ЭПР бирадикала должен представлять собой просто комбинацию спектров двух независимых дублетных радикалов. При этом синглетное и триплетное состояния почти совпадают по энергии.

Рассмотрим бирадикал, в котором каждый из фрагментов содержит по одному магнитному ядру со спином I , дающим сверхтонкую структуру. Спин-гамильтониан для такой системы имеет вид [293, 294]

$$\widehat{\mathcal{H}} = g\beta H (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) + hA_0 (\hat{S}_{1z}\hat{I}_{1z} + \hat{S}_{2z}\hat{I}_{2z}) + hJ\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2. \quad (10-33)$$

Здесь $\hat{S}_1$ и $\hat{S}_2$ — спиновые операторы для электронов 1 и 2, а J — обменный интеграл, определяемый как

$$J = h^{-1} \left\langle \varphi_A(1) \varphi_B(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_B(1) \varphi_A(2) \right\rangle. \quad (10-34)$$

Третьему слагаемому в уравнении (10-33) в литературе приписывают как положительный, так и отрицательный знак. Мы предпочитаем плюс, чтобы сохранить соответствие с обозначениями атомной спектроскопии. Тогда отрицательное значение J соответствует триплетному основному состоянию. В уравнении (10-34) φ_A — одноэлектронная орбиталь фрагмента А, φ_B — орбиталь фрагмента В, r_{12} — расстояние между электронами 1 и 2. Для бирадикала в твердой фазе следует рассмотреть еще до-

полнительный член $\hat{S}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{S}_2$ в уравнении (10-33). Однако, поскольку след $\mathbf{D}$ равен нулю, в жидкостях влияние этого члена усредняется до нуля при условии, что матричные элементы $\mathbf{D}$ малы.

Сначала рассмотрим случай $|J| \gg |A_0|$. В нулевом приближении гамильтониан равен

$$\widehat{\mathcal{H}}_0 = g\beta H (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) + hJ\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2. \quad (10-35)$$

Его можно представить в виде (разд. В-1)

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = g\beta H (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) + hJ \left[\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} + \frac{1}{2} (\hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+}) \right]. \quad (10-36)$$

Имеется следующий набор собственных функций $\hat{\mathcal{H}}_0$:

$$|T_1\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \equiv |1, 1\rangle, \quad (10-37a)$$

$$|T_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \equiv |1, 0\rangle, \quad (10-37б)$$

$$|T_{-1}\rangle = \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \equiv |1, -1\rangle, \quad (10-37в)$$

$$|S_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \equiv |0, 0\rangle. \quad (10-37г)$$

Квантовые числа в средней части этих выражений относятся к собственным значениям $\hat{S}_{1z}$ и $\hat{S}_{2z}$, а квантовые числа справа — к собственным значениям $\hat{S}^2$ и $\hat{S}_z$, причем $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$. Собственные значения $\hat{\mathcal{H}}_0$ равны

$$W_{1,1}^{(0)} = g\beta H + \frac{hJ}{4}, \quad (10-38a)$$

$$W_{1,0}^{(0)} = +\frac{hJ}{4}, \quad (10-38б)$$

$$W_{1,-1}^{(0)} = -g\beta H + \frac{hJ}{4}, \quad (10-38в)$$

$$W_{0,0}^{(0)} = -\frac{3hJ}{4}. \quad (10-38г)$$

На рис. 10-14 эти энергии указаны для $J > 0$. Если последний член в уравнении (10-33) принять за гамильтониан возмущения

$$\hat{\mathcal{H}}' = hA_0 (\hat{S}_{1z}\hat{I}_{1z} + \hat{S}_{2z}\hat{I}_{2z}), \quad (10-39)$$

то в первом приближении энергии будут равны

$$W_{1,1}^{(1)} = g\beta H + \frac{hJ}{4} + \frac{hA_0}{2} M_I, \quad (10-40a)$$

$$W_{1,0}^{(1)} = +\frac{hJ}{4}, \quad (10-40б)$$

$$W_{1,-1}^{(1)} = -g\beta H + \frac{hJ}{4} - \frac{hA_0}{2} M_I, \quad (10-40в)$$

$$W_{0,0}^{(0)} = -\frac{3hI}{4}, \quad (10-40г)$$

где $M_I = M_I(1) + M_I(2)$. В этом случае $I_1 = I_2 = 1$. Спектр должен состоять из пяти линий, отстоящих одна от другой на $\frac{1}{2}a$ ($a = \frac{hA_0}{g\beta}$), с распределением интенсивностей 1:2:3:2:1.

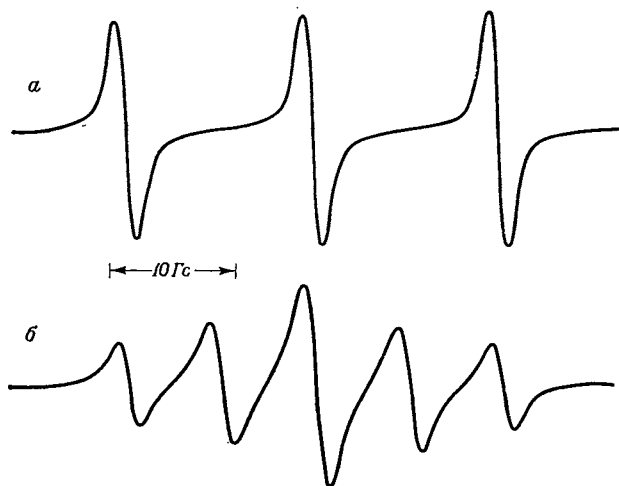
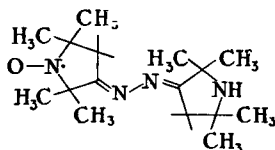


Рис. 10-15. *a* — Спектр ЭПР радикала (VII) в диметилформамиде. Расстояние между линиями $a = 14,80$ Гс. *б* — Спектр ЭПР бирадикала (VIII), в котором проявляется взаимодействие между двумя атомами азота нитроксильных групп.

Расстояние между линиями равно 7,40 Гс. Этот пример соответствует случаю $|J| \gg |A_0|$, т. е. расстояние между линиями равно $\frac{1}{2}a$ [295].

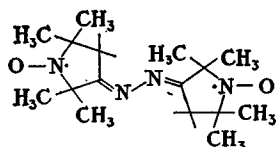
Следует отметить, что этот случай отличается от случая радикала ($S = 1/2$) с одним ядром $I = 1$. Для радикала расстояние между линиями равно a . Пример такого типа приведен на рис. 10-15, *a*, на котором изображен спектр ЭПР радикала (VII):



VII

Сверхтонкое расщепление равно 14,80 Гс [295]. Однако для би-

радикала (VIII) расстояние между линиями равно 7,40 Гс (рис. 10-15, б).



VIII

Влияние $\hat{\mathcal{H}}'$ в уравнении (10-39) выражается также в том, что смешиваются волновые функции триpletного [уравнения (10-37а)—(10-37в)] и синглетного [уравнение (10-37г)] состояний. Это можно видеть при расчете поправок первого порядка к волновым функциям в уравнениях (10-37) (разд. А-7). Смешиваются только функции (10-37б) и (10-37г). В первом приближении с учетом этих поправок волновые функции равны

$$|T_0\rangle = |1, 0, M_I(1), M_I(2)\rangle + \lambda |0, 0, M_I(1), M_I(2)\rangle, \quad (10-41a)$$

$$|S_0\rangle = |0, 0, M_I(1), M_I(2)\rangle - \lambda |1, 0, M_I(1), M_I(2)\rangle, \quad (10-41б)$$

где

$$\begin{aligned} \lambda = & hA_0 \frac{\langle 1, 0, M_I(1), M_I(2) | (\hat{S}_{1z}\hat{I}_{1z} + \hat{S}_{2z}\hat{I}_{2z}) | 0, 0, M_I(1), M_I(2) \rangle}{W_{1,0}^{(0)} - W_{0,0}^{(0)}} = \\ & = + \frac{hA_0}{2J} \left[\langle 1/2, -1/2, M_I(1), M_I(2) | (\hat{S}_{1z}\hat{I}_{1z} + \right. \\ & + \hat{S}_{2z}\hat{I}_{2z}) | 1/2, -1/2, M_I(1), M_I(2) \rangle - \\ & - \langle -1/2, 1/2, M_I(1), M_I(2) | (\hat{S}_{1z}\hat{I}_{1z} + \\ & + \hat{S}_{2z}\hat{I}_{2z}) | -1/2, 1/2, M_I(1), M_I(2) \rangle \Big] = \frac{hA_0}{2J} [M_I(1) - M_I(2)]. \end{aligned} \quad (10-42)$$

Следовательно, смешиваются только такие состояния, для которых $M_I(1) \neq M_I(2)$. Физическая причина этой закономерности в том, что триpletные и синглетные состояния могут смешиваться лишь в тех случаях, когда радикальные фрагменты различимы. Если же $M_I(1) = M_I(2)$, то оба фрагмента неразличимы.

Рассмотрим теперь случай $|J| \ll |A_0|$. В нулевом приближении гамильтониан

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = g\beta H (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) + hA_0 (\hat{S}_{1z}\hat{I}_{1z} + \hat{S}_{2z}\hat{I}_{2z}) \quad (10-43)$$

можно разделить на две части:

$$\hat{\mathcal{H}}_0(1) = g\beta H \hat{S}_{1z} + hA_0 \hat{S}_{1z}\hat{I}_{1z}, \quad (10-44a)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_0(2) = g\beta H \hat{S}_{2z} + hA_0 \hat{S}_{2z}\hat{I}_{2z}. \quad (10-44б)$$

Собственные функции $\hat{\mathcal{H}}_0(1)$:

$$|1/2, M_I(1)\rangle, |-1/2, M_I(1)\rangle.$$

Соответствующие собственные значения равны

$$W_{1/2}^{(0)} = +1/2 g \beta H + 1/2 h A_0 M_I(1), \quad (10-45a)$$

$$W_{-1/2}^{(0)} = -1/2 g \beta H - 1/2 h A_0 M_I(2). \quad (10-45b)$$

Тот же результат получается и для $\hat{\mathcal{H}}_0(2)$. Таким образом, этот случай можно рассматривать как две невзаимодействующие си-

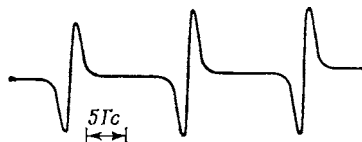
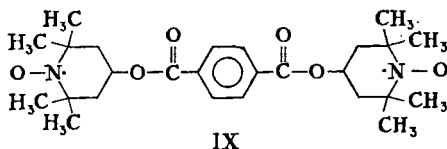


Рис. 10-16. Спектр ЭПР бирадикала (IX) [296].

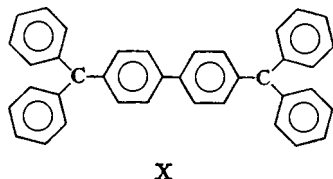
Сверхтонкое расщепление точно такое же (15,6 Гс), как и в соответствующих монорадикалах. Это — пример для случая $|J| \ll |A_0|$.

стемы с $S=1/2$. При $I=1$ спектр ЭПР состоит из трех линий, расстояние между которыми равно a Гс. Как пример на рис. 10-16 показан спектр ЭПР бирадикала (IX):



В промежуточном случае ($|J| \sim |A_0|$) наблюдается сложная система линий. Интенсивность и положение этих линий сильно зависят от $|J|/|A_0|$ [292, 296].

Углеводород Чичибабина (X) был одним из первых исследованных бирадикалов [297].



Спектр ЭПР в твердой фазе был объяснен сначала проявлением термически возбужденного триплетного состояния. Тогда hJ должно быть примерно равно kT (≈ 200 см⁻¹).

Однако спектр ЭПР этого соединения в растворе очень похож на спектр ЭПР трифенилметила [293]. Отсюда следует, что $|J| \ll |A_0|$. Поскольку $A_0 \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ см⁻¹, результаты этих двух экспериментов противоречат друг другу. Большое расхождение в значениях J в этих двух случаях получило название «бирадикального парадокса» [298]. Разгадка такого ка-

жущегося парадокса была найдена в 1964 г., когда было показано, что углеводород Чичибабина полимеризуется в растворах [299]. Схематически полимеризацию можно изобразить как на рис. 10-17. Внутренние электроны образуют пары с антипарал-



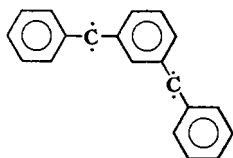
Рис. 10-17. Взаимодействие би-радикалов, приводящее к образованию полимерного радикала, в котором два электрона удалены друг от друга.

тельными спинами, а удаленные друг от друга неспаренные электроны взаимодействуют между собой слабо, т. е. J мало.

10-12. Системы с $S > 1$

Если исключить ионы переходных и редкоземельных металлов, то окажется, что описано лишь очень немного систем, для которых $S > 1$. Системы с $S \geq 3/2$ также описываются гамильтонианом с учетом расщепления в нулевом поле [уравнение (10-16)]. Самым загадочным случаем такого рода, пожалуй, является R -центр, кратко описанный в разд. 8-5в как один из типов точечных дефектов кристаллической структуры. Совершенно очевидно, что система из трех взаимодействующих электронов, находящихся в соседних вакансиях в плоскости (111), должна быть вырожденной по Крамерсу. Тем не менее первые попытки обнаружить сигнал ЭПР от R -центров были безуспешными. Учитывая, что два электрона в M -центре в щелочных галогенидах взаимодействуют с образованием синглетного основного состояния, следовало бы ожидать, что основное состояние R -центра будет дублетным. Освещение в любой из двух полос оптического поглощения R -центра приводит к образованию заметного количества молекул в квартетном состоянии ($S = 3/2$). Ван Доорн и Хавен [258, 259] предложили модель, согласно которой система характеризуется аксиальной симметрией, следовательно, параметр E должен быть равен нулю. Это заключение подтвердилось, причем оказалось, что $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1,996$ и $D' = 168,5$ Гс [302]. Наблюдаются также переходы « $\Delta M_S = 2$ ».

Описано несколько органических систем, для которых $S = 2$. Примером является соединение (XI) [303, 304]:



XI

Параметры $D/hc=0,071 \text{ см}^{-1}$ и $E/hc=0,019 \text{ см}^{-1}$ этой молекулы в квинтетном состоянии сильно отличаются от значений 0,4055 и 0,0194 см^{-1} для триплетного состояния дифенилкарбена (табл. 10-1).

Была предложена общая теория спин-гамильтониана для систем $S=2$ [305]. Наблюдаемые переходы сильно зависят от расщеплений в нулевом поле.

Триплетные состояния детально рассматриваются в ряде обзорных и оригинальных работ [263, 300, 301].

Задачи

10-1. Путем подстановки соответствующих спиновых матриц получите матрицу гамильтониана (10-19).

10-2. (а) Используя в качестве базисных собственные функции (10-28), получите спиновые матрицы S_x , S_y , S_z , S_x^2 , S_y^2 и S_z^2 .

(б) Используйте спиновые матрицы для вывода матрицы гамильтониана (10-29).

10-3. Покажите, что действие оператора $\hat{S}_z$ приводит к появлению перехода между низкопольными состояниями $(c_1|-1\rangle - c_2|1\rangle)$ и $(c_2|-1\rangle + c_1|1\rangle)$. Какова относительная интенсивность этого перехода по сравнению с переходом « $\Delta M_S=1$ » при большой напряженности поля? (В последнем случае примените оператор $\hat{S}_x$.) Подтвердите этим способом выводы разд. 10-7 об относительной ориентации постоянного и микроволнового магнитных полей, необходимой для наблюдения переходов « $\Delta M_S=2$ ».

10-4. Используя методы, развитые в гл. 7, получите из кривых угловой зависимости спектров ЭПР на рис. 10-5 тензор D для триплетного состояния нафталина в монокристалле дуrola. Приведите D к диагональному виду и определите D и E .

10-5. Примером системы с $S=1$ в электрическом поле тетрагональной симметрии являются W -центры, которые образуются при рентгеновском облучении MgO . Эти дефекты представляют собой две положительные дырки по обе стороны положительной ионной вакансии, т. е. структуру типа $O-\square O-$ вместо $O^2-\square O^{2-}$ (нехватка электрона обозначается как положительная дырка). Спин-гамильтониан такой системы дается выражением (10-16а). На рис. 10-1 приведена схема энергетических уровней и указаны допустимые переходы для такой системы при $H||Z$, где Z — тетрагональная ось симметрии $\langle 001 \rangle$ дефекта.

Частоты протонного магнитного резонанса в магнитном поле, соответствующем двум этим переходам, равны 13,3345 и 15,2680 МГц; $\nu=9,4174 \text{ ГГц}$.

(а) Рассчитайте энергии состояний в нулевом поле и на основе этого определите расщепление в нулевом поле.

(б) Напишите выражения для энергий двух переходов.

(в) Определите из этого значение D/hc .

(г) Определите g (в данном случае $g_{||}$).

(д) По каким особенностям спектра можно сделать вывод, что в нулевом поле состояния $M_S=\pm 1$ лежат ниже, чем состояние $M_S=0$, а не наоборот?

(е) Расстояние между двумя линиями, как вытекает из рассмотрения двух взаимодействующих диполей, дается выражением $\frac{3\mu}{2} \langle r^{-3} \rangle (3 \cos^2 \theta - 1)$. Рас-

считайте $\langle r^{-3} \rangle$ и расстояние между двумя диполями со спином $1/2$ (магнитный момент положительной дырки равен по абсолютной величине магнитному моменту электрона).

10-6. Покажите, что вид соотношений (10-38) является результатом применения оператора $\hat{\mathcal{H}}_0$ [уравнение (10-36)] к собственным функциям (10-37).

10-7. Проверьте окончательную форму уравнения (10-42).

10-8. Параметры расщепления в нулевом поле для триплетного экситона в антраcene равны: $D/hc = -0,0058 \text{ см}^{-1}$ и $E/hc = 0,0327 \text{ см}^{-1}$. Низкое значение D может ввести в заблуждение, поскольку (при таком выборе кристаллических осей) $E > D$. Установив направляющие косинусы осей молекул антрацена относительно кристаллических осей [306], покажите, что индивидуальные молекулы антрацена характеризуются параметрами $D/hc = 0,0688 \text{ см}^{-1}$ и $E/hc = -0,0081 \text{ см}^{-1}$ [255].

ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. I

Ионы переходных металлов, редкоземельных элементов и актиноидов, т. е. элементов $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -, $4f$ - и $5f$ -групп, были предметом многочисленных исследований методом ЭПР. Регистрация спектров ЭПР этих ионов при низких концентрациях обычно не сложнее, чем в случае свободных радикалов, хотя линии в спектрах ионов могут быть значительно шире и для получения спектра часто требуются низкие температуры. Однако *даже для качественного понимания спектра иона необходимо детальное рассмотрение как самого иона, так и его окружения**. Результаты такого детального анализа дают возможность:

- 1) идентифицировать элемент, его валентное состояние и конфигурацию;
- 2) найти симметрию кристаллического электрического поля, в котором находится ион;
- 3) определить численные значения параметров спин-гамильтониана.

О поведении газообразных свободных ионов в магнитном поле можно судить с помощью эффекта Зеемана. Однако поведение этих ионов в магнитном поле сильно изменится, если их поместить в конденсированную фазу. Изменения вызваны понижением симметрии электрического поля (от сферической до кубической, аксиальной, ромбической или даже до более низкой симметрии). Следовательно, орбитали, которые были вырождены в свободном ионе, в конденсированной фазе обладают разной энергией. Качественно последовательность энергетических уровней, обусловленную взаимодействием иона с электрическим полем его соседей, можно предсказать исходя из симметрии поля. Поэтому в первую очередь нас будут интересовать не механические или магнитные моменты свободного иона, а свойства состояний с низко расположенными уровнями энергии, заселенность которых определяется распределением Больцмана.

* Свойства ионов переходных металлов очень ясно изложены в книге [305a]. Описание более прикладного характера приведено в главе «Электронный парамагнитный резонанс», написанной Мак-Гарви, в книге [306a]. Наиболее подробное и весьма четкое изложение этого вопроса можно найти в монографии [128].

11-1. Состояния ионов переходных металлов в газовой фазе

Для указания значения орбитального момента отдельного электрона в атоме (в единицах $\hbar$) обычно применяется «спектроскопический алфавит» s, p, d, f и т. д., в то время как прописные буквы $S, P, D, F, \dots$ представляют собой соответствующие суммарные величины для целого атома. К сожалению, s также используется в качестве спинового квантового числа отдельного электрона, а S — для обозначения полного спинового квантового числа атома или парамагнитной системы. Тем не менее такая система обозначений не приводит к особой путанице и читателю следует к ней привыкнуть. Самыми простыми ионами с $3d$ -конфигурацией являются Sc^{2+} и Ti^{3+} . У них один $3d$ -электрон, а следовательно,

$$s = \frac{1}{2}, \quad l = 2, \quad M_l(\text{макс}) = 2;$$

$$S = \frac{1}{2}, \quad L = 2, \quad M_L(\text{макс}) = 2.$$

Для обозначения основного состояния иона применяется символ, соответствующий величине L этого иона. Индекс слева указывает на мультиплетность $(2S+1)$ основного состояния. Таким образом, для иона $3d^1$ основное состояние можно представить в виде ^2D .

Следующим трехвалентным ионом является V^{3+} , у которого два $3d$ -электрона. Определение величины L упрощается использованием следующей таблицы квантовых чисел:

Электрон	s	l	$M_l(\text{макс})$	S	L
1	$1/2$	2	2		
2	$1/2$	2	1		
Полные квантовые числа:				1	3

Эта таблица составлена с учетом принципа Паули, согласно которому в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором квантовых чисел. Мультиплетность основного состояния максимально возможная, т. е. $2S+1=3$. Величина L берется как сумма максимально возможных значений M_l , т. е. 3. Следовательно, основное состояние V^{3+} обозначается ^3F .

Для элементов с малыми и средними атомными весами вектор полного момента $\mathbf{J}\hbar$ [с абсолютным значением $\sqrt{J(J+1)}\hbar$] атома равен векторной сумме полного спинового момента $\mathbf{S}\hbar$ [с абсолютным значением $\sqrt{S(S+1)}\hbar$] и орбитального момента $\mathbf{L}\hbar$ [с абсолютным значением $\sqrt{L(L+1)}\hbar$]. J может принимать значения от $L+S$ до $|L-S|$. Например, у иона Ti^{3+} с основным

состоянием ${}^2D$ возможны два значения J : $2 + \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$ и $2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$. Значение J указывается в виде индекса у символа термина справа внизу. В вышеприведенном примере два состояния обозначаются ${}^2D_{3/2}$ и ${}^2D_{5/2}$. Они отличаются по энергии из-за взаимодействия между спиновыми и орбитальными моментами. Взаимодействие такого типа называется «спин-орбитальным». В случае Ti^{3+} состояние ${}^2D_{3/2}$ обладает более низкой энергией. Обычно если d -оболочка заполнена меньше чем наполовину, то состояние с минимальным значением J занимает самый низкий энергетический уровень. Если d -оболочка заполнена более чем наполовину, то наблюдается обратный порядок заполнения энергетических уровней. Как видно из табл. 11-1, для ионов $3d^n$ («группа железа») в основном состоянии квантовые числа полного орбитального момента L принимают только три различных значения: 0, 2 и 3. Основные состояния ионов, соответствующие этим квантовым числам орбитального момента, обозначаются S , D и F .

Таблица 11-1

Свойства ионов $3d^n$ в основном состоянии

Номер d -электронов	$S \ L \ J$ (основное состояние)	Орбитальное вы- рождение	Спектро- скопический символ	Пример
1	$\frac{1}{2} \ 2 \ 3/2$	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	$\frac{3}{2} \ 3 \ 3/2$	7	${}^4F_{3/2}$	Ti^{+} , V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+}
4	$2 \ 2 \ 0$	5	${}^5D_0$	Cr^{2+} , Mn^{3+}
5	$\frac{5}{2} \ 0 \ 5/2$	1	${}^6S_{5/2}$	Cr^{+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}
6	$2 \ 2 \ 4$	5	${}^5D_4$	Fe^{2+}
7	$\frac{3}{2} \ 3 \ 9/2$	7	${}^4F_{9/2}$	Fe^{+} , Co^{2+} , Ni^{3+}
8	$1 \ 3 \ 4$	7	${}^3F_4$	Co^{+} , Ni^{2+} , Cu^{3+}
9	$\frac{1}{2} \ 2 \ 5/2$	5	${}^2D_{5/2}$	Ni^{+} , Cu^{2+}

Энергия иона в газовой фазе изменяется от W_0 в отсутствие магнитного поля до W при его наличии:

$$W = W_0 + g' \beta M_J H, \quad (11-1)$$

где β — магнетон Бора, а M_J — проекция $\mathbf{J}$ на направление магнитного поля $\mathbf{H}$. Множитель *

$$g' = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (11-2)$$

называется фактором расщепления Ланде [307]. Заметим, что для каждого значения J этот фактор будет различным. В свободном ионе разрешенными являются те переходы, для которых $\Delta M_J = \pm 1$. Одна из первостепенных задач гл. 11 и 12 состоит в том, чтобы показать, почему для определения g -факторов ионов в кристаллических электрических полях следует пользоваться выражениями, которые отличаются от формулы Ланде (11-2) для основного состояния.

11-2. Снятие орбитального вырождения в кристаллических электрических полях

При наличии в молекуле ряда различного типа взаимодействий задача о нахождении уровней энергии слишком усложняется, чтобы одновременно учитывать все эффекты. Поэтому следует попытаться установить иерархию взаимодействий от самого сильного до самого слабого. Расположение энергетических уровней прежде всего определяется самыми сильными взаимодействиями (т. е. теми, которые, возможно, составляют до 90% от полной энергии), затем смещение энергетических уровней вычисляется с учетом (по одному, если это возможно) более слабых взаимодействий. В дальнейшем читатель сможет убедиться, что

зеemannовский член (т. е. $g\beta\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}$) находится в конце этого ряда взаимодействий. Для иона в кристаллическом электрическом поле соотношение между энергиями взаимодействия с кристаллическим полем и спин-орбитального взаимодействия имеет решающее значение (отметим, что в тексте мы используем выражение «ион в кристаллическом электрическом поле», а не «ион в кристалле»; тем самым подчеркивается то, что в растворах ионы переходных металлов в состоянии расположить лиганды — молекулы растворителя или отрицательные ионы — в виде упорядоченной структуры, напоминающей ближайшее окружение в кристаллическом твердом теле). На основе этого соотношения энергий обычно рассматриваются три случая: 1) слабого, 2) среднего и 3) сильного кристаллических полей **.

* Формула (11-2) не применима к состоянию $^5D_0$. Для $J=0$ значение g' равно $L+2$.

** Такое обозначение не является общепринятым. В некоторых работах вместо обозначений *слабое, среднее и сильное кристаллическое поле* предпочитают использовать термины *редкоземельная схема, схема слабого поля и схема сильного поля*.

Типичными примерами слабого кристаллического поля (случай 1) являются редкоземельные и актиноидные ионы в большинстве кристаллов, так как для этих ионов взаимодействие с кристаллическими полями слабее спин-орбитального. Относительно слабое влияние кристаллического поля объясняется достаточно хорошим экранированием $4f$ - и $5f$ -электронов другими электронами. В большинстве исследованных случаев ионы $4f$ -группы находятся в полях с тригональной симметрией. В противоположность ионам с $4f$ -электронами для большинства ионов $3d$ - или $4d$ -групп характерна октаэдрическая или тетраэдрическая симметрия (иногда искаженная). Из-за сильного взаимодействия L и S , приводящего к появлению результирующего вектора полного механического момента J необходимо сначала рассмотреть порядок расположения $2J+1$ состояний M_J . Для этих ионов M_L и M_S не являются «хорошими» квантовыми числами. Расщепление, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием, обычно порядка 5000 см^{-1} , в то время как разница между энергетическими уровнями в кристаллическом поле для состояний M_J составляет приблизительно 100 см^{-1} . В кристаллическом поле состояния M_J расщепляются на дублеты $\pm M_J$ [и синглет ($M_J=0$), если J — целое число]. Вследствие небольшого расщепления состояний M_J значения магнитной восприимчивости для большинства редкоземельных ионов в кристаллах и в растворах мало отличаются от значений в свободном состоянии.

Для среднего кристаллического поля (случай 2) предполагается, что энергия взаимодействия электронов с кристаллическим полем больше энергии спин-орбитального взаимодействия. Этот случай типичен для ионов первой переходной группы. d -Электроны расположены во внешней области атома и сильно взаимодействуют с кристаллическим полем. Одни d -электроны взаимодействуют с полем сильнее других, что ведет к расщеплению энергетических уровней d -орбиталей. Часто расщепление орбитальных состояний настолько велико, что обычно заселены только самые низкие уровни. В то время как спин-орбитальное взаимодействие для ионов $3d^n$ составляет от 50 до 850 см^{-1} , расщепление, вызванное кристаллическим полем, порядка 10^4 см^{-1} . Следовательно, магнитные восприимчивости иона $3d$ в кристаллическом поле и в свободном состоянии будут сильно различаться, так как заселены только самые низкие уровни. Фактически, если низший уровень орбитально невырожден, магнитная восприимчивость главным образом будет определяться спиновым моментом (только спиновая восприимчивость).

Случай сильного кристаллического поля (случай 3) типичен для ионов с конфигурацией $3d$, которые образуют ковалентную связь с диамагнитными лигандами. Электростатическое взаимодействие между $3d$ -электронами слабее взаимодействия каж-

дого электрона с кристаллическим полем. В данном случае рассмотрение даже в качестве первого приближения только $3d$ -электронов уже не является обоснованным и следует непосредственно учитывать электроны лигандов* [308].

В этой главе мы рассмотрим преимущественно ионы с конфигурацией $3d$ в средних кристаллических полях, соответствующих случаю 2. Два других случая и соответствующие методы будут кратко обсуждены в разд. 12-3—12-5 (детальные вычисления выходят за рамки этой книги).

Орбитальными функциями иона в газообразном состоянии обычно являются собственные функции операторов $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$ (т. е. функции комплексного переменного, приведенные во втором столбце табл. 11-2). В кристаллическом поле некоторые или все орбитальные моменты должны быть «погашены», т. е. снимается орбитальное вырождение. Если какие-либо состояния остаются орбитально вырожденными, то их волновые функции могут быть взяты в комплексной форме, т. е. в виде $\psi = Ae^{iM\phi}$. Однако если орбитальное вырождение снято полностью, то необходимо пользоваться действительной формой орбитальных волновых функций, приведенных в третьем столбце табл. 11-2.

Покажем, что орбитально невырожденному уровню должен соответствовать нулевой момент (а следовательно, нулевой орбитальный магнитный момент). Предположим, что собственная функция (соответствующая некоторому собственному состоянию системы) является функцией комплексного переменного. В этом случае всегда существует по крайней мере еще одна независимая собственная функция, соответствующая состоянию с той же самой энергией, т. е. комплексно-сопряженная функция. Значит, любое состояние, которое может быть описано собственной функцией в комплексной форме, должно быть по меньшей мере *дважды* вырожденным. Наоборот, если состояние не вырождено, собственная функция должна быть действительной (по крайней мере в том случае, когда потенциальная энергия определяется только электростатическими факторами). Оператор $\hat{L}_z$ компоненты z орбитального момента является чисто мнимым оператором

$$\hat{L}_z = i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (11-3)$$

* Нужно отметить, что в спектроскопическом обозначении для ионов в среднем или сильном кристаллическом электрическом поле не приписывается справа внизу индекс (соответствующий J). Если взаимодействие с электрическим кристаллическим полем превосходит спин-орбитальное взаимодействие, то кристаллическое поле смешивает различные волновые функции, которые должны соответствовать возможным значениям J для данных величин L и S . Другими словами, для этих двух случаев J — «плохое» квантовое число.

Действительные и комплексные формы волновых функций орбитального момента

l	Комплексная форма ^{a)}	Действительная форма ^{b)}	Октаэдрическая группа представления
0 (s-орбитали или S-состояния)	—	$1/\sqrt{4\pi}$	A_1
1 (p-орбитали или P-состояния)	$\left\{ \begin{array}{l} -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} = 1, 1\rangle \\ \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = 1, 0\rangle \\ \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} = 1, -1\rangle \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} (1, -1\rangle - 1, +1\rangle) \\ p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi = \frac{i}{\sqrt{2}} (1, -1\rangle + 1, +1\rangle) \\ p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = 1, 0\rangle \end{array} \right\}$	T_1
2 (d-орбитали или D-состояния)	$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi} = 2, 2\rangle \\ -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} = 2, 1\rangle \\ \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) = 2, 0\rangle \\ \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} = 2, -1\rangle \\ \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi} = 2, -2\rangle \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} d_{xy} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi = -\frac{i}{\sqrt{2}} (2, 2\rangle - 2, -2\rangle) \\ d_{xz} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} (2, -1\rangle - 2, +1\rangle) \\ d_{yz} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \sin \varphi = +\frac{i}{\sqrt{2}} (2, -1\rangle + 2, +1\rangle) \\ d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} (2, 2\rangle + 2, -2\rangle) \\ d_{z^2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) = 2, 0\rangle \end{array} \right\}$	T_2 E

l	Комплексная форма ^{а)}	Действительная форма ^{б)}	Октаэдри- ческая группа представ- ления ^{в)}
3 (f -орбитали или F -сос- тояния)	$\left\{ \begin{array}{l} -\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{3i\varphi} = 3, 3\rangle \\ \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{2i\varphi} = 3, 2\rangle \\ -\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{i\varphi} = 3, 1\rangle \\ \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) = 3, 0\rangle \\ \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{-i\varphi} = 3, -1\rangle \\ \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{-2i\varphi} = 3, -2\rangle \\ \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{-3i\varphi} = 3, -3\rangle \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} f_{xyz} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (3, 2\rangle - 3, -2\rangle) \\ f_{x(y^2-z^2)} = \frac{1}{4} [V\sqrt{5} (3, -1\rangle - 3, 1\rangle - \\ - \sqrt{3} (3, 3\rangle - 3, -3\rangle))] \\ f_{y(z^2-x^2)} = -\frac{i}{4} [V\sqrt{5} (3, -1\rangle + 3, 1\rangle - \\ - \sqrt{3} (3, 3\rangle + 3, -3\rangle))] \\ f_{z(x^2-y^2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (3, 2\rangle + 3, -2\rangle) \\ f_{x(2x^2-3y^2-3z^2)} = \frac{1}{4} [V\sqrt{3} (3, 1\rangle - 3, -1\rangle) + \\ + V\sqrt{5} (3, -3\rangle - 3, 3\rangle)] \\ f_{y(2y^2-3x^2-3z^2)} = -\frac{i}{4} [V\sqrt{3} (3, 1\rangle + 3, -1\rangle) + \\ + V\sqrt{5} (3, -3\rangle + 3, 3\rangle)] \\ f_{z(2z^2-3x^2-3y^2)} = 3, 0\rangle \end{array} \right\}$	$\begin{array}{cc} A_2 & \\ & \\ & \\ T_2 & \\ & \\ & \\ & \\ T_1 & \end{array}$

^{а)} Эти функции являются собственными функциями $\widehat{L}_z$. ^{б)} Симметрия этих функций характеризуется индексами у каждого символа. ^{в)} Символы A , E и T обозначают невырожденное, дважды вырожденное и трижды вырожденное состояния или их волновые функции. Индексы у символов указывают на свойства симметрии [60].

где $\hat{L}_z$ — эрмитов оператор; это означает, что его собственные значения должны быть действительными. Обозначим волновую функцию орбитально невырожденного основного состояния системы через $|n\rangle$. Применяв к ней оператор $\hat{L}_z$, получим

$$\hat{L}_z|n\rangle = M_l|n\rangle, \quad (11-4)$$

где M_l должно быть действительным. Однако если $|n\rangle$ соответствует орбитально невырожденному состоянию, то эта волновая функция должна быть также действительной. Однако оператор $\hat{L}_z$ — чисто мнимый, а применение мнимого оператора к действительной собственной функции должно привести к мнимому или нулевому собственному значению. Поскольку M_l может быть только действительным, оно должно быть равным нулю, что и требовалось доказать.

11-3. Потенциал кристаллического поля

Для вычисления уровней энергии иона в кристаллическом электрическом поле необходимо детально учесть форму его потенциала. В «теории кристаллического поля» лиганды рассматриваются как источники точечных зарядов без учета их реальной структуры. Согласно этой теории, кристаллические поля создаются отрицательными точечными зарядами, регулярно расположенными вокруг центрального парамагнитного иона. В таблице приведены некоторые наиболее часто встречающиеся типы расположения точечных зарядов.

Число зарядов	Расположены в углах	Обозначение симметрии
4	Тетраэдра	Тетраэдрическая
6	Октаэдра	Октаэдрическая
8	Куба	Кубическая

Поскольку в основе рассматриваемых типов расположения зарядов лежит куб (тетраэдр и октаэдр могут быть вписаны в куб), следует использовать терминологию, более точно отражающую симметрию системы, чем термин «кубическая». В основе другого менее распространенного типа симметрии для ближайшего окружения из восьми точечных зарядов лежит додекаэдр. Примером этого типа расположения зарядов может служить $\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}$ (рис. 12-14).

Потенциал V_j в произвольной точке с радиус-вектором $\mathbf{r}$, расположенной вблизи начала координат, который создается от-

рицательным точечным зарядом q_j с координатой $\mathbf{R}_j$, определяется выражением

$$V_j = \frac{q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|}. \quad (11-5)$$

Полный потенциал точки с координатой $\mathbf{r}$, обусловленной всеми точечными зарядами, равен

$$V = \sum_j \frac{q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|}. \quad (11-6)$$

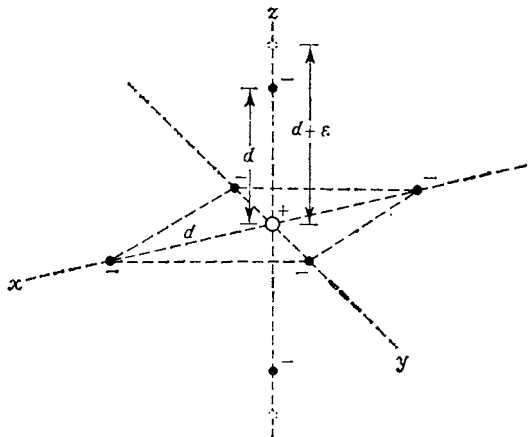


Рис. 11-1. Октаэдрическое расположение шести отрицательных ионов на расстоянии d от центрального положительного иона (черные кружки).

Тетрагональное искажение, возникающее в результате увеличения расстояния на ε между отрицательными и положительными ионами вдоль оси z , показано светлыми кружками.

Существенный интерес представляет взаимодействие с этим потенциалом неспаренных электронов, находящихся на отдельных орбиталях парамагнитного иона. Если заряд, обусловленный этими электронами в точке с координатой $\mathbf{r}_i$ и потенциалом V_i , равен q_i , потенциальная энергия $W_{\text{крист}}$ определяется уравнением

$$W_{\text{крист}} = \sum_i q_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|}. \quad (11-7)$$

Форма и величина потенциала, обусловленного точечными зарядами, определяется конфигурацией лигандов и их расстоянием d от центрального парамагнитного иона. Из рис. 11-1 следует, что вклад V_y , создаваемый двумя точечными зарядами с $y = \pm d$, в величину потенциала в точке с координатой $\mathbf{r}_i$ равен

$$V_y = q [(r^2 + d^2 - 2dy)^{-1/2} + (r^2 + d^2 + 2dy)^{-1/2}], \quad (11-8)$$

где y — одна из трех компонент $\mathbf{r}$. Уравнения для V_x и V_z , обусловленных зарядами, расположенными вдоль осей x и z , совершенно аналогичны выражению (11-8). После сложных алгебраических преобразований и разложения в ряд суммы $V_x + V_y + V_z = V(x, y, z)$ для поля с октаэдрической симметрией находим [305а, 309, 310]

$$V_{\text{окт}}(x, y, z) = \frac{6q}{d} + \frac{35q}{4d^5} \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right] - \frac{21q}{2d^7} \left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4} (x^2 y^4 + x^2 z^4 + y^2 x^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4 + z^2 y^4) - \frac{15}{14} r^6 \right]. \quad (11-9)$$

Для ионов с $3d$ -электронами в уравнении (11-9) следует учитывать только члены с переменными в четвертой степени. В случае ионов с $4f$ -электронами выражение (11-9) необходимо использовать полностью. В дальнейшем постоянные члены в уравнении (11-9) не будут учитываться, так как они смещают все уровни одинаково.

Для ионов в поле с тетрагональной симметрией (см. искаженную конфигурацию на рис. 11-1) потенциал кристаллического поля описывается уравнением

$$V_{\text{тетраг}} = A_t \left[(3z^2 - r^2) + \frac{1}{d^2} \left(\frac{35}{3} z^4 - 10r^2 z^2 + r^4 \right) \right] + B_c \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right). \quad (11-10)$$

В этом уравнении $A_t = -3q\varepsilon/4$, где $d + \varepsilon$ — расстояние от начала координат до отрицательных зарядов, расположенных на оси z ; $B_c = 35q/4d^5$. Предполагается, что $\varepsilon \ll d$. Следует отметить, что тетрагональный потенциал можно рассматривать как сумму октаэдрического потенциала [последний член уравнения (11-10)] и члена, связанного с тетрагональным искажением (первые два члена).

11-4. Операторы кристаллического поля

Кристаллическое поле приводит к изменению потенциальной энергии d -электронов. Для определения этого влияния необходимо рассчитать матричные элементы типа

$$\langle J, M_J | \hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}} | J, M_J \rangle,$$

где J и M_J относятся к полному моменту иона, а $\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}}$ — гамильтониан кристаллического поля. Поскольку $\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}}$ является оператором только потенциальной энергии, для расчета матричных

элементов можно воспользоваться $V_{\text{окт}}$ [уравнение (11-9)] или $V_{\text{тетраг}}$ [уравнение (11-10)].

Согласно теореме Стивенса [311], для вычисления энергетических уровней иона в кристаллическом поле переменные x , y и z в уравнениях (11-9) и (11-10) нужно заменить операторами полного момента $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$ и $\hat{J}_z$. Обоснованием такой замены служит тот факт, что для системы собственных функций $\hat{J}^2$ и $\hat{J}_z$, соответствующих одному и тому же собственному значению J , матричные элементы $\hat{x}$ и $\hat{J}_x$, $\hat{y}$ и $\hat{J}_y$ и $\hat{z}$ и $\hat{J}_z$ пропорциональны друг другу. Следует принять во внимание, что эти операторы не коммутируют, поэтому второй член в уравнении (11-10) может быть преобразован следующим образом:

$$B_c \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \rightsquigarrow \beta_c \left\{ \hat{J}_x^4 + \hat{J}_y^4 + \hat{J}_z^4 - \frac{1}{5} J(J+1) [3J(J+1) - 1] \right\}. \quad (11-11)$$

При проведении преобразования (11-11) необходимо учесть все возможные перестановки произведений, которые содержатся в r^4 :

$$\begin{aligned} r^4 &= (x^2 + y^2 + z^2)(x^2 + y^2 + z^2) = \\ &= x^4 + y^4 + z^4 + 2(x^2 y^2 + x^2 z^2 + y^2 z^2). \end{aligned} \quad (11-12)$$

Произведению $x^2 z^2$ эквивалентен следующий оператор:

$$\begin{aligned} x^2 z^2 \rightsquigarrow \frac{1}{6} (\hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2 + \hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 + \hat{J}_x \hat{J}_z^2 \hat{J}_x + \hat{J}_z \hat{J}_x^2 \hat{J}_z + \hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_x \hat{J}_z + \\ + \hat{J}_z \hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_x). \end{aligned} \quad (11-13)$$

Используя коммутативное соотношение $\hat{J}_z \hat{J}_x - \hat{J}_x \hat{J}_z = i \hat{J}_y$, найдем

$$\hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_x \hat{J}_z = \hat{J}_x (i \hat{J}_y + \hat{J}_x \hat{J}_z) \hat{J}_z = i \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2. \quad (11-14)$$

С помощью коммутативных соотношений произведения $\hat{J}_x \hat{J}_z^2 \hat{J}_x$, $\hat{J}_z \hat{J}_x^2 \hat{J}_z$ и $\hat{J}_z \hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_x$ преобразуются к форме, в которой содержится только один мнимый член $i \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z$. Окончательно получим [309]

$$x^2 z^2 \rightsquigarrow \frac{1}{6} [3 \hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2 + 3 \hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - 2 \hat{J}_x^2 + 3 \hat{J}_y^2 - 2 \hat{J}_z^2]. \quad (11-15)$$

Более подробно это преобразование будет рассмотрено в задаче 11-2. В табл. 11-3 приведены операторные эквиваленты членов $y^2 z^2$ и $x^2 y^2$. Подстановка операторных эквивалентов в уравнение (11-12) дает

$$r^4 = J^2 (J+1)^2 - \frac{1}{3} J (J+1). \quad (11-16)$$

Таблица 11-3

Операторные эквиваленты

Функция	Операторные эквиваленты
$x,^n y,^n z,^n$	$(\hat{J}_x)^n, (\hat{J}_y)^n, (\hat{J}_z)^n$
r^2	$J(J+1)$
$x^2 z^2$	$1/6 [3\hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2 + 3\hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - 2\hat{J}_x^2 + 3\hat{J}_y^2 - 2\hat{J}_z^2]$
$y^2 z^2$	$1/6 [3\hat{J}_y^2 \hat{J}_z^2 + 3\hat{J}_z^2 \hat{J}_y^2 + 3\hat{J}_x^2 - 2\hat{J}_y^2 - 2\hat{J}_z^2]$
$x^2 y^2$	$1/6 [3\hat{J}_x^2 \hat{J}_y^2 + 3\hat{J}_y^2 \hat{J}_x^2 - 2J(J+1) + 5\hat{J}_z^2]$
r^4	$[J^2(J+1)^2 - \frac{1}{3}J(J+1)]$
$35z^2 - 30r^2 z^2 + 3r^4$	$\{35\hat{J}_z^4 - [30J(J+1) - 25]\hat{J}_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2\}$

Таким образом, соотношение (11-11) обоснованно. В выражении (11-11) сумму $\hat{J}_x^4 + \hat{J}_y^4$ желательно заменить ее эквивалентным выражением, содержащим операторы повышения $\hat{J}_+$ и понижения $\hat{J}_-$. Это легко сделать, если учесть, что

$$x^4 - 6x^2 y^2 + y^4 = \frac{1}{2} [(x+iy)^4 + (x-iy)^4]. \quad (11-17)$$

Операторным эквивалентом правой части уравнения будет $\frac{1}{2}(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4)$. При замене члена $6x^2 y^2$ его операторным эквивалентом правая часть уравнения (11-11) принимает вид

$$\begin{aligned} & \frac{\beta_c}{20} [35\hat{J}_z^4 - 30J(J+1)\hat{J}_z^2 + 25\hat{J}_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2] + \\ & + \frac{\beta_c}{8} (\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4). \end{aligned} \quad (11-18)$$

Для члена, связанного с тетрагональным искажением в уравнении (11-10), после соответствующих преобразований получаем

$$A_t (3z^2 - r^2) \rightsquigarrow \alpha_t [3\hat{J}_z^2 - J(J+1)]. \quad (11-19)$$

Второй член уравнения (11-10) трансформируется в выражение, аналогичное члену в уравнении (11-18). Эти члены объединяются в октаэдрическую константу β_c .

Уравнения (11-18) и (11-19) пригодны для случая слабого кристаллического поля (случай 1). Для ионов в средних кристаллических полях (случай 2) вместо выражений (11-18) и (11-19) используются уравнения

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{окт}} = \frac{\beta_c}{20} [35\hat{L}_z^4 - 30L(L+1)\hat{L}_z^2 + 25\hat{L}_z^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2] + \frac{\beta_c}{8} [\hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4], \quad (11-20)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{тетраг}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{окт}} + \alpha_t [3\hat{L}_z^2 - L(L+1)]. \quad (11-21)$$

В кристаллическом поле с тетраэдрической симметрией выражение для гамильтониана аналогично уравнению (11-20), за исключением величины и знака β_c . В этом операторе β_c имеет противоположный знак.

11-5. Расщепление кристаллическим полем уровней ионов в P -, D - и F -состояниях

В качестве первого примера рассмотрим ион в P -состоянии ($L=1$), помещенный в октаэдрическое кристаллическое поле. Быстрее всего энергетические уровни иона можно определить с помощью матриц углового момента, приведенных в разд. Б-8.

Члены уравнения (11-20), содержащие $\hat{L}_\pm^4$, не дают вклад в $\hat{\mathcal{H}}_{\text{окт}}$, так как матричные элементы для $L=1$ равны нулю (это утверждение читатель может проверить, перемножив матрицы $\mathbf{L}_\pm$). Кроме того, для $L=1$ имеем $\mathbf{L}_z^4 = \mathbf{L}_z^2$, где

$$\mathbf{L}_z^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (11-22)$$

Заменяя в уравнении (11-20) $\mathbf{L}_z^2$ и $\mathbf{L}_z^4$, находим

$$\mathcal{H}_{\text{окт}} = \begin{matrix} & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \\ \begin{matrix} \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \end{matrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{matrix}. \quad (11-23)$$

Следовательно, у иона в P -состоянии октаэдрическое поле не снимает орбитального вырождения*.

Влияние тетрагонального искажения на энергетические уровни иона можно определить, добавив к выражению $\mathcal{H}_{\text{окт}}$ член $\alpha_t [3\hat{L}_z^2 - L(L+1)]$. Для этого случая матрица гамильтониана принимает вид

$$\mathcal{H}_{\text{тетраг}} = \begin{matrix} & \begin{matrix} |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \end{matrix} & \begin{bmatrix} \alpha_t & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_t & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_t \end{bmatrix} \end{matrix}. \quad (11-24)$$

Из уравнения (11-24) следует, что если $\alpha_t > 0$, то энергия состояний $|\pm 1\rangle$ увеличивается на α_t , а энергия состояния $|0\rangle$ понижается на $2\alpha_t$ (рис. 11-2). Эта ситуация соответствует такому

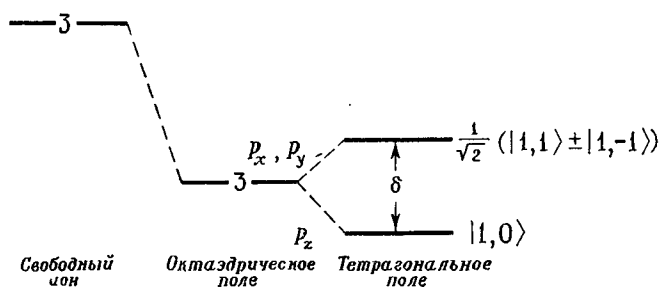


Рис. 11-2. Смещение энергетических уровней иона в P -состоянии в октаэдрическом кристаллическом поле с последующим расщеплением в тетрагональном поле.

Указаны действительные волновые функции p_x и p_y , соответствующие этим состояниям. Для расчетных целей целесообразнее использовать комплексные функции $|+1\rangle$ и $|-1\rangle$ приведенные в табл. 11-2.

искажению симметрии кристаллического поля, при котором октаэдр растягивается вдоль оси z (рис. 11-1). В случае иона в D -состоянии пятикратное орбитальное вырождение, характер-

* Для читателя, знакомого со свойствами сферических гармоник, этот результат очевиден, поскольку такие матричные элементы, как $\langle M_L | \hat{L}^4 | M_L \rangle$, равны нулю при $L \geq 2$. Однако полагая, что это свойство не для всех очевидно, мы привели это «доказательство», так как хотим применить уравнение (11-24) к случаю октаэдрической симметрии с тетрагональным искажением.

[Этот же результат весьма просто получается методами теории групп.—Прим. ред.]

ное для иона в газообразном состоянии, снимается кристаллическим полем октаэдрической или тетрагональной симметрии. Рассмотрим положительный ион в D -состоянии (например, Ti^{3+}) в октаэдрическом поле, которое создается шестью эквидистантными отрицательными точечными зарядами, расположенными вдоль осей x , y и z (рис. 11-1). На рис. 11-3 показана ориентация лепестков различных d -орбиталей по отношению к отрицательным зарядам. Электрон на одной из орбиталей, расположенных в верхнем ряду этого рисунка (d_{xy} , d_{yz} и d_{xz}), в значительной степени удален от отрицательных зарядов. Напротив, лепестки орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} направлены в сторону этих зарядов. Можно показать, что последние две орбитали вырождены, хотя это и не очевидно. Исходя из относительной ориентации орбиталей, следовало бы ожидать, что энергии орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} выше энергии первых трех орбиталей.

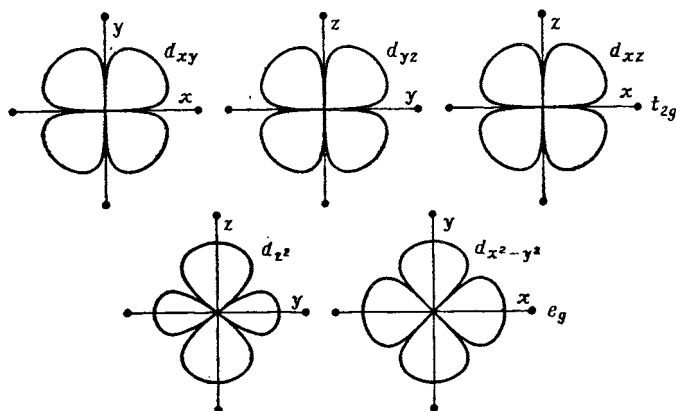


Рис. 11-3. Изображение $3d$ -орбиталей, показывающее расположение лепестков орбиталей относительно осей x , y и z .

Каждый из нижних индексов надо умножить на r^{-2} . Орбиталь, обычно обозначаемая d_{z^2} , более полно описывается выражением $(3z^2 - r^2)r^{-2}$. Орбитали, указанные на рисунке, являются графическими изображениями действительных волновых функций. Они получены в виде линейной комбинации мнимых волновых функций, которые являются собственными функциями $\hat{L}_z$ (табл. 11-2). Символы t_{2g} и e_g определены в тексте.

Матрицу гамильтониана для иона в D -состоянии в октаэдрическом поле можно получить тем же методом, что и для иона в P -состоянии. Для вычисления гамильтониана необходимы матрицы орбитального момента с $L=2$. Они могут быть рассчитаны с помощью соотношений (Б-51) — (Б-56) с последующим перемножением матриц. Например,

$$L_+ = \begin{matrix} & |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\ \begin{matrix} \langle 2| \\ \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \\ \langle -2| \end{matrix} & \begin{bmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{matrix}. \quad (11-25)$$

Подставив матрицы L_z^4 , L_z^2 , L_+^4 и L_-^4 в уравнение (11-20), получим

$$\mathcal{H}_{\text{окт}} = \begin{matrix} & |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\ \begin{matrix} \langle 2| \\ \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \\ \langle -2| \end{matrix} & \begin{bmatrix} \frac{1}{10}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 \\ \frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta \end{bmatrix} \end{matrix}, \quad (11-26)$$

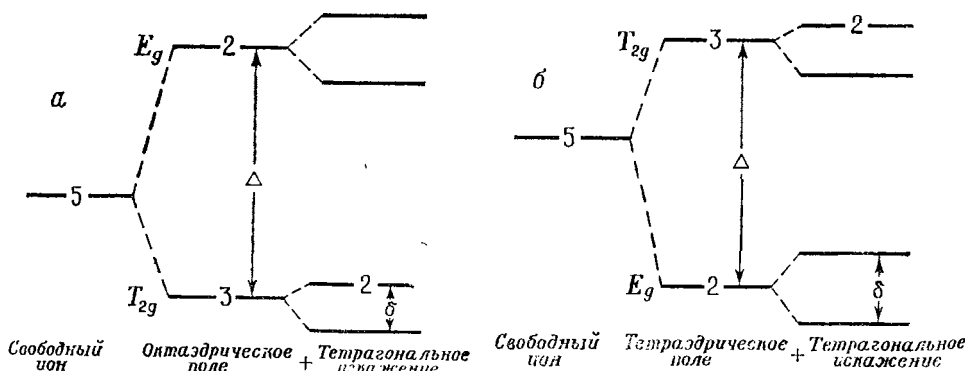


Рис. 11-4. Расщепление энергетического уровня D -состояния в кристаллическом поле для ионов $3d^1$ или $3d^6$.

a — октаэдрическое кристаллическое поле; b — тетраэдрическое кристаллическое поле. Для ионов $3d^1$ и $3d^6$ рис. a относится к тетраэдрическому случаю, а рис. b — к октаэдрическому.

где $\Delta = 6\beta_c^*$.

Из векового определителя, который получается вычитанием W из диагональных элементов, находим собственные значения энергии **:

$$W(T_{2g}) = -\frac{2}{5} \Delta \text{ (трижды вырожден)}, \quad (11-27a)$$

$$W(E_g) = +\frac{3}{5} \Delta \text{ (дважды вырожден)}. \quad (11-27b)$$

На рис. 11-4, а показано расщепление D -уровней ионов $3d^1$ и $3d^6$ в октаэдрическом кристаллическом поле. В ионах $3d^4$ и $3d^9$ недостает одного электрона для заполнения оболочки полностью или наполовину. Поэтому эти ионы можно рассматривать как системы с одной положительной дыркой, что равносильно изменению знака потенциала кристаллического поля. Следовательно, для ионов с конфигурацией $3d^4$ или $3d^9$ в октаэдрическом поле порядок уровней на рис. 11-4, а следует изменить на обратный.

Тетрагональное искажение, учитываемое членом $\alpha_t [3L_z^2 - L(L+1)]$, добавляемым к уравнению (11-20), приводит к дальнейшему снятию орбитального вырождения. Для этого случая матрица гамильтониана принимает вид

$$\mathcal{H}_{\text{тетраг}} = \begin{matrix} & | +2 \rangle & | +1 \rangle & | 0 \rangle & | -1 \rangle & | -2 \rangle \\ \begin{matrix} \langle +2 | \\ \langle +1 | \\ \langle 0 | \\ \langle -1 | \\ \langle -2 | \end{matrix} & \begin{bmatrix} \frac{1}{10} \Delta + 6\alpha_t & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \Delta \\ 0 & -\frac{2}{5} \Delta - 3\alpha_t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5} \Delta - 6\alpha_t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5} \Delta - 3\alpha_t & 0 \\ \frac{1}{2} \Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10} \Delta + 6\alpha_t \end{bmatrix} \end{matrix}. \quad (11-28)$$

Из соответствующего векового определителя находим следующие уровни энергии для иона в кристаллическом поле:

$$W_1 = +\frac{3}{5} \Delta + \frac{2}{3} \delta, \quad (11-29a)$$

* Иногда величину Δ для иона в D -состоянии записывают в виде $10 Dq$ [305а].

** В уравнениях (11-27) символы в скобках являются стандартными теоретико-групповыми обозначениями. a , e и t относятся к невырожденным, дважды вырожденным и трижды вырожденным орбиталям. Соответствующие состояния обозначаются A , E и T (в разд. 5-2 обсуждается различие между орбиталями и состояниями). Индексы g и u используются для обозначения соответственно четной и нечетной симметрии. Индексы 1 и 2 обозначают соответственно четную и нечетную симметрию по отношению к операции поворота на 90° вокруг x , y или z .

$$W_2 = +\frac{3}{5}\Delta - \frac{2}{3}\delta, \quad (11-29б)$$

$$W_3 = -\frac{2}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta, \quad (11-29в)$$

$$W_{4,5} = -\frac{2}{5}\Delta - \frac{\delta}{3} \text{ (дважды вырожден)}, \quad (11-29г)$$

где $\delta = 9\alpha_t$ — тетраэдрическое расщепление на рис. 11-4, а. Если α_t отрицательно, что соответствует сжатию вдоль оси z , то состояние с энергией W_3 будет самым низким. Следовательно, в этом случае орбитальное вырождение низшего состояния будет снято (рис. 11-4, а).

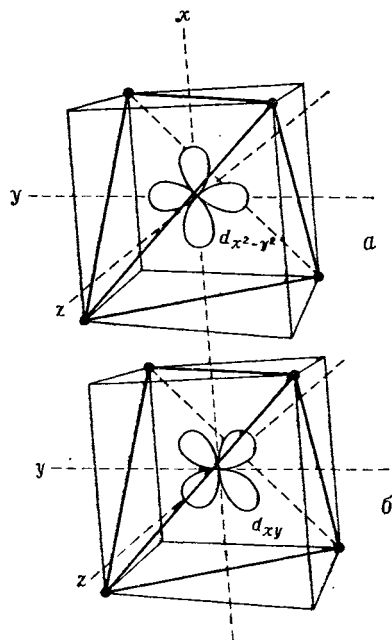


Рис. 11-5. а — Орбиталь $d_{x^2-y^2}$, вписанная в тетраэдр, расположенный внутри куба.

Как для орбитали $d_{x^2-y^2}$, так и для орбитали d_{xz} лепестки направлены к центрам ребер тетраэдра, т. е. находятся посередине между четырьмя ионами, расположенными в углах. Эти точки пересечения должны быть четырьмя вершинами вписанного октаэдра.

б — Орбиталь d_{xy} вписана аналогичным образом.

Лепестки этой орбитали направлены от осей октаэдра, но они расположены ближе к вершинам тетраэдра, чем d -орбиталь на рис. а [312].

Уместно сделать несколько замечаний относительно волновых функций, используемых для описания состояний ионов в кристаллическом поле. В качестве базисной системы функций обычно применяют собственные функции

оператора $\hat{L}_z$, т. е. $|L, M_L\rangle$. Эти комплексные функции (за исключением $M_L=0$) приведены в табл. 11-2. Однако состояния $|L, M_L\rangle$ не являются собственными функциями $\hat{\mathcal{H}}_{\text{окт}}$

и $\hat{\mathcal{H}}_{\text{тетраг}}$ из-за наличия в уравнениях (11-26) и (11-28) недиагональных элементов. С другой стороны, действительные формы волновых функций, приведенных в третьем столбце табл. 11-2, являются собственными функциями $\hat{\mathcal{H}}_{\text{окт}}$ и $\hat{\mathcal{H}}_{\text{тетраг}}$.

Рассмотрим влияние тетраэдрического поля на те же самые ионы. Тетраэдр можно вписать в куб, проведя через несоседние вершины куба диагонали, которые лежат в плоскости граней куба (рис. 11-5). Теперь отрицательные заряды расположены

в каждой из вершин тетраэдра, а пять d -орбиталей вписаны в исходный куб. В ионах $3d^1$ и $3d^6$ более низкий уровень энергии занимают орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , в то время как в ионах $3d^4$ и $3d^9$ более низкой энергией обладают орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} . Таким образом, для иона $3d^n$ в тетраэдрическом кристаллическом поле наблюдается инверсия последовательности уровней по сравнению с полем октаэдрической симметрии.

В тетраэдрическом поле меняется знак β_c , а следовательно, и Δ . Поэтому энергетические уровни для ионов $3d^1$ и $3d^6$ будут аналогичны приведенным на рис. 11-4, б. Для ионов $3d^4$ и $3d^9$ порядок уровней меняется на обратный.

Перейдем к рассмотрению F -состояния ионов в поле октаэдрической симметрии. Для таких ионов матрица гамильтониана вычисляется по методу, использованному при получении уравнения (11-28):

$$\mathcal{H}_{\text{окт}} = \begin{array}{c} \langle 3 | \\ \langle 2 | \\ \langle 1 | \\ \langle 0 | \\ \langle -1 | \\ \langle -2 | \\ \langle -3 | \end{array} \begin{array}{c} | 3 \rangle \quad | 2 \rangle \quad | 1 \rangle \quad | 0 \rangle \quad | -1 \rangle \quad | -2 \rangle \quad | -3 \rangle \\ \left[\begin{array}{ccccccc} \frac{3}{10} \Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{15}}{10} \Delta & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{7}{10} \Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{\Delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{10} \Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{15}}{10} \Delta \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{5} \Delta & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{15}}{10} \Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10} \Delta & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\Delta}{2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{10} \Delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{15}}{10} \Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{10} \Delta \end{array} \right] \end{array} \quad (11-30a)$$

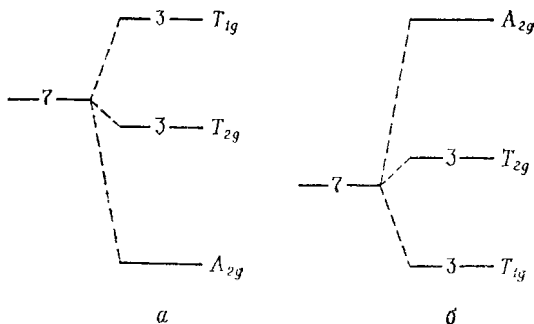


Рис. 11-6. Расщепление энергетических уровней иона в F -состоянии в кристаллическом поле.

α — ионы $3d^1$ или $3d^6$ в октаэдрическом поле; β — ионы $3d^2$ или $3d^7$ в октаэдрическом поле. В тетраэдрическом поле расщепление уровней ионов $3d^3$ или $3d^8$ получается инверсией рис. α , а в случае ионов $3d^2$ или $3d^7$ — инверсией рис. β .

где $\Delta = 30\beta_e$. Вековой определитель, соответствующий этой матрице, можно преобразовать к виду с диагональными блоками (см. стр. 297).

Очевидно, элементы трех субопределителей второго порядка в уравнении (11-30б) связаны оператором $\hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4$. Решение

векового уравнения дает следующие собственные значения энергии:

$$W(T_{1g}) = \frac{3}{5} \Delta \text{ (трижды вырожден)}, \quad (11-31a)$$

$$W(T_{2g}) = -\frac{1}{5} \Delta \text{ (трижды вырожден)}, \quad (11-31б)$$

$$W(A_{2g}) = -\frac{6}{5} \Delta \text{ (не вырожден)}. \quad (11-31в)$$

Для ионов $3d^2$ и $3d^7$ в октаэдрическом поле самый низкий уровень занимают состояния T_{1g} , а для ионов $3d^3$ и $3d^8$ минимальной энергией обладает состояние A_{2g} (рис. 11-6, а, б). Хорошими примерами для последнего случая могут служить ионы Cr^{3+} и Ni^{2+} . Как и для иона в D -состоянии в тетраэдрическом поле, последовательность уровней обращается.

У иона в S -состоянии (например, Mn^{2+}) нет орбитального вырождения. Однако кристаллическое поле может вызвать некоторое снятие спинового вырождения (разд. 11-8).

В табл. 11-4 собрано значительное количество данных по орбитальному и спиновому вырождению в кристаллических электрических полях различной симметрии. Числа, характеризующие степень вырождения состояния с самой низкой энергией, даны жирным шрифтом. Степень орбитального вырождения этого состояния уменьшается в тригональных, тетрагональных и ромбических кристаллических полях.

11-6. Спин-орбитальное взаимодействие и спин-гамильтониан

Собственный спиновый момент свободного электрона связан с g -фактором 2,00232. В атоме или молекуле электрон может обладать также орбитальным моментом. Соответствующий орбитальный магнитный момент векторно складывается со спиновым магнитным моментом. Для определения зеемановского расщепления, соответствующего каждому из уровней энергии свободного атома в магнитном поле, используется g -фактор, находимый по формуле Ланде (11-2). Поскольку у большинства мо-

$ 3\rangle$	$\frac{3\sqrt{15}\Delta}{10} W - \frac{10}{\Delta}$	$\frac{10}{\sqrt{15}\Delta}$	$\frac{10}{\Delta} W - \frac{10}{\Delta}$	$\frac{10}{3\Delta} W - \frac{10}{\Delta}$	$\langle 3 $
$ 2\rangle$	$\frac{7\Delta}{10} W - \frac{10}{\Delta}$	$\frac{2}{\Delta}$	$\frac{2}{\Delta} W - \frac{10}{7\Delta}$	$\frac{2}{\Delta} W - \frac{10}{7\Delta}$	$\langle 2 $
$ 1\rangle$				$\frac{3\Delta}{5} W - \frac{5}{\Delta}$	$\langle 1 $
$ 0\rangle$					$\langle 0 $
$ -1\rangle$					$\langle -1 $
$ -2\rangle$					$\langle -2 $
$ -3\rangle$					$\langle -3 $

$=0.$

(11-306)

Таблица 11-4

Основные состояния, квантовые числа и вырождение ионов группы железа в различных полях [313]

Конфигурация	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 ${}^2D$
Пример	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 ¹⁺ Co ²⁺ Ni ³⁺	Co ¹⁺ Ni ²⁺	Ni ¹⁺ Cu ²⁺
<i>S</i>	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2
<i>L</i>	2	3	3	2	0	2	3	3	2
<i>J</i> (свободный ион)	3/2	2	3/2	0	5/2	4	9/2	4	5/2
λ , см ⁻¹	154 (Ti ³⁺)	104 (V ³⁺)	56 (V ²⁺)	58 (Cr ²⁺)		-103	-178	-325	-829
(Свободный ион) ^{б)}	248 (V ⁴⁺)		91 (Cr ³⁺)	88 (Mn ³⁺)		(Fe ²⁺)	(Co ²⁺)	(Ni ²⁺)	(Cu ²⁺)

Орбитальное вырождение в полях различной симметрии ^{а)}

Свободный ион	5	7	7	5	1	5	7	7	5
Октаэдрическое ^{в)}	2, 3	1, 2, 3	1, 2, 3	2, 3	1	2, 3	1, 2, 3	1 ^{г)} , 2, 3	2, 3
Тригональное	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
Тетрагональное	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
Ромбическое	5, 1	7, 1	7, 1	5, 1	1	5, 1	7, 1	7, 1	5, 1

Спиновое вырождение отдельного орбитального уровня в полях различной симметрии

Свободный ион	2	3	4	5	6	5	4	3	2
Октаэдрическое	2	3	4	2, 3	2, 4	2, 3	4	3	2
Тригональное	2	1, 2	2, 2	1, 2, 2	3, 2	1, 2, 2	2, 2	1, 2	2
Тетрагональное	2	1, 2	2, 2	3, 1, 2	3, 2	3, 1, 2	2, 2	1, 2	2
Ромбическое	2	3, 1	2, 2	5, 1	3, 2	5, 1	2, 2	3, 1, 3, 1	2

^{а)} $a \cdot b$ означает, что существует a наборов состояний с b -кратным вырождением.^{б)} Некоторые авторы вместо λ используют параметр спин-орбитального взаимодействия Гриффита ζ . Для одного d -электрона $\lambda = \zeta$. Однако для большего числа d -электронов $\lambda = \pm \zeta/2S$. Знак плюс берется для ионов с менее чем наполовину заполненной оболочкой, а знак минус — для ионов с более чем наполовину заполненной оболочкой [314].^{в)} Тетраэдрические поля обращают порядок этих состояний.^{г)} Жирные числа относятся к более низкому или самому низкому состоянию.

лекул в основном состоянии (включая радикалы) орбитальный момент равен нулю, можно было бы надеяться, что в этих случаях g -фактор рассматриваемых систем в точности равен g -фактору свободного электрона. Однако взаимодействие «чисто спинового» (по предположению) основного состояния с некоторыми возбужденными состояниями дает в качестве примеси небольшой вклад орбитального момента в основное состояние. Это взаимодействие обратно пропорционально разности энергий основного и возбужденного состояний. Одним из результатов такого взаимодействия является изменение *эффективного g -фактора*.

В любом атоме орбитальный момент взаимодействует со спиновым. Выражение для спин-орбитального взаимодействия можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{co}} = \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \lambda (\hat{L}_x \hat{S}_x + \hat{L}_y \hat{S}_y + \hat{L}_z \hat{S}_z). \quad (11-32)$$

С учетом спин-орбитального взаимодействия гамильтониан системы в магнитном поле равен *

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{mag}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{co}} = \beta \mathbf{H} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}}) + \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}. \quad (11-33)$$

Предположим, что основное состояние, которое может быть записано в виде $|G, M_S\rangle$, орбитально невырождено. В первом приближении энергия состояния выражается диагональным матричным элементом

$$W_G^{(1)} = \langle G, M_S | g_e \beta H_z \hat{S}_z | G, M_S \rangle + \langle G, M_S | (\beta H_z + \lambda \hat{S}_z) \hat{L}_z | G, M_S \rangle. \quad (11-34)$$

Первый член этого уравнения соответствует только зеемановской энергии электронного спина в магнитном поле, а второй член может быть представлен в виде

$$\langle M_S | \beta H_z + \lambda \hat{S}_z | M_S \rangle \langle G | \hat{L}_z | G \rangle.$$

В разд. 11-2 было показано, что орбитальный момент невырожденного состояния равен нулю. Следовательно, $\langle G | \hat{L}_z | G \rangle = 0$. Поправка второго порядка для каждого элемента матрицы га-

* Использование членов $\beta \mathbf{H} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}})$ и $\lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ для перехода от изотропного фактора g_e к симметричному g -тензору неявно требует, чтобы неспаренные электроны находились в поле центральной симметрии. Если это условие не выполняется, то g -тензор может быть асимметричным [130].

мильтониана дается уравнением (разд. А-7)

$$(\mathcal{H})_{M_S, M'_S} = \frac{-\sum'_n |\langle G, M_S | (\beta \mathbf{H} + \lambda \hat{\mathbf{S}}) \cdot \hat{\mathbf{L}} + g_e \beta \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}} | n, M'_S \rangle|^2}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}}. \quad (11-35)$$

Штрих у знака суммы указывает, что суммирование производится по всем состояниям, за исключением основного. Матричные элементы $g_e \beta \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ стремятся к нулю, так как $\langle G | n \rangle = 0$. Поэтому $(\mathcal{H})_{M_S, M'_S}$ можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} & (\mathcal{H})_{M_S, M'_S} = \\ & = - \sum'_n \frac{[\langle M_S | (\beta \mathbf{H} + \lambda \hat{\mathbf{S}}) | M'_S \rangle \langle G | \hat{\mathbf{L}} | n \rangle] [\langle n | \hat{\mathbf{L}} | G \rangle \langle M'_S | (\beta \mathbf{H} + \lambda \hat{\mathbf{S}}) | M_S \rangle]}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}}. \end{aligned} \quad (11-36)$$

Из уравнения (11-36) удобно выделить сомножитель

$$- \sum'_n \frac{\langle G | \hat{\mathbf{L}} | n \rangle \langle n | \hat{\mathbf{L}} | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}} = \begin{bmatrix} \Lambda_{xx} & \Lambda_{xy} & \Lambda_{xz} \\ \Lambda_{xy} & \Lambda_{yy} & \Lambda_{yz} \\ \Lambda_{xz} & \Lambda_{yz} & \Lambda_{zz} \end{bmatrix} = \Lambda. \quad (11-37a)$$

Произведение двух векторных матричных элементов называется «внешним произведением» и дает тензор второго ранга Λ (разд. А-4). В этом тензоре элемент ij определяется как

$$\Lambda_{ij} = - \sum'_n \frac{\langle G | \hat{L}_i | n \rangle \langle n | \hat{L}_j | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}}, \quad (11-37b)$$

где $\hat{L}_i$ и $\hat{L}_j$ — операторы орбитального момента, соответствующие направлениям x , y и z . Подстановка уравнения (11-37a) в уравнение (11-36) дает

$$\begin{aligned} (\mathcal{H})_{M_S, M'_S} = & \langle M_S | \beta^2 \mathbf{H} \cdot \Lambda \cdot \mathbf{H} + 2\lambda \beta \mathbf{H} \cdot \Lambda \cdot \hat{\mathbf{S}} + \\ & + \lambda^2 \hat{\mathbf{S}} \cdot \Lambda \cdot \hat{\mathbf{S}} | M'_S \rangle. \end{aligned} \quad (11-38)$$

В уравнении (11-38) первый член соответствует постоянному вкладу в парамагнетизм системы, который не зависит от темпе-

ратуры. В дальнейшем мы не будем его рассматривать. Второй и третий члены матричного элемента (11-38) образуют гамильтониан, который действует только на спиновые переменные.

В комбинации с оператором $g_e \beta \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ из уравнения (11-33) уравнение (11-38) дает так называемый «спин-гамильтониан» $\hat{\mathcal{H}}_S$.

Оператор $\hat{\mathcal{H}}_S$ можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_S = \beta \mathbf{H} \cdot (g_e \mathbf{I} + 2\lambda \mathbf{A}) \cdot \hat{\mathbf{S}} + \lambda^2 \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (11-39a)$$

$$= \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \quad (11-39b)$$

где

$$\mathbf{g} = g_e \mathbf{I} + 2\lambda \mathbf{A}, \quad (11-39b)$$

$$\mathbf{D} = \lambda^2 \mathbf{A}, \quad (11-39g)$$

а $\mathbf{I}$ — единичный тензор. В уравнении (11-39a) $\hat{\mathbf{S}}$ является оператором, который соответствует кажущемуся или *эффективному* спину основного состояния. Как будет показано в разд. 12-1, это не обязательно должно соответствовать фактическому спину системы.

Если угловой момент системы обусловлен только спином, то $\mathbf{g}$ -тензор должен быть изотропным и равным 2,00232. Любая анизотропия или отклонение от этой величины связаны с тензором $\mathbf{A}$, который включает только вклады орбитального момента от возбужденных состояний [уравнение (11-37)].

Из уравнения (11-39b) следует, что можно непосредственно определить $\mathbf{g}$ -тензор при условии, что тензор $\mathbf{A}$ известен. В качестве простого примера рассмотрим P -состояние иона в таком тетрагональном кристаллическом поле, что низшим будет состояние $|1, 0\rangle$ (рис. 11-2). Для вырожденных верхних состояний можно воспользоваться функциями $|L, M_L\rangle$ в комплексной форме (табл. 11-2), например функциями $|1, 1\rangle$ и $|1, -1\rangle$. Поскольку в каждом случае $L=1$, достаточно представить три уровня в виде $|0\rangle$, $|1\rangle$ и $|-1\rangle$.

Поскольку мы рассматриваем кристаллическое поле тетрагональной симметрии, главной осью является тетрагональная ось Z . Две другие оси (X и Y) эквивалентны и перпендикулярны Z . В этой системе, связанной с главной осью, единственными ненулевыми элементами тензора $\mathbf{A}$ будут диагональные элементы. Из уравнения (11-37b) следует, что матричные элементы

$\langle 0 | \hat{L}_z | M_L \rangle$ и $\langle M_L | \hat{L}_z | 0 \rangle$ равны нулю, так как $\hat{L}_z$ связывает только состояния с одинаковыми значениями M_L . Следовательно,

$$A_{zz} = 0 \quad \text{и} \quad g_{zz} = g_{\parallel} = g_e. \quad (11-40a)$$

Воспользовавшись уравнениями (Б-51) и (Б-52), можно определить значение $g_{\perp}$ исходя из Λ_{xx} или Λ_{yy} :

$$\begin{aligned}\Lambda_{xx} &= - \frac{[\langle 0 | \hat{L}_x | 1 \rangle \langle 1 | \hat{L}_x | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{L}_x | -1 \rangle \langle -1 | \hat{L}_x | 0 \rangle]}{\delta} = \\ &= - \frac{\langle 0 | \frac{1}{2} \hat{L}_- | 1 \rangle \langle 1 | \frac{1}{2} \hat{L}_+ | 0 \rangle + \langle 0 | \frac{1}{2} \hat{L}_+ | -1 \rangle \langle -1 | \frac{1}{2} \hat{L}_- | 0 \rangle}{\delta} = \\ &= - \frac{1}{\delta} .\end{aligned}\quad (11-406)$$

Таким образом, из уравнения (11-39в) следует, что

$$g_{xx} = g_e - \frac{2\lambda}{\delta} = g_{\perp} .\quad (11-41)$$

Точечный дефект типа V_1 в MgO (ион O^- рядом с катионной вакансией) может служить прекрасным примером P -состояния иона в тетрагональном кристаллическом поле. Этот центр был рассмотрен в разд. 7-1. Теперь можно интерпретировать g -факторы. Согласно уравнению (11-40а), значение $g_{\parallel}$ должно быть очень близким к значению g -фактора свободного электрона. В действительности $g_{\parallel}$ (набл.) = 2,00327. Поскольку для положительной дырки на кислороде величина λ отрицательна, согласно уравнению (11-41) $g_{\perp} > g_e$. Этот вывод находится в полном согласии с экспериментом [123, 315], так как $g_{\perp}$ (набл.) = 2,03859.

Эта процедура вычисления g -тензора для ионов с орбитально невырожденными основными состояниями чрезвычайно проста. Она наглядно показывает причины отклонения значения g от g_e .

Значение g можно вычислить также и другими, гораздо более трудоемкими методами.

1. Определяют волновую функцию обоих спиновых основных состояний с учетом примеси орбитального момента от возбужденных состояний. Обозначают возмущенные состояния $|\alpha'\rangle$ и $|\beta'\rangle$. Тогда

$$\begin{aligned}|\alpha'\rangle &= \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle + \sum'_{M_L} \sum'_{M_S} |M_L, M_S\rangle \times \\ &\times \frac{\left\langle M_L, M_S \right| \lambda \left[\frac{1}{2} (\hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+) + \hat{L}_z \hat{S}_z \right] \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle}{W\left(G, \frac{1}{2}\right) - W(M_L, M_S)} .\end{aligned}\quad (11-42)$$

Вычислив матричные элементы, можно определить коэффициенты c_1 в выражениях

$$|\alpha'\rangle = \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle + c_1 |M_L, M_S\rangle + c_2 |M'_L, M'_S\rangle + \dots \quad (11-43a)$$

и

$$|\beta'\rangle = \left| G, -\frac{1}{2} \right\rangle + c_1 |M_L, M_S\rangle + c_2 |M'_L, M'_S\rangle + \dots \quad (11-43b)$$

2. К функциям $|\alpha'\rangle$ и $|\beta'\rangle$ применяют гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}_{\text{mag}}$ [уравнение (11-33)], который можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{mag}} = & \beta \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{H} + g_e \beta \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{H} = \beta H_z (\hat{L}_z + g_e \hat{S}_z) + \\ & + \frac{1}{2} \beta H_x [(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) + g_e (\hat{S}_+ + \hat{S}_-)] + \\ & + \frac{1}{2i} \beta H_y [(\hat{L}_+ - \hat{L}_-) + g_e (\hat{S}_+ - \hat{S}_-)]. \end{aligned} \quad (11-44)$$

3. Затем для каждого направления главной оси строится матрица гамильтониана размером 2×2 , включающая функции $|\alpha'\rangle$ и $|\beta'\rangle$. Решение векового определителя дает значения энергий.

4. Эти энергии могут быть представлены в виде $W = g_i \beta H_i M_S$, где g_i — эффективный g -фактор в направлении компоненты поля H_i . Этот метод применяется в задаче 11-4.

Второй член уравнения (11-39б) действителен только в системах с $S \geq 1$. Следует отметить, что этот член в спин-гамильтониане аналогичен выражению, полученному для гамильтониана спин-спинового взаимодействия (10-136). Экспериментально невозможно определить, какой вклад в величину $\mathbf{D}$ дает спин-спиновое взаимодействие и какой вклад связан с анизотропной частью спин-орбитального взаимодействия.

Член $\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ можно представить в одной из альтернативных форм:

$$\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}} = D_{xx} \hat{S}_x^2 + D_{yy} \hat{S}_y^2 + D_{zz} \hat{S}_z^2 \quad (11-45)$$

$$\begin{aligned} = & D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \\ & + \frac{1}{3} (D_{xx} + D_{yy} + D_{zz}) S(S+1), \end{aligned} \quad (11-46a)$$

где

$$D = D_{zz} - \frac{D_{xx} + D_{yy}}{2} \quad (11-46b)$$

и

$$E = \frac{D_{xx} - D_{yy}}{2}. \quad (11-46b)$$

Последний член в уравнении (11-46а) представляет собой постоянную величину и одинаково смещает каждую компоненту основного состояния. Коэффициент при последнем члене в уравнении (11-46а) пропорционален следу D . Этот член обычно не включают в спин-гамильтониан. Для чистого спин-спинового взаимодействия он должен быть равным нулю.

Спин-гамильтониан (11-39) является не полным для ионов, у которых ядерный спин не равен нулю. Взаимодействие ядерного спина с электронным (сверхтонкое взаимодействие) и ядерного спина с магнитным полем (зеemanовское взаимодействие)

можно учесть с помощью дополнительного члена $\hbar \hat{S} \cdot A \cdot \hat{I}$ — $g_N \beta_N \mathbf{H} \cdot \hat{I}$. Сверхтонкое взаимодействие было уже рассмотрено в разд. 7-6. С учетом этих взаимодействий спин-гамильтониан примет вид *

$$\hat{\mathcal{H}}_S = \beta_N \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot D \cdot \hat{S} + \hbar \hat{S} \cdot A \cdot \hat{I} - g_N \beta_N \mathbf{H} \cdot \hat{I}. \quad (11-47)$$

Теперь в матрице гамильтониана появятся недиагональные члены, так как функции $|M_S, M_I\rangle$ не являются собственными функциями этого оператора. В этом случае матрицу гамильтониана нельзя факторизовать.

Усложнение, связанное с изменением осей квантования, кратко рассмотрено в разд. 7-8. Для систем с аксиальной симметрией и слабым СТВ матрицу гамильтониана можно диагонализировать поворотом системы координат (разд. А-5д). Для электронов осью квантования служит направление μ_e , а для ядер — направление μ_N . При вычислении уровней энергии в приближении, которое требуется для рассмотрения спектров ионов переходных металлов, необходимо применять теорию возмущений второго порядка. Энергия сверхтонких переходов, связанных со СТВ в отсутствие расщепления в нулевом поле, дается следующим уравнением [316]:

$$\begin{aligned} \Delta W = & g_{\text{эфф}} \beta H + K M_I + \frac{\hbar^2 A_{\perp}^2}{4 g_{\text{эфф}} \beta H} \left[\frac{\hbar^2 A_{\parallel}^2 + K^2}{K^2} \right] [I(I+1) - M_I^2] + \\ & + \frac{\hbar^2 A_{\perp}^2}{2 g_{\text{эфф}} \beta H} \left(\frac{\hbar A_{\parallel}}{K} \right) (2M_S - 1) M_I + \\ & + \frac{\hbar^4}{2 g_{\text{эфф}} \beta H} \left[\frac{A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2}{K} \right]^2 \left(\frac{g_{\parallel} g_{\perp}}{g_{\text{эфф}}^2} \right)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta M_I^2. \end{aligned} \quad (11-48)$$

* Уравнение (11-47) справедливо только для ионов с орбитально невырожденным основным состоянием [316]. Объяснение деталей вычисления энергии СТВ дано в монографии [305а].

В этом уравнении

$$K^2 = \frac{\hbar^2 A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2}{g_{\text{эфф}}^2} \cos^2 \theta + \frac{\hbar^2 A_{\perp}^2 g_{\perp}^2}{g_{\text{эфф}}^2} \sin^2 \theta, \quad (11-49)$$

где θ — угол между осью симметрии и направлением $\mathbf{H}$; $g_{\text{эфф}}$ определяется уравнением (7-3). В уравнениях (11-48) и (11-49) A измеряется в герцах. Однако обычно СТВ выражается в обратных сантиметрах, т. е. для ионов переходных металлов вместо A используется A/c .

Спин-гамильтониан (11-396) (в который при необходимости включается член, связанный со СТВ) применим к системам с $S = 1$. Если $S = 3/2$ (как у ионов $3d^7$), то в гамильтониан следует добавить член $\hat{\mathbf{S}}^3 \cdot \mathbf{H}$. Для учета СТВ может понадобиться также член $\hat{\mathbf{S}}^3 \cdot \hat{\mathbf{I}}$. В случае октаэдрической или тетраэдрической симметрии эти дополнительные члены имеют вид

$$u\beta \left[\hat{I}_x \hat{S}_x^3 + \hat{I}_y \hat{S}_y^3 + \hat{I}_z \hat{S}_z^3 - \frac{1}{5} \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}} (3S^2 - 1) \right] + \\ + U \left[\hat{I}_x \hat{S}_x^3 + \hat{I}_y \hat{S}_y^3 + \hat{I}_z \hat{S}_z^3 - \frac{1}{5} \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}} (3S^2 - 1) \right]. \quad (11-50)$$

В свою очередь, если такого типа члены необходимы для описания экспериментальных данных, то отсюда следует, что $S = 3/2$.

Для $S \geq 2$ в гамильтониан включают дополнительный член $\hat{\mathbf{S}}^4$. В разд. 11-8 это будет продемонстрировано на примере ионов $3d^5$.

11-7. Ионы с орбитально невырожденными основными D - и F -состояниями

Оставшаяся часть этой главы посвящена рассмотрению отдельных ионов в кристаллических полях такой симметрии, которая приводит к возникновению орбитально невырожденных основных состояний. В табл. 11-5 суммированы данные по рассмотренным в этом разделе ионам в D - и F -состояниях.

Обозначения «низкоспиновый» (н.с.) и «высокоспиновый» (в.с.) относятся к распределениям электронов по орбиталям, приводящим соответственно к минимальному и максимальному значениям суммарного спина. В октаэдрическом кристаллическом поле пять $3d$ -орбиталей расщепляются на трехкратно вырожденные t_{2g} - и двукратно вырожденные e_g -орбитали. Энергия t_{2g} -орбиталей меньше энергии e_g -орбиталей. Например, у ионов $3d^5$ могут возникнуть две ситуации в зависимости от величины расщепления уровней в кристаллическом поле. В случае высокоспиновых комплексов выполняется правило Гунда, т. е. самой

Таблица 11-5

Ионы с орбитально невырожденными основными состояниями

Раздел	Ион	Симметрия кристаллического поля	Обозначение
11-7а	Ионы в <i>D</i> -состоянии		
	$3d^1$	Тетраэдрическая + тетрагональное искажение	$3d^1$ (тетраэд. + тетраг.)
	$3d^7$ (низкоспиновое состояние)	Октаэдрическая + тетрагональное искажение	$3d^7$ (н. с.) (окт. + тетраг.)
	$3d^9$	Октаэдрическая + тетрагональное искажение	$3d^9$ (окт. + тетраг.)
11-7б	Ионы в <i>F</i> -состоянии		
	$3d^8$	Октаэдрическая	$3d^8$ (окт.)
	$3d^2$	Тетраэдрическая	$3d^2$ (тетраэд.)
	$3d^8$	Октаэдрическая + тетрагональное искажение	$3d^8$ (окт. + тетраг.)
	$3d^2$	Тетраэдрическая + тетрагональное искажение	$3d^2$ (тетраэд. + тетраг.)
	$3d^3$	Октаэдрическая	$3d^3$ (окт.)
	$3d^7$ (высокоспиновое состояние)	Тетраэдрическая	$3d^7$ (в. с.) (тетраэд.)
11-8	Ионы в <i>S</i> -состоянии		
	$3d^5$	Октаэдрическая	$3d^5$ (окт.)

низкой энергией обладает состояние с максимальной мультиплетностью. Если расщепление уровней энергии иона в кристаллическом поле настолько велико, что электроны занимают только низкорасположенную группу уровней, то ион находится в низкоспиновом состоянии. Рис. 11-7 иллюстрирует оба случая. Низко- и высокоспиновые состояния найдены также для ионов с конфигурациями $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$ и $3d^7$.

По ряду причин важно точно знать, как изменяется энергия каждого состояния свободного иона в зависимости от величины кристаллического поля. Как правило, для каждого состояния зависимость энергии от силы кристаллического поля различная, причем обычно она носит нелинейный характер. До сих пор мы полностью пренебрегали возбужденными состояниями свободного иона. В кристаллическом поле некоторые возбужденные

состояния часто расположены достаточно близко к основному состоянию, чтобы оказывать значительное влияние как на g -факторы, так и на параметры расщепления в нулевом магнитном поле D и E . Кроме того, в ряде случаев для некоторых конфигураций d^n (d^4 , d^5 , d^6 , d^7) увеличение напряженности кристаллического поля ведет к понижению уровня энергии по крайней мере одного из возбужденных состояний в гораздо большей степени, чем энергии исходного основного состояния (рис. 11-8, a). Следовательно, при напряженности кристаллического поля выше

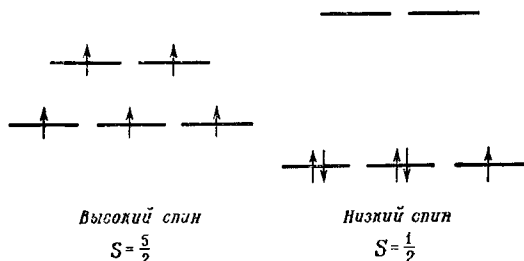


Рис. 11-7. Конфигурация иона $3d^5$ в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях.

некоторого критического значения возникнет новое основное состояние. Для некоторых состояний иона d^4 это схематически изображено на рис. 11-8, a .

Обычно наибольший интерес представляет разница в энергиях между возбужденным и основным состояниями. Поэтому удобнее перестроить схему, представив энергию основного состояния в виде горизонтальной прямой. В этом случае энергия состояния ${}^5E$ за точкой пересечения начинает расти и оказывается выше энергии основного состояния ${}^3T_1$ (рис. 11-8, b). Левая область этой схемы соответствует высокоспиновым состояниям, а правая — низкоспиновым.

Рис. 11-8, b взят из серии диаграмм, изображающих зависимость энергии от силы кристаллического поля, деленной на стандартную энергию в зависимости от конкретной природы данной системы ион—матрица. Химикам-неорганикам хорошо известны эти диаграммы Танабе—Сугано [317]. Зависимость W/B от Dq/B^* , построенная для конкретной конфигурации d^n , применима ко всем ионам этого типа **. В дальнейшем при рассмот-

* См. примечание, касающееся определения Dq , на стр. 292.

** Здесь сделаны определенные предположения о том, что некоторые соотношения для параметров свободного иона применимы и для иона в кристаллическом поле октаэдрической симметрии. Более подробно это изложено в работе [312]. В приведенных здесь диаграммах Танабе—Сугано возбужденные состояния, соответствующие другим электронным распределениям, не показаны.

рении каждой конфигурации d^n будет приводиться соответствующая диаграмма Танабе—Сугано.

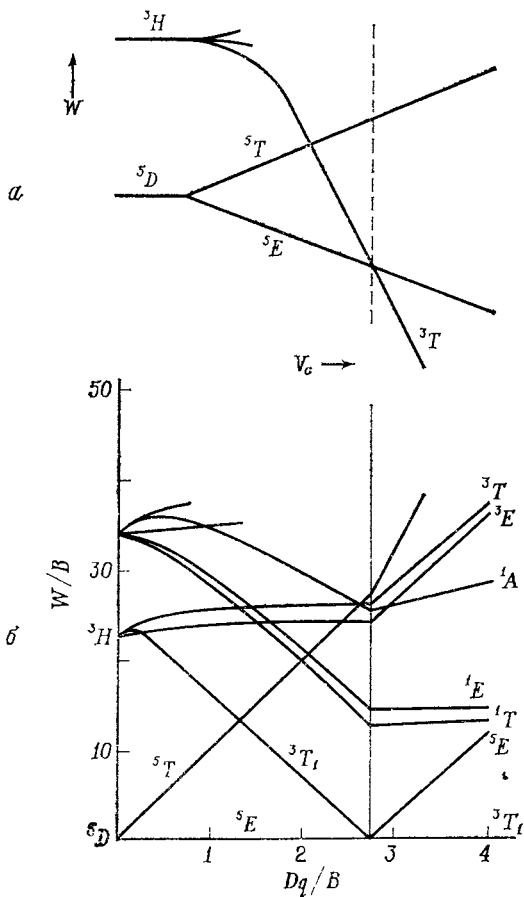


Рис. 11-8. *а* — Зависимость расщепления состояний иона $3d^4$ от силы октаэдрического кристаллического поля.

Пунктирная линия разделяет области среднего и сильного полей.

б — Диаграмма расщепления состояний иона $3d^4$ (рис. *а*), построенная в предположении о постоянной энергии основного состояния.

Число уровней, которое монотонно растет с увеличением силы октаэдрического кристаллического поля, не приведено. Это графическое изображение введено Танабе и Сугано. Оно применимо ко всем ионам $3d^4$, поскольку как W , так и Dq определяются в единицах, характерных для энергии данного иона. Отметим, что $Dq = \Delta/10$ [317].

В качестве примера рассмотрим конфигурацию d^8 . Для ионов Ni^{2+} или Cu^{3+} можно использовать одну и ту же диаграмму Танабе—Сугано (каждый из этих ионов исследован в матрице

Al_2O_3). Величина Dq/B для отдельного иона в кристалле, например Cu^{3+} , определяется положением полосы оптического поглощения, соответствующей самой низкой энергии перехода. Зная

$$B = 1030 \text{ см}^{-1}$$

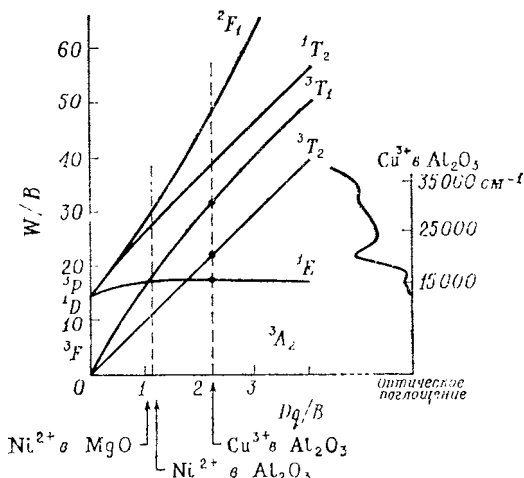


Рис. 11-9. Диаграмма Танабе—Сугано для иона $3d^8$ в октаэдрическом поле [318].

Справа по вертикали приведен спектр поглощения Cu^{3+} в Al_2O_3 . Положение первых трех полос поглощения позволяет определить значение силы кристаллического поля для этой системы.

величину Dq/B , можно предсказать (или проверить) положение полос поглощения с более высокой энергией, т. е. полосы Cu^{3+} , соответствующие переходам ${}^3T_2 \leftarrow {}^3A_2$ и ${}^3T_1 \leftarrow {}^3A_2$. Наблюдаемые полосы поглощения для иона Cu^{3+} показаны на рис. 11-9 справа.

11-7а. Ионы в D-состоянии

$3d^1$ (тетраэд. + тетраг.) или $3d^1$ (кубич. + тетраг.). Для иона $3d$ в тетраэдрическом кристаллическом поле низшим будет состояние E_g . Как показано на рис. 11-4, б, тетрагональное искажение полностью снимает орбитальное вырождение основного состояния. Если α_t в уравнении (11-21) положительно, то состояние $|0\rangle$ или d_{z^2} будет обладать более низкой энергией. Напротив, если α_t отрицательно, то ниже станет состояние $\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(|2\rangle + |-2\rangle)$ или $d_{x^2-y^2}$. Сначала рассмотрим более простой первый случай.

Направление, по которому искажается симметрия, примем за ось Z . Используя уравнения (11-37а) и (11-39в), получим следующие значения компонентов g :

$$g_{zz} = g_{\parallel} = g_e + 2\lambda \Lambda_{zz} = g_e, \quad (11-51)$$

где $\Lambda_{zz} = 0$, так как $\hat{L}_z$ связывает только состояния с одинаковыми компонентами M_L .

Для $\mathbf{H} \parallel X$

$$g_{xx} = g_{\perp} = g_e + 2\lambda \Lambda_{xx} = g_e - \frac{2\lambda}{\Delta} \sum'_{M_L} \langle 0 | \hat{L}_x | M_L \rangle \langle M_L | \hat{L}_x | 0 \rangle. \quad (11-52a)$$

Состояния $|+1\rangle$ и $|-1\rangle$ являются единственными, которые сопряжены с $|0\rangle$ через $\hat{L}_x$. Отсюда

$$g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda}{\Delta} \left\langle 0 \left| \frac{1}{2} \hat{L}_- \right| 1 \right\rangle \left\langle 1 \left| \frac{1}{2} \hat{L}_+ \right| 0 \right\rangle + \left\langle 0 \left| \frac{1}{2} \hat{L}_+ \right| -1 \right\rangle \left\langle -1 \left| \frac{1}{2} \hat{L}_- \right| 0 \right\rangle. \quad (11-52b)$$

В уравнении (11-52б) матричные элементы те же, что и в уравнении (11-40б), но теперь $L=2$. Применив уравнения (Б-51) и (Б-52) к этим элементам, получим

$$g_{\perp} = g_e - \frac{6\lambda}{\Delta}. \quad (11-53)$$

Уровни энергии системы в магнитном поле легко получить, подставив соответствующий g -фактор в уравнения (1-16).

Хорошим примером иона $3d^1$ (тетраэд.+тетраг.) может служить Cr^{5+} в CrO_4^{3-} , которым легируют монокристаллы $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ [319, 320]. Для этого иона $g_{\parallel} = 1,9936$ и $g_{\perp} = 1,9498$. Таким образом, $\alpha_t > 0$ и неспаренный электрон остается главным образом на d_{z^2} -орбитали. Это соответствует сжатому тетраэдру.

Если α_t отрицательно, то g -факторы равны (задача 11-6)

$$g_{\parallel} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta}, \quad (11-54a)$$

$$g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda}{\Delta}. \quad (11-54b)$$

Можно было бы ожидать, что замена W в WO_4^{2-} (CaWO_4) на ион V^{4+} может дать хороший пример иона $3d^1$ (тетраэд.+тетраг.). В самом деле, ионы WO_4^{2-} представляют собой сжа-

тый тетраэдр с единственной осью, расположенной вдоль оси c тетрагональной ячейки, которая содержит четыре молекулы. При 77 К тензор СТВ согласуется с такой симметрией ($A_{\parallel}/c = 0,00179 \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp}/c = 0,00190 \text{ см}^{-1}$). Однако g -фактор системы изотропен и равен 2,0245 [321]. Положительное отклонение g от величины фактора для свободного электрона не согласуется с выводами, основанными на модели с точечными зарядами. Известно, что связь $V-O$ предположительно так же сильно ковалентна, как и связь $W-O$. В разд. 12-5 будет показано, что слабая ковалентная связь может уменьшать отрицательный вклад возбужденных состояний в g -тензор, в то время как наличие сильной ковалентной связи может действительно привести к положительному смещению g -фактора, как это наблюдается в случае с WO_4^{2-} . Уменьшенное значение константы СТВ с центральным атомом служит существенным указанием на значительный вклад ковалентных связей. Например, значение константы СТВ для V^{4+} лежит обычно в области от 0,0070 до 0,0100 см^{-1} . Таким образом, гораздо меньшие величины СТВ, наблюдаемые в этом случае, также будут свидетельствовать о наличии сильной ковалентной связи.

Ионы V^{4+} могут замещать не только W , но и ионы Ca^{2+} в $CaWO_4$. В этом случае восемь окружающих атомов кислорода образуют один удлинённый и один сжатый тетраэдр. Это не простой случай конфигурации $3d^1$ (тетраэд. + тетраг.). Как и следует ожидать, в этом более ионном окружении смещения g -фактора отрицательны, а $A_0/c = 0,0087 \text{ см}^{-1}$.

$3d^7$ (окт. + тетраг.), $3d^9$ (окт. + тетраг.). Уравнения (11-51) и (11-53) применимы также к ионам $3d^7$ (низкоспиновое состояние) и ионам $3d^9$ в октаэдрическом поле с тетрагональным искажением. Для этих ионов $\lambda < 0$ (табл. 11-4) и $g_{\perp} > g_{\parallel}$ при $\alpha_t > 0$. Будут рассмотрены два примера состояния $3d^7$ (н. с.) (окт. + тетраг.).

Первым является фталоцианин кобальта. В этом «плоскоквадратном» комплексе неспаренный электрон локализован в основном на орбитали d_{x^2} , которая перпендикулярна плоскости молекулы фталоцианина. В таких растворителях, как пиридин, два аксиальных координационных места заняты молекулами растворителя (доказательством этому служит сверхтонкое расщепление на двух эквивалентных атомах азота). Для этой системы $g_{\parallel} = 2,016$ и $g_{\perp} = 2,268$ [322]. Таким образом, как следует из уравнения (11-51), $g_{\parallel} \approx g_e$.

Вторым примером может служить $Fe(CN)_5OH^{2-}$ в диамагнитной матрице $Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$ [323, 324]. Для этой системы $g_{\parallel} = 2,0069$ и $g_{\perp} = 2,0374$. Компоненты g указывают, что

неспаренный электрон в рассматриваемом соединении расположен на орбитали d_{z^2} , как это явствует из уравнений (11-51) и (11-53).

Спектр ЭПР иона $\text{Ag}^{2+}(4d^9)$ в растворах HNO_3 или H_2SO_4 при комнатной температуре состоит из одиночной линии с $g = 2,133$ [325]. На рис. 11-10 приведена вторая производная спектра ЭПР иона Ag^{2+} в HNO_3 при 77 К. Этот спектр типичен для систем с аксиальной симметрией и с $(g_{\parallel} - g_{\perp})\beta H \gg \hbar A$. Анализ спектра с применением вычислительной машины дает $g_{\parallel} = 2,265$

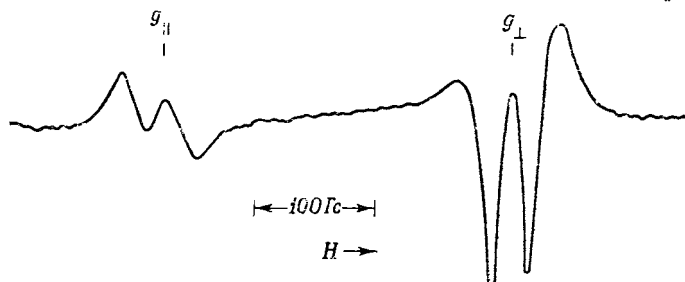


Рис. 11-10. Вторая производная спектра ЭПР иона Ag^{2+} в (замороженном) растворе HNO_3 при 77 К ($\nu = 9,35$ ГГц) [325].

и $g_{\perp} = 2,065$. Сверхтонкое расщепление обусловлено ^{107}Ag и ^{109}Ag , распространенность которых примерно одинакова. У этих изотопов $I = 1/2$ и очень близкие магнитные моменты. Поскольку $g_{\parallel} > g_{\perp}$, в рассматриваемом случае $\alpha_t < 0$ и, следовательно, неспаренный электрон занимает орбиталь $d_{x^2 - y^2}$. Таким образом, в данном случае применимо уравнение (11-54).

Интересно, что подстановка значения $\lambda = -840 \text{ см}^{-1}$ (соответствующего свободному иону) в уравнение (11-54) для $g_{\parallel}$ дает значение $\Delta = 53\,500 \text{ см}^{-1}$, а для $g_{\perp}$ — значение $\Delta = 48\,750 \text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения иона Ag^{2+} наблюдается при $25\,560 \text{ см}^{-1}$. Очевидно, либо для комплекса значение λ значительно меньше 840 см^{-1} , либо предположение об исключительной локализации положительной дырки на орбитали $d_{x^2 - y^2}$ иона серебра является недостаточно хорошим приближением. По-видимому, оба утверждения верны.

Расщепление орбитальных уровней у иона $3d^4$ (окт. + тетраг.) такое же, как и у иона $3d^1$ (тетраэд. + тетраг.).

11-76. Ионы в F-состоянии

$3d^8$ (окт.). Семикратно орбитально вырожденное основное состояние ^3F газообразных ионов $3d^8$ в поле октаэдрической симметрии расщепляется на два трижды вырожденных состояния

и одно невырожденное. Это было показано в разд. 11-5. В рассматриваемом случае низшим является состояние ${}^3A_{2g}$ (рис. 11-6, б и 11-9). Собственные функции, соответствующие состояниям в октаэдрическом поле, можно найти, подставив значения энергий из уравнений (11-31) в уравнения, полученные из векового определителя (11-30б). В результате имеем

$$\begin{aligned}
 T_{1g}: & \begin{cases} |t'_{-1}\rangle \equiv \sqrt{\frac{3}{8}}|-1\rangle + \sqrt{\frac{5}{8}}|3\rangle, \\ |t'_{+1}\rangle \equiv \sqrt{\frac{3}{8}}|1\rangle + \sqrt{\frac{5}{8}}|-3\rangle, \\ |t'_0\rangle \equiv |0\rangle, \end{cases} \\
 T_{2g}: & \begin{cases} |t''_{+1}\rangle \equiv \sqrt{\frac{5}{8}}|-1\rangle - \sqrt{\frac{3}{8}}|3\rangle, \\ |t''_{-1}\rangle \equiv \sqrt{\frac{5}{8}}|1\rangle - \sqrt{\frac{3}{8}}|-3\rangle, \\ |t''_0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle), \end{cases} \\
 A_{2g}: & |a\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle - |-2\rangle). \end{aligned} \quad (11-55)$$

Нижний индекс у t означает ожидаемое значение фиктивного оператора $\hat{L}'_z$ (разд. 12-1).

В нулевом приближении можно пренебречь влиянием спин-орбитального взаимодействия на волновую функцию основного состояния. Энергии в магнитном поле можно вычислить, используя $\hat{\mathcal{H}}_{\text{маг}}$ [уравнение (11-33)]. Для $\mathbf{H} \parallel Z$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{маг}} = \beta H_z (\hat{L}_z + g_e \hat{S}_z). \quad (11-56)$$

Поскольку основное состояние орбитально невырождено, вклад от $\hat{L}_z$ равен нулю (задача 11-5). Волновая функция основного состояния с учетом спина может быть записана в виде

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|2, M_S\rangle - |-2, M_S\rangle),$$

где $M_S = 1, 0, -1$. Применяв оператор $\hat{\mathcal{H}}_{\text{маг}}$ [уравнение (11-56)] к волновым функциям, находим, что энергии различных состояний в магнитном поле равны (рис. 11-11)

$$W_{\pm 1} = \pm 2\beta H_z, \quad (11-57a)$$

$$W_0 = 0. \quad (11-57b)$$

Следовательно, в этом приближении $g_{zz}=2$; g_{xx} и g_{yy} также равны 2, как это и должно быть в кристаллическом поле октаэдрической симметрии.

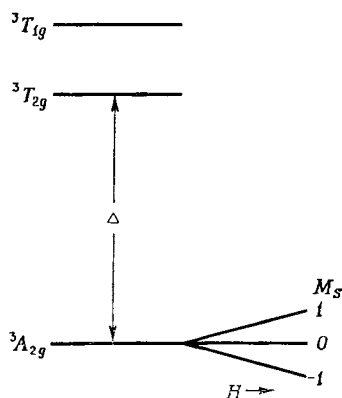


Рис. 11-11. Расщепление энергетических состояний иона $3d^8$ в октаэдрическом поле и при наложении магнитного поля.

Эта же схема применима для иона d^2 в тетраэдрическом поле.

Оператор спин-орбитального

взаимодействия $\hat{\mathcal{H}}_{so}$ вызовет при смешивание возбужденных состояний к основному. Поскольку $S=1$, в поле с более низкой симметрией, чем октаэдрическая, вырожденное по спину состояние может оказаться также расщепленным. Наиболее удобно вычислить эти эффекты с использованием тензора Λ [уравнения (11-39)]. Для случая октаэдрического поля необходимо вычислить только одну компоненту Λ , а именно Λ_{zz} . Единственным возбужденным состоянием, которое дает вклад в Λ_{zz} , является состояние T_{2g} , описываемое функцией $|t''_0\rangle$:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle).$$

Таким образом,

$$\Lambda_{zz} = - \frac{\left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\langle 2 | - \langle -2 |) \hat{L}_z \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle + |-2\rangle) \right]^2}{\Delta} = - \frac{4}{\Delta}. \quad (11-58)$$

Напомним, что Δ — разность между энергиями, соответствующими состояниям T_{2g} и A_{2g} (рис. 11-11).

Подстановка уравнения (11-58) в уравнение (11-39в) дает

$$g_{zz} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta} = g_{\text{изотроп}}. \quad (11-59)$$

Поскольку в этом случае нет возбужденных состояний, близких к основному, спектр ЭПР ионов $3d^8$ может наблюдаться при комнатной температуре или при 77 К. Соответствующий спин-гамильтониан, который содержит члены, учитывающие искажение октаэдрической симметрии и СТВ, имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{2}{3} \right) + \\ & + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + h A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z + h A_{\perp} (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y). \end{aligned} \quad (11-60)$$

Ион Ni^{2+} является наиболее важным примером иона с конфигу-

рацией $3d^8$ (окт.). При наличии данных по оптическому поглощению g -фактор иона можно оценить, исходя из уравнения (11-59). Например, у иона $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ полоса оптического поглощения (приписываемая переходу ${}^3T_2 \leftarrow {}^3A_2$) наблюдается при $10\,700\text{ см}^{-1}$. Если принять значение λ для свободного иона равной 325 см^{-1} , то вычисленное значение g равно 2,245. Экспериментальное значение g составляет 2,162 [326]. Различие обусловлено, по-видимому, вкладом ковалентной связи. Наоборот, можно использовать экспериментальные значения g и Δ для вычисления эффективного значения λ (-211 см^{-1}). В обширном

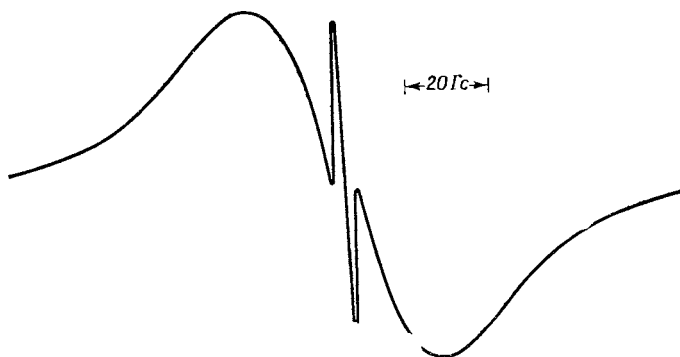


Рис. 11-12. Спектр ЭПР иона Ni^{2+} в MgO при 115 К ($\nu=9,155\text{ ГГц}$).

Широкая линия представляет собой наложение переходов $|-1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ и $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$. Узкая центральная линия соответствует переходу $|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, обусловленному поглощением двух квантов при умеренной мощности СВЧ.

ряду исследованных случаев октаэдрического окружения значение g лежит в пределах от 2,10 до 2,33. Аналогичные значения g найдены и для иона Cu^{3+} .

Ионы Ni^{2+} дают очень широкие линии ЭПР даже в тех случаях, когда можно предполагать октаэдрическое окружение. Например, в MgO , где другие примесные ионы дают линии с шириной приблизительно 0,5 Гс, ширина линий Ni^{2+} может достигать 40 Гс. Поскольку у Ni^{2+} четное число электронов и теорема Крамерса не применима, остаточные решеточные напряжения могут вызвать различные по величине смещения состояний $|0\rangle$ относительно состояний $|+1\rangle$ и $|-1\rangle$ (рис. 11-11). Расщепление в нулевом поле D может быть как положительным, так и отрицательным. Таким образом, наблюдаемый спектр (рис. 11-12) представляет собой неоднородно уширенную линию. Этот анализ подтверждается наличием резкого двухквантового перехода, наблюдаемого при высоких мощностях СВЧ [327].

Природное содержание ${}^{61}\text{Ni}$ — единственного изотопа с ненулевым ядерным спином — составляет 1,25%, поэтому в спектрах

Ni^{2+} редко видно сверхтонкое расщепление. Однако в MgO , обогащенном ^{61}Ni , легко наблюдается кватрет СТС с константой СТВ, равной $0,00083 \text{ см}^{-1}$ [328].

$3d^2$ (тетраэд.). Как показано на рис. 11-6, а, в тетраэдрическом кристаллическом поле семикратно орбитально вырожденное состояние ^3F газообразного иона $3d^2$ расщепляется так, что низшим становится орбитальный синглет. Таким образом, эта

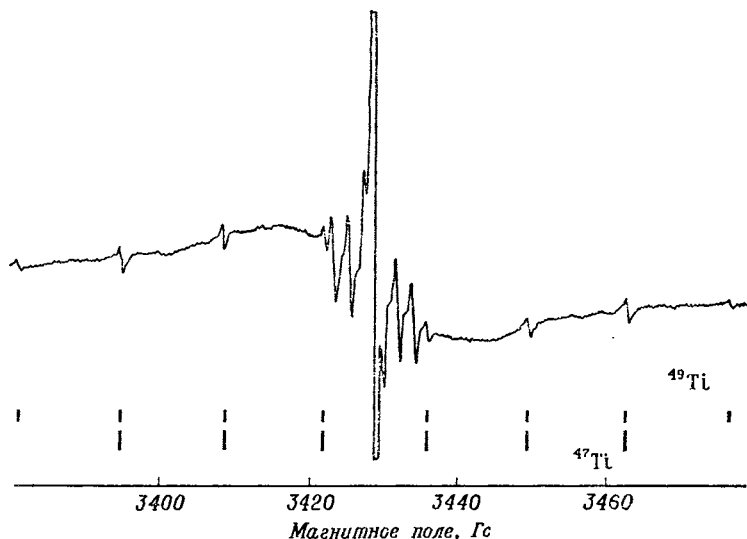


Рис. 11-13. Спектр ЭПР иона Ti^{2+} в ZnS с тетраэдрической симметрией при 77 К ($\nu=9,2 \text{ ГГц}$) [329].

Широкая линия аналогична соответствующей линии на рис. 11-12; узкие линии СТС соответствуют двухквантовым переходам. Центральная линия соответствует $^{46}, ^{48}, ^{50}Ti^{2+}$. Система из восьми линий, разделенных широкими интервалами, представляет собой суперпозицию линий СТС от ^{47}Ti ($I=5/2$) и ^{49}Ti ($I=7/2$). Центральный секстет возникает от ядра ^{67}Zn (природное содержание 4,12%, $I=5/2$) как ближайшего соседа.

система аналогична рассмотренному выше иону $3d^8$ в поле октаэдрической симметрии. В чисто тетраэдрическом поле тензор $\mathbf{g}$ изотропен [уравнение (11-59)], так как тензор $\mathbf{A}$ такой же, как и для ионов $3d^8$ в октаэдрическом поле.

Поскольку основное состояние ионов $3d^2$ (тетраэд.) орбитально невырождено и низколежащие возбужденные состояния отсутствуют, спектр ЭПР наблюдается при 77 К и даже при комнатной температуре. На рис. 11-13 приведен спектр ЭПР примесных ионов Ti^{2+} в «кубической» (т. е. тетраэдрической) форме ZnS [329].

Соответствующий спин-гамильтониан ($S=1$) равен

$$\widehat{\mathcal{H}} = g\beta\mathbf{H} \cdot \widehat{\mathbf{S}} + hA_0\widehat{\mathbf{S}} \cdot \widehat{\mathbf{I}}. \quad (11-61)$$

Член, учитывающий СТВ, необходим, так как для ^{47}Ti и ^{49}Ti ядерные спины равны соответственно $5/2$ и $7/2$. Для $^{46}, ^{48}, ^{50}\text{Ti}$ ядерные спины равны нулю, а следовательно, в уравнении (11-61) достаточно первого члена. Уровни энергии (без учета сверхтонкого расщепления) аналогичны уровням на рис. 11-11 с g -фактором, определяемым уравнением (11-59). Не удивительно, что эта система должна вести себя подобно иону Ni^{2+} в октаэдрическом окружении. Для Ti^{2+} в ZnS наблюдаются аналогичные широкие линии, а также узкие линии двухквантовых переходов. Для рассматриваемой системы g -фактор (1,9280) меньше g_e , так как $\lambda > 0$.

Интересно отметить, что ^{47}Ti и ^{49}Ti имеют почти одинаковые гироманнитные отношения:

$$\begin{aligned}\gamma(^{47}\text{Ti}) &= 1,5102 \cdot 10^3 \text{с}^{-1} \cdot \text{Гс}^{-1}, \\ \gamma(^{49}\text{Ti}) &= 1,5106 \cdot 10^3 \text{с}^{-1} \cdot \text{Гс}^{-1}.\end{aligned}$$

Таким образом, сверхтонкие расщепления для каждого изотопа будут почти одинаковыми (рис. 11-13). Наружная пара линий слабее, поскольку их дает только ^{49}Ti . Центральный секстет обусловлен одним ядром ^{67}Zn (природное содержание составляет 4,1%) в 12-атомной вторичной координационной сфере.

Изоэлектронные ионы V^{3+} , Cr^{4+} и Mn^{5+} также наблюдались в тетраэдрическом окружении. Как видно из табл. 11-6, g -факторы в этом ряду монотонно возрастают. Это увеличение приписывается росту вклада ковалентной связи.

Таблица 11-6

Сравнение g -факторов для ионов $3d^2$
в тетраэдрическом окружении

Ион	g -Фактор	Литература
Ti^{2+} в ZnS	1,9280	329
V^{3+} в ZnS	1,9433	330
Cr^{4+} в кремнии	1,9962	331
Mn^{5+} в кремнии	2,0259	331

$3d^8$ (окт. + тетраг.). Допустим, что для иона $3d^8$ октаэдрическое поле вдоль оси Z тетрагонально искажено. В этом случае возникнет некоторое расщепление состояний T_{1g} и T_{2g} на величину δ . Пусть δ мало по сравнению с $\Delta_{||}$ или $\Delta_{\perp}$ (рис. 11-14).

Тогда, согласно уравнению (11-59), g_{zz} равно

$$g_{zz} = g_{||} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta_{||}}. \quad (11-62)$$

Поскольку речь идет об аксиальной симметрии, необходимо вычислить только Λ_{xx} . Применив $\hat{L}_x$ к функциям $|t_1''\rangle$ и $|t_{-1}''\rangle$ [уравнение (11-55)] состояния T_{2g} , получим

$$\Lambda_{xx} = - \frac{\left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\langle 2 | - \langle -2 |) \hat{L}_x \left(\sqrt{\frac{5}{8}} |1\rangle - \sqrt{\frac{3}{8}} |3\rangle \right) \right]^2}{\Delta_{\perp}} - \frac{\left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\langle 2 | - \langle -2 |) \hat{L}_x \left(\sqrt{\frac{5}{8}} |1\rangle - \sqrt{\frac{3}{8}} |-3\rangle \right) \right]^2}{\Delta_{\perp}} = - \frac{4}{\Delta_{\perp}}. \quad (11-63)$$

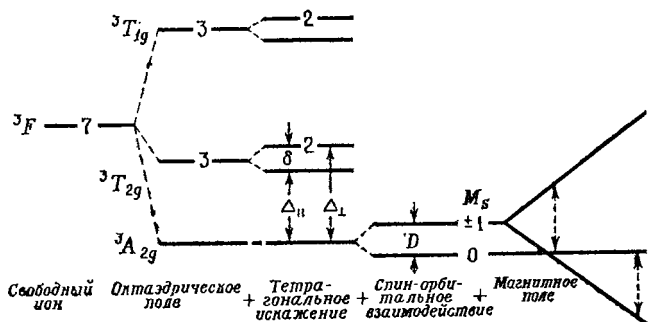


Рис. 11-14. Расщепление состояний свободного иона d^8 в октаэдрическом поле с дополнительным тетрагональным искажением.

Совместное действие тетрагонального поля и спин-орбитальной связи частично снимает трехкратное спиновое вырождение, существующее в октаэдрическом поле.

Отсюда

$$g_{xx} = g_{\perp} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta_{\perp}}. \quad (11-64)$$

Если $\delta \ll \Delta_{\parallel}$ или $\Delta_{\perp}$ (т. е. если $\Delta_{\parallel} \approx \Delta_{\perp}$), то g еще будет почти изотропным. Однако трехкратное спиновое вырождение будет снято в нулевом магнитном поле.

Согласно уравнению (11-466), в случае аксиальной симметрии

$$D = D_{zz} - D_{xx} = \lambda^2 (\Lambda_{zz} - \Lambda_{xx}). \quad (11-65a)$$

Таким образом,

$$D = -4\lambda^2 \left(\frac{1}{\Delta_{\parallel}} - \frac{1}{\Delta_{\perp}} \right) = -4\lambda^2 \frac{\Delta_{\perp} - \Delta_{\parallel}}{\Delta_{\perp} \Delta_{\parallel}} \approx -\frac{4\lambda^2 \delta}{\Delta^2}. \quad (11-65b)$$

Значение E равно нулю, так как $D_{xx} = D_{yy}$. Теперь ясно, по-

чему для иона $3d^8$ в чисто октаэдрическом поле отсутствует расщепление в нулевом поле: в этом случае $\delta = 0$.

В полях орторомбической или более низкой симметрии необходимо воспользоваться спин-гамильтонианом (11-46а). Экспериментально установлено, что для большинства ионов $3d^8$ тензор $\mathbf{g}$ почти изотропен. Поэтому, для того чтобы упростить рассмотрение второго и третьего членов в уравнении (11-46а), в дальнейшем мы будем считать $\mathbf{g}$ изотропным, т. е.

$$\hat{\mathcal{H}}_z = g\beta\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}} + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right). \quad (11-66)$$

Этот гамильтониан аналогичен уравнению (10-25). Следовательно, можно использовать выражение для энергии (10-26).

Ион Ni^{2+} исследовали в кристаллических полях, которые дают сильное расщепление в нулевом поле (т. е. симметрия ниже октаэдрической), несмотря на то, что наблюдаются очень широкие линии; ширина линий обусловлена локальными изменениями величины D . Экспериментально измеренные значения D/hc изменяются от $0,043 \text{ см}^{-1}$ в $\text{Zn}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($E=0$) [333, 334] до $-8,3 \text{ см}^{-1}$ в TiO_2 ($E/hc = 0,137 \text{ см}^{-1}$) [335]. Если нет смешивания основного состояния с состояниями, характеризующимися другими L и S , то для оценки D и E можно использовать следующие выражения исходя из компонент g :

$$D = \frac{1}{2} \lambda \left[g_{zz} - \frac{1}{2} (g_{xx} + g_{yy}) \right], \quad (11-67a)$$

$$E = \frac{1}{4} \lambda (g_{xx} - g_{yy}). \quad (11-67b)$$

Эти выражения получены из уравнений (11-39) и (11-46). В задаче 11-9 читателю дана возможность убедиться в справедливости этих выражений.

Другим примером иона d^8 может служить Cu^{3+} , который исследовали в Al_2O_3 [332]. На рис. 11-15 приведен спектр ЭПР этой системы при 1,8 К для $\mathbf{H}$, параллельного оси третьего порядка. Линии СТС, наблюдаемые в спектрах, представляют собой суперпозицию линий СТС, обусловленных изотопами ^{63}Cu и ^{65}Cu . У каждого из этих изотопов $I = 3/2$, а ядерные моменты равны 2,226 и 2,386 ядерных магнетонов соответственно. При 1,8 К верхние уровни заселены достаточно слабо, поэтому у некоторых переходов различные интенсивности. Большая интенсивность линий, расположенных в области более низких полей (соответствующих переходам $| -1 \rangle \rightarrow | 0 \rangle$) по сравнению с линиями, расположенными в области более высоких полей, указывает на отрицательный знак у D . Это означает, что в нулевом магнитном

поле уровень $|0\rangle$ лежит выше уровней $|+1\rangle$ или $|-1\rangle$. Система Cu^{3+} в Al_2O_3 характеризуется следующими параметрами:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2,0788, & {}^{63}A_{\parallel} &= -0,00644 \text{ см}^{-1}, \\ g_{\perp} &= 2,0772, & {}^{65}A_{\parallel} &= -0,00689 \text{ см}^{-1}, \\ \frac{D}{hc} &= -0,1884 \text{ см}^{-1}, & {}^{63}A_{\perp} &= -0,00601 \text{ см}^{-1}, \\ \Delta({}^3T_2) &= 21\,000 \text{ см}^{-1}, & {}^{65}A_{\perp} &= -0,00644 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Отрицательные знаки констант СТВ будут получены в задаче 11-10. Измерения, проведенные с помощью метода ДЭЯР

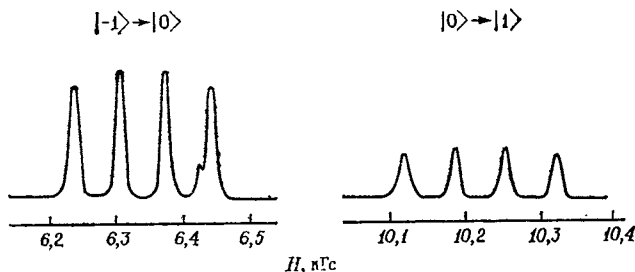


Рис. 11-15. Спектр ЭПР иона Cu^{3+} в Al_2O_3 при 1,8 К ($\nu \approx 24$ ГГц и $\mathbf{H}$ параллельно оси третьего порядка) [332].

Это пример иона $3d^8$, который дает расщепление в нулевом поле, вызванное тригональным полем и спин-орбитальным взаимодействием. Наложение кваттетов СТС от ${}^{63}\text{Cu}$ и ${}^{65}\text{Cu}$ связано с близостью их ядерных моментов. Центральная линия отсутствует, так как не существует стабильного изотопа меди с нулевым ядерным спином. Более высокая интенсивность переходов $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$ указывает на то, что параметр D отрицателен, т. е. для этого иона в нулевом магнитном поле уровень $|0\rangle$ лежит выше уровней $|\pm 1\rangle$ (рис. 11-14). Лишняя линия при 6,43 кГс обусловлена примесью железа.

(разд. 13-4), позволяют регистрировать отдельные линии от изотопов ${}^{63}\text{Cu}$ и ${}^{65}\text{Cu}$.

$3d^2$ (тетраэд. + тетраг.). Для иона d^2 в тетраэдрическом поле с тригональным искажением компоненты g и расщепление в нулевом поле даются уравнениями (11-62), (11-64) и (11-65б). Хорошим примером может служить ион V^{3+} в CdS [336], для которого $g_{\parallel} = 1,934$, $g_{\perp} = 1,932$ и $D/hc = 0,1130 \text{ см}^{-1}$. Величину $\Delta_{\parallel}/hc$ можно оценить исходя из значений компонент g ; она приблизительно равна 8600 см^{-1} , если принять, что λ составляет 70% от ее значения для свободного иона. Соответствующая величина $\Delta_{\parallel}/hc$ для иона V^{3+} в Al_2O_3 равна $18\,000 \text{ см}^{-1}$. В очень грубом приближении эти расщепления относятся как 4:9, что соответствует ожидаемому отношению расщеплений в тетраэдрическом и октаэдрическом полях. Таким образом, отклонение компонент g -фактора в тетраэдрическом поле от g_e почти в два раза больше, чем у ионов в октаэдрическом поле.

Для «Fe⁶⁺» в K₂CrO₄ характерны следующие параметры: $g=2,000$, $D/hc=0,103 \text{ см}^{-1}$ и $E/hc=0,016 \text{ см}^{-1}$ [337]. Это ненулевое значение E отражает значительное искажение аксиальной симметрии системы.

$3d^3$ (окт.). Основное состояние ^4F газообразных ионов $3d^3$ в октаэдрическом поле расщепляется аналогично ионам $3d^8$, т. е. низшим снова становится невырожденное состояние A_{2g}

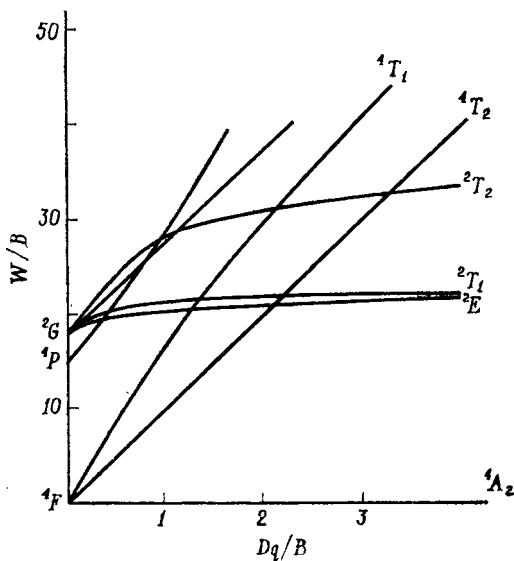


Рис. 11-16. Диаграмма Танабе—Сугано для иона d^3 в октаэдрическом поле.

(рис. 11-6, а или 11-16). Основные различия между ионами $3d^3$ и $3d^8$ заключаются в разной спиновой мультиплетности. Для ионов $3d^3$ значение S равно $3/2$ и в нулевом приближении энергии в магнитном поле составляют

$$W_{\pm 3/2} = \pm \frac{3}{2} g_e \beta H_z, \quad (11-68a)$$

$$W_{\pm 1/2} = \pm \frac{1}{2} g_e \beta H_z. \quad (11-68б)$$

Поскольку орбитальные волновые функции рассматриваемого иона точно такие же, как и в случае ионов $3d^8$, аналитические формы тензора Λ будут идентичными. Выражение для g в октаэдрическом поле [уравнение (11-59)] можно также использовать для ионов с конфигурацией $3d^3$ (окт.).

Были проведены многочисленные исследования ЭПР ионов или комплексов $3d^3$ в кристаллических полях октаэдрической

симметрии. Как правило, в рассматриваемых случаях наблюдаются узкие линии, и поэтому спектры легко получить при комнатной температуре. Одними из наиболее изученных ионов $3d^3$ являются Cr^{3+} и его комплексы. На рис. 11-17 приведен типичный спектр ЭПР иона Cr^{3+} в октаэдрическом поле (MgO). Спектр изотропный с $g=1,9796$ при 290 К (для ряда ионов в разнообразных простых и комплексных окислах параметры ЭПР табулированы в работе [338]). Центральная линия возникает от изотопов с атомными массами 50, 52 и 54, для которых $I=0$. Квартет СТС обусловлен ^{53}Cr ($I=3/2$, природное содержание 9,54%) с $A_0/c=0,00163$ см $^{-1}$. Спектр можно описать следующим спин-гамильтонианом ($S=3/2$, $I=3/2$):

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}} + hA_0\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}. \quad (11-69)$$

Для Cr^{3+} значение λ равно 91 см $^{-1}$; в MgO значение $\Delta(^4T_{2g})$ составляет 16 900 см $^{-1}$. Из уравнения (11-59) следует, что $g_{\text{вычисл}}=1,96$ по сравнению с $g_{\text{эксп}}=1,98$. Аналогичные расчеты для изоэлектронных ионов V^{2+} и Mn^{4+} указывают на увеличивающуюся разницу между вычисленными и экспериментальными значениями g -факторов с ростом номинального заряда иона. Более детальные расчеты свидетельствуют о значительном переносе заряда от лигандов к центральному иону, который увеличивается с ростом заряда последнего [339, 340]. Таким образом, различие между $g_{\text{вычисл}}$ и $g_{\text{эксп}}$ связано с наличием ковалентной связи между ионом и лигандами. Сравнение теоретических результатов с экспериментальными проведено для того, чтобы показать, что теория кристаллического поля (рассматривающая лиганды как точечные заряды) в определенных условиях может быть настолько неадекватной, что в ряде случаев следует непосредственно учитывать электроны лигандов и их энергетические уровни (теория поля лигандов). В разд. 12-5 эта проблема обсуждается более подробно.

Ни для одного иона $3d^3$ значение g -фактора не падает ниже примерно 1,95. Это указывает на то, что возбужденные состояния далеко удалены от основного, а следовательно, спин-орби-

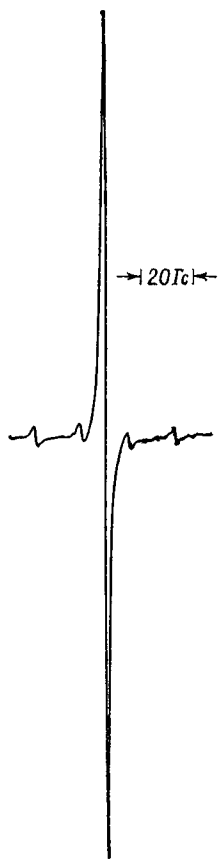


Рис. 11-17. Спектр ЭПР иона $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ в MgO с октаэдрической симметрией при комнатной температуре.

Квартет СТС возникает от $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ($I=3/2$, природное содержание 9,54%).

тальное взаимодействие мало. Твердо установлено, что в этих условиях спектр ЭПР ионов переходных металлов наблюдается при комнатной температуре. Возможность регистрации спектров ЭПР при комнатной температуре объясняется тем, что спин-решеточная релаксация в этих ионах обычно осуществляется через спин-орбитальное взаимодействие. В тех случаях, когда это взаимодействие мало, T_1 велико и, следовательно, линии узкие.

$3d^7$ (в.с.) (тетраэд.). В тетраэдрическом поле уровни энергии и спин иона $3d^7$ (в.с.) такие же, как и в рассмотренном выше случае $3d^3$. Поэтому выражения для компонент g и для параметров расщепления в нулевом поле будут аналогичными. Поскольку λ отрицательно, $g > g_e$. Поведение иона $3d^7$ в координационном окружении кубической симметрии такое же, как и в случае тетраэдрического поля.

Ион Co^{2+} в «кубическом» ZnS или $ZnTe$ ведет себя так, как и полагается высокоспиновому иону $3d^7$ с тетраэдрической координационной сферой [341]. Аналогичным образом ведет себя Co^{2+} в кристаллах CaF_2 или CdF_2 , обладающих кубической симметрией [342]. Хотя низшим уровнем является орбитальный синглет (A_{2g}), расстояние между уровнями T_{1g} и A_{2g} (рис. 11-6, а) относительно невелико (4200 см^{-1} для Co^{2+} в CdF_2). Поэтому спектры можно регистрировать лишь ниже 20 К. Для Co^{2+} в CdF_2 значение g равно 2,278. Подставляя $\lambda = -180\text{ см}^{-1}$ и $\Delta \approx 4300\text{ см}^{-1}$ в уравнение (11-59), получим $g_{\text{вычисл}} = 2,34$. Как обычно, вычисленный g -фактор несколько сильнее отклоняется от g_e , чем $g_{\text{эксп}}$. Однако теоретический результат достаточно близок к экспериментальному значению, что дает возможность идентифицировать основное состояние иона. Кроме того, следующие два факта подтверждают, что для этой системы $S = 3/2$.

1. Для объяснения тонкой структуры спектра в уравнении (11-50) необходимы члены $\hat{S}^3 \cdot \mathbf{H}$ и $\hat{S}^3 \cdot \hat{I}$.

2. Основной переход соответствует переходу $\left| -\frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2} \right\rangle$. Однако в поле с напряженностью, равной одной третьей от нормального значения, наблюдаются слабые линии, соответствующие переходу $\left| -\frac{3}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{3}{2} \right\rangle$.

$3d^3$ (окт. + тетраг.). Для иона $3d^3$ в координационном окружении орторомбической или более низкой симметрии уровни энергии системы в магнитном поле можно получить, переписав уравнение (11-66) в матричной форме с учетом того, что $S = 3/2$. В задаче Б-4 рассмотрены матрицы углового момента, необходимые для этого преобразования. Используются волновые функции $|3/2\rangle$, $|1/2\rangle$, $|-1/2\rangle$ и $|-3/2\rangle$, отвечающие эффективному спину

$S=3/2$. Для $\mathbf{H} \parallel Z$ матрицу гамильтониана можно записать следующим образом:

$$\mathcal{H} = \begin{matrix} & |3/2\rangle & |1/2\rangle \\ \langle 3/2| & \left[\frac{3}{2} g\beta H_z + D \right. & 0 \\ \langle 1/2| & 0 & \left. \frac{1}{2} g\beta H_z - D \right. \\ \langle -1/2| & \left. \sqrt{3} E \right. & 0 \\ \langle -3/2| & 0 & \left. \sqrt{3} E \right. \end{matrix} \begin{matrix} | -1/2\rangle & | -3/2\rangle \\ \sqrt{3} E & 0 \\ 0 & \sqrt{3} E \\ -\frac{1}{2} g\beta H_z - D & 0 \\ 0 & -\frac{3}{2} g\beta H_z + D \end{matrix} \Bigg] . \quad (11-70a)$$

Эта матрица может быть преобразована к виду с диагональными блоками, а соответствующий вековой определитель имеет форму

$$\begin{matrix} & |3/2\rangle & |1/2\rangle \\ \langle 3/2| & \left[\frac{3}{2} g\beta H_z + D - W \right. & \sqrt{3} E \\ \langle -1/2| & \sqrt{3} E & \left. -\frac{1}{2} g\beta H_z - D - W \right. \\ \langle 1/2| & 0 & 0 \\ \langle -3/2| & 0 & 0 \end{matrix} \begin{matrix} | -1/2\rangle & | -3/2\rangle \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ \frac{1}{2} g\beta H_z - D - W & \sqrt{3} E \\ \sqrt{3} E & \left. -\frac{3}{2} g\beta H_z + D - W \right] \end{matrix} = 0. \quad (11-70b)$$

Решение двух субопределителей 2×2 дает

$$\begin{aligned} W_{3/2} &= \frac{1}{2} g\beta H_Z + [(g\beta H_Z + D)^2 + 3E^2]^{1/2}, \\ W_{-1/2} &= \frac{1}{2} g\beta H_Z - [(g\beta H_Z + D)^2 + 3E^2]^{1/2}, \\ W_{1/2} &= -\frac{1}{2} g\beta H_Z + [(g\beta H_Z - D)^2 + 3E^2]^{1/2}, \\ W_{-3/2} &= -\frac{1}{2} g\beta H_Z - [(g\beta H_Z - D)^2 + 3E^2]^{1/2}. \end{aligned} \quad (11-71)$$

Индексы у W относятся к собственным значениям $\hat{S}_z$ при $H \rightarrow \infty$. В нулевом магнитном поле имеются две пары вырожденных уровней с энергиями $\pm (D^2 + 3E^2)^{1/2}$. Эти пары называются крамеровскими дублетами и отражают крамеровское вырождение иона с нечетным числом электронов.

Простейшим является случай тетрагональной симметрии. Поскольку $E = 0$, уровни энергии равны

$$\begin{aligned} W_{\pm 1/2} &= \pm \frac{1}{2} g\beta H_Z - D, \\ W_{\pm 3/2} &= \pm \frac{3}{2} g\beta H_Z + D. \end{aligned} \quad (11-72)$$

Эти уровни показаны на рис. 11-18. Переходы осуществляются при следующих значениях магнитного поля:

$$\frac{h\nu}{g\beta} - \frac{2D}{g\beta}, \quad \frac{h\nu}{g\beta} \quad \text{и} \quad \frac{h\nu}{g\beta} + \frac{2D}{g\beta}.$$

Определение уровней энергии для $\mathbf{H} \parallel X$ или $\mathbf{H} \parallel Y$ упрощается рассмотрением соответствующих коэффициентов у квадратов спиновых операторов в тождестве

$$\begin{aligned} D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} (\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2) \right] + E (\hat{S}_z^2 - \hat{S}_y^2) &\equiv \\ &\equiv D_{XX} \hat{S}_x^2 + D_{YY} \hat{S}_y^2 + D_{ZZ} \hat{S}_z^2. \end{aligned} \quad (11-73)$$

Из уравнения (11-73) находим

$$D_{ZZ} = \frac{2D}{3}, \quad D_{XX} = \frac{3E - D}{3}, \quad D_{YY} = -\frac{(D + 3E)}{3}. \quad (11-74)$$

Таким образом, D в уравнении (11-70) следует заменить выражением $\frac{3}{2} D_{XX} = \frac{1}{2} (3E - D)$ для $\mathbf{H} \parallel X$ и выражением $-\frac{1}{2} (D + 3E)$ для $\mathbf{H} \parallel Y$. Кроме того, E должно быть заменено выражениями $-\frac{1}{2} (D + E)$ для $\mathbf{H} \parallel X$ и $\frac{1}{2} (D - E)$ для $\mathbf{H} \parallel Y$. Для $\mathbf{H} \parallel X$ и $E = 0$

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H_X \hat{S}_z - \frac{D}{2} \left(\hat{S}_z^2 - \frac{5}{4} \right) - \frac{D}{4} (\hat{S}_+^2 - \hat{S}_-^2). \quad (11-75)$$

В случае тетрагональной симметрии собственные значения энергии системы равны

$$W_{3/2} = -\frac{1}{2} g\beta H_X + [(g\beta H_X)^2 + D^2 - g\beta H_X D]^{1/2},$$

$$W_{1/2} = -\frac{1}{2} g\beta H_X + [(g\beta H_X)^2 + D^2 + g\beta H_X D]^{1/2},$$

$$W_{-1/2} = -\frac{1}{2} g\beta H_X - [(g\beta H_X)^2 + D^2 - g\beta H_X D]^{1/2},$$

$$W_{-3/2} = -\frac{1}{2} g\beta H_X - [(g\beta H_X)^2 + D^2 + g\beta H_X D]^{1/2}. \quad (11-76)$$

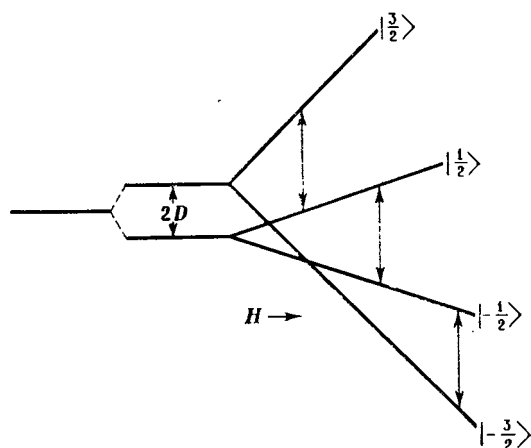


Рис. 11-18. Уровни энергии иона d^3 в поле с (октаэдрической+тетрагональной) симметрией.

Расщепление в нулевом поле дает два кramerсовых дублета. В присутствии магнитного поля возможны три перехода, если $2D$ не велико по сравнению с $h\nu$.

Индексы у W относятся к собственным значениям $\hat{S}_z$ при $H \rightarrow \infty$.

Последний член в уравнении (11-75) усложняет выражения для энергии. $\hat{S}_+^2$ смешивает функции $|+3/2\rangle$ и $|-1/2\rangle$, в то время как $\hat{S}_-^2$ смешивает функции $|+1/2\rangle$ и $|-3/2\rangle$.

Интересно отметить, что интенсивности трех переходов, показанных на рис. 11-18, относятся как 3:4:3, а не 1:1:1. Это можно показать, взяв квадрат матричных элементов оператора

$\hat{S}_x = 1/2(\hat{S}_+ + \hat{S}_-)$ между соседними уровнями (разд. В-4):

$$\left| \left\langle -\frac{1}{2} \left| \hat{S}_+ \right| -\frac{3}{2} \right\rangle \right|^2 = S(S+1) - M_S(M_S+1) = 3, \quad (11-77a)$$

$$\left| \left\langle \frac{1}{2} \left| \hat{S}_+ \right| -\frac{1}{2} \right\rangle \right|^2 = 4, \quad (11-77b)$$

$$\left| \left\langle \frac{3}{2} \left| \hat{S}_+ \right| \frac{1}{2} \right\rangle \right|^2 = 3. \quad (11-77b)$$

В качестве примера в задаче 11-11 рассмотрен ион $3d^3$ (окт. + тетраг.).

11-8. Ионы в S-состоянии

$3d^5$ (в.с.) (окт.). Поскольку в высокоспиновых ионах $3d^5$ электронная оболочка заполнена наполовину, основное состояние будет орбитально синглетным, т. е. ${}^6S_{5/2}$ (рис. 11-19). В сред-

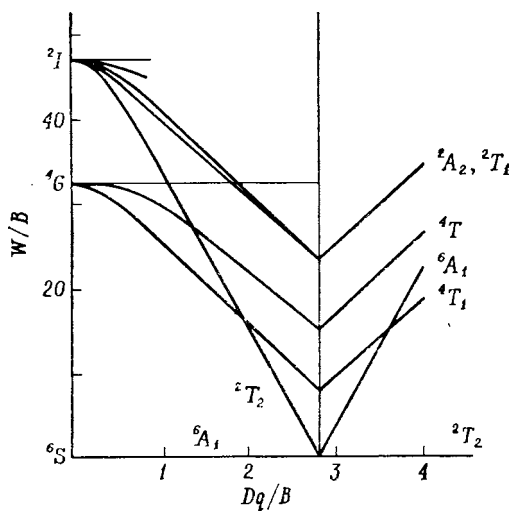


Рис. 11-19. Диаграмма Танабе—Сугано для иона $3d^5$ в поле октаэдрической симметрии.

При $Dq/B \approx 2,8$ наблюдается переход от случая низкого поля к случаю высокого поля. В более сильных кристаллических полях основным состоянием является ${}^2T_2$ вместо ${}^6A_1$.

них кристаллических полях основное состояние еще остается преимущественно орбитально синглетным, а следовательно, g -факторы для этих ионов очень близки к чисто спиновому значению. Однако наличие пяти неспаренных электронов требует дополнительного члена в спин-гамильтониане, так как теперь оператор октаэдрического кристаллического поля может объеди-

нить состояния со значениями M_S , отличающимися на ± 4 . Исходя из уравнения (11-18), можно показать, что новый член должен быть равен

$$\widehat{\mathcal{H}}_c = \frac{a'}{120} [35\hat{S}_z^4 - 30S(S+1)\hat{S}_z^2 + 25\hat{S}_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] + \frac{a'}{48} (\hat{S}_+^4 + \hat{S}_-^4), \quad (11-78)$$

где $a' = \beta_c/6$.

Для $S=5/2$ уравнение (11-78) сводится к

$$\widehat{\mathcal{H}}_c = \frac{a'}{384} (112\hat{S}_z^4 - 760\hat{S}_z^2 + 567) + \frac{a'}{48} (\hat{S}_+^4 + \hat{S}_-^4). \quad (11-79)$$

В нулевом магнитном поле матрица гамильтониана принимает вид

$$\mathcal{H} = \begin{array}{c} \left\langle \frac{5}{2} \right| \\ \left\langle \frac{3}{2} \right| \\ \left\langle \frac{1}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{1}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{3}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{5}{2} \right| \end{array} \begin{bmatrix} \frac{a'}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2} a' & 0 \\ 0 & -\frac{3}{2} a' & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2} a' \\ 0 & 0 & a' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a' & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{5}}{2} a' & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} a' & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{5}}{2} a' & 0 & 0 & 0 & \frac{a'}{2} \end{bmatrix}. \quad (11-80)$$

При вычислении уравнения (11-80) были использованы матрицы углового момента для $S=5/2$. Выделение матрицы, содержащей функции $|\pm 1/2\rangle$, сразу дает энергию a' . Тогда оставшаяся матрица может быть сведена к

$$\mathcal{H} = \begin{array}{c} \left\langle \pm \frac{5}{2} \right| \\ \left\langle \mp \frac{3}{2} \right| \end{array} \begin{bmatrix} \frac{a'}{2} & \frac{\sqrt{5}}{2} a' \\ \frac{\sqrt{5}}{2} a' & -\frac{3}{2} a' \end{bmatrix}. \quad (11-81)$$

Корни соответствующего векового определителя равны a' и $-2a'$. Таким образом, в нулевом магнитном поле состояния $|\pm 5/2\rangle$ и $|\mp 3/2\rangle$ сильно смешаны. Однако в сильном магнитном поле, для которого $g\beta H \geq a'$, состояния могут быть охарактеризованы функциями «кет» $|M_S\rangle$. Это проиллюстрировано на рис. 11-20.

В магнитном поле к гамильтониану (11-79) следует добавить электронный зеемановский член. Если $\mathbf{H} \parallel Z$, т. е. одной из главных осей октаэдра, то решение векового определителя, полученного действием гамильтониана на шесть M_S -состояний, дает следующие уровни энергии:

$$W_{\pm 1/2} = a' \pm g\beta H, \quad (11-82a)$$

$$W_{5/2, -3/2} = \frac{1}{2} (g\beta H - a') \pm \frac{1}{2} (16g^2\beta^2 H^2 + 16a'g\beta H + 9a'^2)^{1/2}, \quad (11-82b)$$

$$W_{3/2, -5/2} = -\frac{1}{2} (g\beta H + a') \pm \frac{1}{2} (16g^2\beta^2 H^2 - 16a'g\beta H + 9a'^2)^{1/2}. \quad (11-82b)$$

Индексы у W соответствуют собственным значениям $\hat{S}_z$ при очень большом H . На рис. 11-20 эти уровни представлены в виде функции магнитного поля.

Спектры ЭПР высокоспиновых ионов с конфигурацией $3d^5$ были изучены на множестве примеров в широком диапазоне температур. Например, Mn^{2+} был исследован в $NaCl$ при $\sim 870^\circ K$! Возможность регистрации спектра ЭПР при столь высокой температуре обусловлена весьма малым спин-орбитальным взаимодействием с возбужденными состояниями, каждое из которых далеко удалено от основного состояния ${}^6A_1$. Кроме того, крамеровское вырождение делает возможным наблюдение в 3-сантиметровом диапазоне по крайней мере некоторых линий, даже если расщепления в нулевом поле достаточно велики.

Спектр ЭПР иона Fe^{3+} наблюдали в октаэдрическом поле $SrTiO_3$ (структура перовскита). В этом кристалле ион Fe^{3+} замещает ион Ti^{4+} , который окружен неискаженным октаэдром из ионов кислорода. На рис. 11-21, а приведены переходы с $\mathbf{H} \parallel [001]$ [343], показанные на рис. 11-20 для иона $3d^5$. Наружные линии соответствуют переходам $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$, промежуточные линии — переходам $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$, а центральная ли-

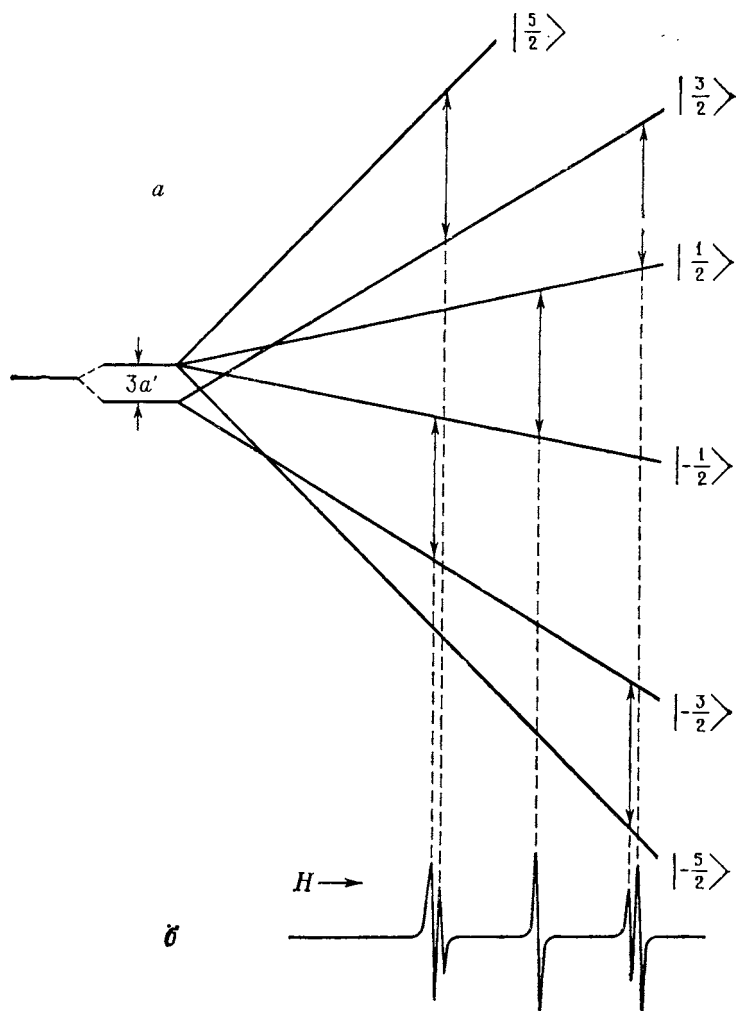


Рис. 11-20. *a* — Диаграмма энергетических уровней для иона $3d^5$ в октаэдрическом кристаллическом поле. *б* — Спектр ЭПР, соответствующий разрешенным переходам, показан для $h\nu \gg 3a'$.

Диаграмма применяется только тогда, когда H параллельно главной оси октаэдра.

ния — переходу $|+\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$. Решив задачу 11-12, читатель увидит, что интенсивности этих трех групп линий относятся как 8:5:9. Амплитуды производных неточно следуют этому отношению интенсивностей, что обусловлено различием в ширине

линий. Однако отношение интегральных интенсивностей согласуется с ожидаемым.

Для большинства минералов, в которых линии Fe^{3+} достаточно узкие, около центральной линии можно наблюдать дублет, обусловленный ^{57}Fe ($I = 1/2$); $A/c = 0,00105 \text{ см}^{-1}$.

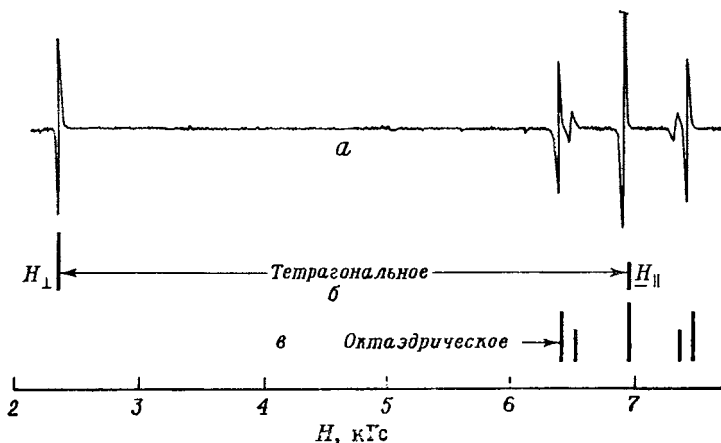


Рис. 11-21. *а* — Спектр ЭПР иона Fe^{3+} в SrTiO_3 для случая $\mathbf{H} \parallel [001]$. Ионы Fe^{3+} локализованы в местах тетрагональной и октаэдрической симметрии.

Усиление спектрометра сильно уменьшено в области октаэдрического спектра ($T = 300 \text{ К}$ и $\nu = 19,445 \text{ ГГц}$).

б — Схематический график тетрагонального спектра для магнитного поля вдоль одной из октаэдрических осей. *в* — Схематический график спектра ионов Fe^{3+} , расположенных в местах с октаэдрической симметрией [343].

Для сравнения на рис. 11-22 приведен спектр ЭПР иона Mn^{2+} в MgO . Можно видеть, что спектр представляет собой шестикратное повторение спектра Fe^{3+} с совпадением некоторых линий в пятой группе. Это обусловлено сверхтонким расщеплением на ^{55}Mn ($I = 5/2$). Параметр a' ($a'/hc = 0,001901 \text{ см}^{-1}$) для Mn^{2+} значительно меньше A ($A/c = 0,008111 \text{ см}^{-1}$) и a' для Fe^{3+} ($a'/hc = 0,02038 \text{ см}^{-1}$). Поэтому секстет линий, соответствующих переходу $| -1/2 \rangle \rightarrow | 1/2 \rangle$, проявляет очень слабую угловую зависимость. Таким образом, этот особый секстет может быть легко виден в порошке или в жидком растворе.

Другие системы линий в этих условиях обычно не регистрируются. Для Fe^{3+} можно наблюдать переход $| -1/2 \rangle \rightarrow | 1/2 \rangle$ в порошках некоторых матриц октаэдрической симметрии. Для трехвалентного железа в жидком растворе, где у иона преимущественно тетраэдрическая координационная сфера, т. е. FeCl_4^- ,

диапазон изменения эффективного «кристаллического» поля настолько велик, что наблюдается только одна широкая линия в спектре ЭПР [344].

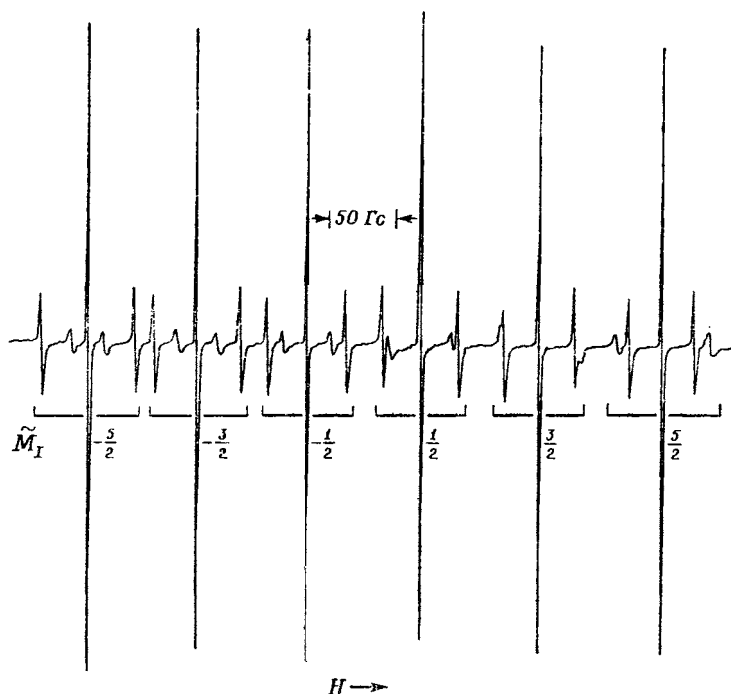


Рис. 11-22. Спектр ЭПР иона Mn^{2+} в MgO при комнатной температуре ($\nu \approx 9,3$ ГГц).

Поскольку сверхтонкое расщепление значительно больше расщепления в нулевом поле (рис. 11-20), спектр состоит из шести квинтетов, аналогичных тем, которые показаны на рис. 11-20 и 11-21. Числа под каждой скобкой указывают значения $\tilde{M}_I$ для данного квинтета.

Благодаря удаленности возбужденных состояний g -факторы ионов $3d^5$ (в.с.) очень близки g -фактору свободного электрона. Например, $g=2,0009$ для Mn^{2+} в CaO [345], $g=2,0052$ для Fe^{3+} в CaO [345] и $g=1,9995$ для Cr^{3+} в ZnS [346].

$3d^5$ (в.с.) (окт.+тетраг.). В полях более низкой симметрии к выражению (11-79) нужно добавить члены

$$D\left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2\right) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2).$$

Обычно D и E значительно больше a' , поэтому может быть использован спин-гамильтониан (11-46a). В большинстве случаев g изотропен и очень близок к 2. В тетрагональном кристаллическом поле ($E=0$) энергетические уровни должны вести себя так,

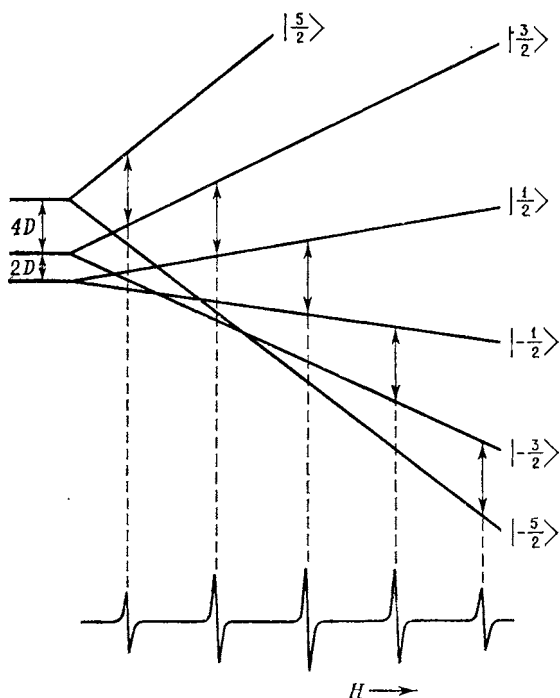


Рис. 11-23. Энергетические уровни и разрешенные переходы для иона d^5 в слабом тетрагональном поле с $\mathbf{H}$, параллельным тетрагональной оси.

как это изображено на рис. 11-23 для $D/hc \approx 0,1 \text{ см}^{-1}$ с $\mathbf{H}$, параллельным тетрагональной оси. Если $\mathbf{H}$ не направлено вдоль главной оси, то выражения для энергетических уровней усложняются.

При $D \gg h\nu$ осуществляются только переходы между состояниями $|\pm 1/2\rangle$. Для $\mathbf{H} \parallel Z$ этот случай может быть описан спин-гамильтонианом с фиктивным спином $S' = 1/2$. Тогда энергии состояний $|\pm 1/2\rangle$ равны $\pm 1/2 g_e \beta H_z$, так как функции $|\pm 1/2\rangle$ являются собственными функциями $\hat{S}_z$. Отсюда $g_{\parallel} = g_e$. Для $\mathbf{H} \parallel X$ при вычислении матрицы гамильтониана с функциями «кет»

$|S, M_S\rangle$ следует помнить, что истинный спин равен $\frac{5}{2}$:

$$\mathcal{H}_{\text{маг}} = \begin{matrix} \langle \frac{5}{2}, \frac{1}{2} | \\ \langle \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} | \end{matrix} \begin{bmatrix} 0 & \frac{3}{2} g_e \beta H_x \\ \frac{3}{2} g_e \beta H_x & 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} | \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \rangle \\ | \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \end{matrix} \quad (11-83)$$

Корни соответствующего векового определителя равны $\pm \frac{3}{2} g_e \beta H_x$; следовательно, $g_{\perp} \approx 6$. На рис. 11-24 приведены уровни энергии для рассматриваемого случая.

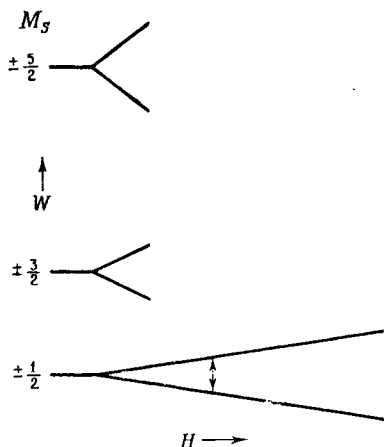


Рис. 11-24. Уровни энергии иона d^5 в сильном тетрагональном поле с H , параллельным тетрагональной оси.

Расщепление в нулевом поле настолько велико по сравнению с $h\nu$, что наблюдаются только переходы $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$.

Соответствующей обработкой октаэдрическое окружение иона Fe^{3+} в SrTiO_3 можно изменить на тетрагональное. Для Fe^{3+} в тетрагональном поле $g_{\parallel} = 2,0054$ и $g_{\perp} = 5,993$ (рис. 11-21, б) [343]. В рассмотренном примере $D \gg \gg h\nu$, так как $|D/hc| = 1,42 \text{ см}^{-1}$ (D определено непосредственно из величины $g_{\perp}$). По-видимому, источником тетрагонального поля является соседняя кислородная вакансия. Важный для биологии случай иона Fe^{3+} в тетрагональном поле будет обсужден в разд. 14-5.

Даже если удастся обнаружить линию в спектре иона Fe^{3+} в растворе, то ширина линии обычно порядка 1000 Гс. Крайне большая ширина, вероятно, обус-

ловлена мгновенным неоктаэдрическим распределением лигандов, а следовательно, большим и изменяющимся расщеплением в нулевом поле. Однако при добавлении ионов F^- (при $\text{pH} > 5$), которые с Fe^{3+} образуют стабильный октаэдрический комплекс FeF_6^{3-} , наблюдается септет линий (шириной 11 Гс) с биномиальным распределением интенсивностей [347]. Подобный метод комплексообразования может быть с успехом применен к другим ионам, которые трудно наблюдать в растворе.

Задачи

11-1. Вычислите g -фактор Ланде для каждого из ионов $3d^n$ в газообразном состоянии, приведенных в табл. 11-1.

11-2. Используя соответствующие коммутативные соотношения [уравнение (Б-19)], преобразуйте произведения $\hat{J}_x \hat{J}_z^2 \hat{J}_x$, $\hat{J}_z \hat{J}_x^2 \hat{J}_z$ и $\hat{J}_z \hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_x$ к виду, в котором единственным мнимым членом является $i\hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z$ (необходим более чем один коммутатор). Тем самым подтвердите правильность уравнения (11-15).

11-3. (а) Получите матрицы L_z^4 , L_z^2 , L_+^4 и L_-^4 для $L=2$ и тем самым проверьте $\mathcal{H}_{\text{окт}}$ [уравнение (11-26)].

(б) Решите вековой определитель, выведенный из уравнения (11-26), и получите уравнения (11-27) (обратите внимание, что три множителя выносятся за скобки сразу и остается только определитель 2×2).

11-4. (а) Используя уравнение (11-42) для P -состояния иона в тетрагональном кристаллическом поле, получите

$$|\alpha'\rangle = |0, \frac{1}{2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\lambda}{\delta} \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle,$$

$$|\beta'\rangle = |0, -\frac{1}{2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\lambda}{\delta} \left| -1, \frac{1}{2} \right\rangle.$$

(б) Затем, используя $\hat{\mathcal{H}}_{\text{маг}}$ [уравнение (11-44)], покажите, что $g_{\parallel} = g_e$ и $g_{\perp} = g_e - 2\lambda/\delta$.

11-5. Покажите, что собственное значение $\hat{L}_z$ для функции $(1/\sqrt{2})(|2\rangle - |-2\rangle)$ равно нулю.

11-6. У иона $3d^1$ в тетраэдрическом поле с тетрагональным искажением ($\alpha_t < 0$) состояние $(1/\sqrt{2})(|2\rangle + |-2\rangle)$ занимает самый низкий уровень. Применив метод, основанный на использовании Λ -тензора (разд. 11-6), покажите, что в рассматриваемом случае

$$g_{\parallel} = 2 - \frac{8\lambda}{\Delta},$$

$$g_{\perp} = 2 - \frac{2\lambda}{\Delta}.$$

11-7. На рис. 11-25 приведены волновые функции и собственные значения энергии иона $3d^1$ в октаэдрическом поле с тригональным искажением. Выведите выражения для $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ и покажите, что эти выражения те же, что и в случае тетрагонального искажения, т. е.

$$g_{\parallel} \simeq g_e,$$

$$g_{\perp} \simeq g_e - \frac{2\lambda}{\delta}.$$

Членами с Δ^{-1} следует пренебречь.

11-8. Выведите уравнения (11-67а) и (11-67б) из зависимости g и D от Λ .

11-9. Для иона Ni^{2+} в Al_2O_3 $g_{\parallel} = 2,1957$ и $g_{\perp} = 2,1859$.

Вычислите D/hc , используя уравнение (11-67а), и сравните с экспериментальным значением $-1,375 \text{ см}^{-1}$. Для иона Cr^{3+} в MgWO_4 $g_{\parallel} = 1,966$, $g_{\perp} = 1,960$ и $D/hc = +0,794 \text{ см}^{-1}$. Снова вычислите D/hc . Если имеются различия между вычисленными и экспериментальными значениями D/hc , то объясните их.

11.10. Спин-гамильтониан для иона $3d^8$ в аксиальном поле может быть записан в следующей форме:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} = & D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + g_{\parallel} \beta H \hat{S}_z \cos \theta + \\ & + \frac{1}{2} g_{\perp} \beta H (\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \sin \theta + \\ & + h A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{1}{2} h A_{\perp} (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+),\end{aligned}$$

где θ — угол между $\mathbf{H}$ и осью симметрии.

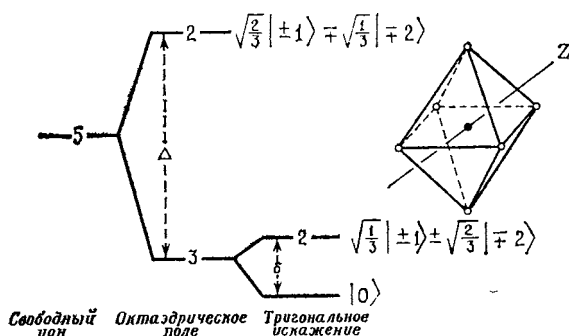


Рис 11-25. Расщепление энергетических уровней иона $3d^1$ (окт.+тригон.).

Тригональная ось является главной диагональю описанного куба.

(а) Используя теорию возмущений второго порядка (разд. А-7 и В-7), покажите, что для $\theta=0$ переходы имеют место при следующих значениях магнитных полей:

$$\begin{aligned}H_{-1 \rightarrow 0} &= H' + \frac{D}{g_{\parallel}^3} - \frac{h A_{\parallel}}{g_{\parallel}^3} M_I - \frac{h^2 A_{\perp}^2}{2 g_{\parallel} g_{\perp}^3 H'} \left(\frac{15}{4} - M_I^2 - M_I \right), \\ H_{0 \rightarrow 1} &= H' - \frac{D}{g_{\parallel}^3} - \frac{h A_{\parallel}}{g_{\parallel}^3} M_I - \frac{h^2 A_{\perp}^2}{2 g_{\parallel} g_{\perp}^3 H'} \left(\frac{15}{4} - M_I^2 + M_I \right).\end{aligned}$$

(б) Дано: $D < 0$, $S=1$, $I=3/2$. Используя приведенные ниже значения полей, определите знак и величину параметров для $^{63}\text{Cu}^{3+}$ в Al_2O_3 .

Частота $\nu=9,042$ ГГц

Переход	Поле, Гс
$ -1\rangle \rightarrow 0\rangle$	4947,7
	5013,4
	5080,3
	5148,5
	1067,0
$ 0\rangle \rightarrow 1\rangle$	1131,4
	1197,1
	1264,1

11-11. Ион Cr^{3+} в CaO образует катионную вакансию. Локальная симметрия в месте расположения Cr^{3+} тетрагональная с $g_{\parallel} = 1,9697$, $g_{\perp} = 1,9751$ и $D/hc = 0,13606 \text{ см}^{-1}$.

(а) Вычислите $\Delta_{\parallel}$ и $\Delta_{\perp}$, используя λ для свободного иона Cr^{3+} .

(б) Совместима ли измеренная величина D/hc с наблюдаемыми g -факторами?

(в) Начертите предполагаемый спектр для случая, когда $\mathbf{H}$ параллельно одной из осей кубического кристалла.

11-12. Покажите, что для иона $3d^5$ (в. с.) в октаэдрическом кристаллическом поле интенсивности пяти линий тонкой структуры относятся как 5 : 8 : 9 : 8 : 5 (вычислите матричные элементы $\hat{S}_+$).

11-13. Покажите, что выражение для энергии состояния $|M_S, M_I\rangle$

$$\left(A_{\parallel} \frac{g_{\parallel}}{g} \cos^2 \theta + A_{\perp} \frac{g_{\perp}}{g} \sin^2 \theta \right) M_S M_I,$$

которое может быть использовано для системы с аксиальной симметрией при $A_{\parallel} \gg A_{\perp}$, можно преобразовать в более привычное выражение для угловой зависимости сверхтонкого расщепления $a + b(3 \cos^2 \theta - 1)$ (пренебрегите анизотропией g -фактора).

ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. II. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

12-1. Ионы с орбитально вырожденными основными состояниями

В гл. 11 рассматривались только ионы с орбитально невырожденным основным состоянием. Для этих ионов отклонение g -факторов от g_e достаточно хорошо описывается теорией воз-

Таблица 12-1

Ионы с орбитально вырожденными основными состояниями

Раздел	Ион	Симметрия кристаллического поля	Обозначение
12-1a	Ионы в D -состоянии		
	$3d^1$	Октаэдрическая	$3d^1$ (окт.)
	$3d^1$	Октаэдрическая + тетрагональное искажение	$3d^1$ (окт. + тетраг.)
	$3d^1$	Октаэдрическая + тригональное искажение	$3d^1$ (окт. + тригон.)
	$3d^5$ (низкоспиновое состояние)	Октаэдрическая + тетрагональное искажение	$3d^5$ (н. с.) (окт. + тетраг.)
	$3d^9$	Тетраэдрическая + тетрагональное искажение	$3d^9$ (тетраэд. + тетраг.)
12-16	$3d^6$ (высокоспиновое состояние)	Октаэдрическая	$3d^6$ (в. с.) (окт.)
	Ионы в F -состоянии		
	$3d^2$	Октаэдрическая	$3d^2$ (окт.)
	$3d^2$	Октаэдрическая + тригональное искажение	$3d^2$ (окт. + тригон.)
12-1в	$3d^7$ (высокоспиновое состояние)	Октаэдрическая	$3d^7$ (в. с.) (окт.)
	Расщепление Яна—Теллера		
	$3d^9$	Октаэдрическая	$3d^9$ (окт.)
	$3d^7$ (низкоспиновое состояние)	Октаэдрическая	$3d^7$ (н. с.) (окт.)

мушения второго порядка. В гл. 12 мы встретим примеры, в которых орбитальное вырождение свободного иона не полностью снимается кристаллическим полем. Следовательно, в основном состоянии ион будет иметь суммарный орбитальный момент. Поскольку невозможно рассматривать независимо друг от друга спиновый и орбитальный моменты, приближения, используемые в гл. 11, неприменимы к данному случаю. Вместо этого оператор спин-орбитального взаимодействия должен действовать на волновые функции, характеризующие полным моментом основного состояния. Обычно результирующее расщепление состояний значительно больше kT , поэтому главным образом имеют дело с низшим состоянием. Для этого состояния необходимо определить вырождение и собственные функции, так как именно они характеризуют спектры ЭПР. В табл. 12-1 перечислены рассмотренные здесь ионы в различных кристаллических полях.

12-1а. Ионы в D -состоянии

$3d^1$ (окт.). В октаэдрическом поле состояние ${}^2D$ газообразных ионов $3d^1$ расщепляется так, что низшим становится состояние T_{2g} (рис. 11-4, а). Таким образом, основное состояние будет сохранять некоторый орбитальный момент даже в нулевом приближении. Удобно рассмотреть три вырожденных состояния T_{2g} как три компоненты состояния с квантовым числом орбитального момента $L' = 1$ (поскольку L можно применять непосредственно только к системам со сферической симметрией, он берется со штрихом). Рассмотрение основного состояния как системы с $L' = 1$ требует следующей модификации гамильтониана (11-33) [348]:

$$\hat{\mathcal{H}}' = \beta (-\alpha \hat{L}' + g_e \hat{S}) \cdot \mathbf{H} - \alpha \lambda \hat{L}' \cdot \hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathcal{H}}'_{\text{маг}} + \hat{\mathcal{H}}'_{\text{со}}. \quad (12-1)$$

В поле октаэдрической симметрии для ионов в D -состоянии $\alpha \simeq 1$, а для ионов в F -состоянии $\alpha \simeq 3/2$. Последний результат может быть получен действием $\hat{L}_z$ на волновую функцию состояния T_{1g} в уравнении (11-55).

Поскольку для ионов $3d^1$ значение S равно $1/2$, всегда остается по крайней мере двукратное крамеровское вырождение. Для оценки влияния $\hat{\mathcal{H}}'_{\text{со}}$ на основное состояние удобно использовать в качестве базисной системы функции $|M_{L'}, M_S\rangle$, несмотря на то, что большинство этих функций не являются собственными функциями $\hat{\mathcal{H}}'_{\text{со}}$. Из шести возможных функций $|M_{L'}, M_S\rangle$ только $|\pm 1, \pm 1/2\rangle$ являются собственными функциями $\hat{\mathcal{H}}'_{\text{со}}$.

С этой точки зрения для обозначения полного углового момента системы удобно ввести квантовое число J' , аналогичное квантовому числу J для атомов. Смешанные состояния могут быть охарактеризованы собственными значениями $\hat{J}'_z$, а именно $M_{J'} = M_L + M_S$. Таким образом, функции $|\pm 1, \pm 1/2\rangle$ можно рассматривать как собственные функции с $M_{J'} = \pm 3/2$. Подействовав $\hat{\mathcal{H}}'_{co}$ [уравнение (12-1)] на функции $|\pm 1, \pm 1/2\rangle$, получим энергию

$$\begin{aligned} \langle \pm 1, \pm \frac{1}{2} | \hat{\mathcal{H}}'_{co} | \pm 1, \pm \frac{1}{2} \rangle = & -\alpha\lambda \langle \pm 1, \pm \frac{1}{2} | [\hat{L}'_z \hat{S}_z + \\ & + \frac{1}{2} (\hat{L}'_+ \hat{S}_- + \hat{L}'_- \hat{S}_+)] | \pm 1, \pm \frac{1}{2} \rangle = -\frac{\alpha\lambda}{2}. \end{aligned} \quad (12-2)$$

Функции $|0, \pm 1/2\rangle$ и $|\pm 1, \mp 1/2\rangle$, для которых $M_{J'} = \pm 1/2$, не являются собственными функциями $\hat{\mathcal{H}}'_{co}$, и поэтому необходимо решить вековой определитель. Матрица гамильтониана имеет вид

$$\mathcal{H}'_{co} = \begin{array}{cc} & \begin{array}{c} |\pm 1, \mp \frac{1}{2}\rangle \\ |0, \pm \frac{1}{2}\rangle \end{array} \\ \begin{array}{c} \langle \pm 1, \mp \frac{1}{2} | \\ \langle 0, \pm \frac{1}{2} | \end{array} & \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \alpha\lambda & -\frac{1}{\sqrt{2}} \alpha\lambda \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \alpha\lambda & 0 \end{bmatrix} \end{array}. \quad (12-3)$$

Решение соответствующего векового уравнения дает два значения энергии: $\alpha\lambda$ и $-\frac{1}{2}\alpha\lambda$. Следовательно, найдены только две различные энергии. Состояния, соответствующие этим энергиям, могут быть охарактеризованы двумя возможными значениями J' , а именно $1/2$ и $3/2$, т. е. можно записать

$$W_{3/2} = -\frac{1}{2} \alpha\lambda \quad (12-4a)$$

и

$$W_{1/2} = \alpha\lambda. \quad (12-4b)$$

Для ионов $3d^1$ значение λ больше нуля, поэтому уровень $W_{3/2}$ будет лежать ниже уровня $W_{1/2}$. Если $\alpha\lambda \gg kT$, то состояние, соответствующее этому уровню, будет единственным заметно заселенным. Таким образом, основное состояние будет четырехкратно вырожденным.

Для учета $\mathcal{H}'_{mag}$ [уравнение (12-1)] необходимы собственные функции основного состояния. Они могут быть получены подстановкой энергии, соответствующей состоянию $J' = 3/2$, в вековые уравнения, выведенные из уравнения (12-3). Основ-

ное состояние характеризуется следующими волновыми функциями:

$$\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle = \left| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (12-5a)$$

$$\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left| \pm 1, \mp \frac{1}{2} \right\rangle \pm \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 0, \pm \frac{1}{2} \right\rangle. \quad (12-5b)$$

Функции «кет» в левой части уравнений (12-5a) и (12-5b) соответствует $|J', M_{J'}\rangle$.

В этой задаче энергии и собственные функции могут быть получены более прямым способом, если считать, что

$$\hat{L}' \cdot \hat{S} = \frac{1}{2} [(\hat{L}' + \hat{S})^2 - \hat{L}'^2 - \hat{S}^2] = \frac{1}{2} (\hat{J}'^2 - \hat{L}'^2 - \hat{S}^2). \quad (12-6)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}'_{\text{co}} &= -\frac{\alpha\lambda}{2} (\hat{J}'^2 - \hat{L}'^2 - \hat{S}^2) = \\ &= -\frac{\alpha\lambda}{2} [J'(J'+1) - L'(L'+1) - S(S+1)]. \end{aligned} \quad (12-7)$$

Функции $|J', M_{J'}\rangle$ являются собственными функциями $\hat{\mathcal{H}}'_{\text{co}}$, а следовательно, энергии в уравнениях (12-4) получаются непосредственно действием оператора (12-7) на $|J', M_{J'}\rangle$.

Используя методы, описанные в разд. Б-7, можно получить собственные функции в виде комбинации $|M_{L'}, M_S\rangle$, последовательно действуя операторами

$$\hat{J}'_{\pm} = \hat{L}'_{\pm} + \hat{S}_{\pm}. \quad (12-8)$$

Например, действуя $\hat{J}'_-$ на уравнение (12-5a), найдем

$$(\hat{L}'_- + \hat{S}_-) \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{2} \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle + \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (12-9)$$

Перенормировка дает собственную функцию, соответствующую $J' = 3/2, M_{J'} = 1/2$, т. е. уравнение (12-5b).

Для $\mathbf{H} \parallel Z$

$$\hat{\mathcal{H}}'_{\text{mag}} = \beta (-\alpha \hat{L}'_z + g_e \hat{S}_z) H_Z. \quad (12-10)$$

Таким образом, энергии в магнитном поле равны

$$W_{3/2, \pm 3/2} = \pm (-\alpha + 1) \beta H_Z = \frac{2}{3} (-\alpha + 1) \beta H_Z \left(\pm \frac{3}{2} \right), \quad (12-11a)$$

$$W_{3/2, \pm 1/2} = 2 \left[\frac{1}{3} (-\alpha - 1) + \frac{2}{3} (+1) \right] \beta H_Z \left(\pm \frac{1}{2} \right) = \\ = \frac{2}{3} (-\alpha + 1) \beta H_Z \left(\pm \frac{1}{2} \right). \quad (12-11b)$$

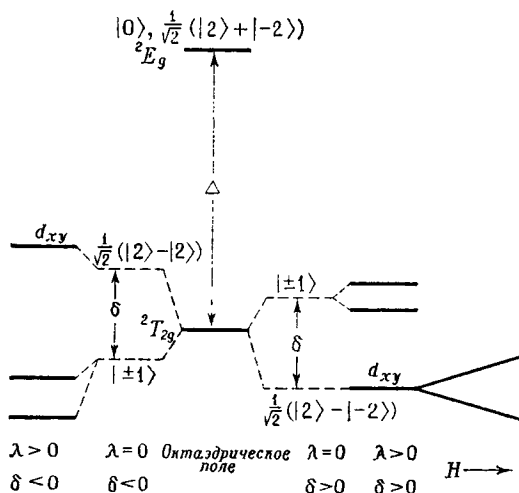


Рис. 12-1. Расщепление состояний иона $3d^1$ в октаэдрическом поле с дополнительным тетрагональным искажением, которое больше спин-орбитального взаимодействия.

Правая и левая стороны относятся к положительным и отрицательным значениям δ соответственно.

Для ионов в D -состоянии $\alpha \approx 1$, поэтому $g \approx 0$. Следовательно, нет ничего удивительного, что для ионов $3d^1$ с чисто октаэдрическим окружением не обнаружено резонансного поглощения.

$3d^1$ (окт. + тетраг.), $\Delta \gg \delta \gg \lambda$. Если бы не было спин-орбитального взаимодействия, то уровни иона $3d^1$ в тетрагональном поле должны были бы расщепиться так, как показано пунктирными линиями на рис. 12-1. Относительное расположение орбитального дублета или синглета зависит от знака константы тетрагонального расщепления. В последнем случае основное состояние является спиновым дублетом (крамерсов дублет) с $g_{\parallel} = g_{\perp} = g_e$, так как спин-орбитальное взаимодействие предполагается равным нулю.

Однако, как показано на рис. 12-1, даже небольшое спин-орбитальное взаимодействие полностью снимает орбитальное вырождение. Для случая $0 < \delta \gg \lambda$ приближительные значения компонент g можно вычислить исходя из соответствующих компонент тензора Λ . Примем ось Z за направление, вдоль которого будет происходить искажение симметрии. Тогда

$$\Lambda_{ZZ} = - \frac{[(1/\sqrt{2})(\langle 2| - \langle -2|) \hat{L}_z (1/\sqrt{2})(|2\rangle + |-2\rangle)]^2}{\Delta + 2\delta/3} \approx - \frac{4}{\Delta}. \quad (12-12)$$

Отсюда

$$g_{\parallel} = g_{ZZ} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta}. \quad (12-13)$$

Состояния $|\pm 1\rangle$, вырожденные в октаэдрическом поле, через $\hat{L}_-$ и $\hat{L}_+$ связаны с основным состоянием соответственно. Приближительное значение Λ_{XX} может быть получено следующим образом:

$$\Lambda_{XX} \approx - \frac{\left[\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (\langle 2| - \langle -2|) \frac{1}{2} \hat{L}_+ |1\rangle \right]^2 + \left[\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (\langle 2| - \langle -2|) \frac{1}{2} \hat{L}_- |1\rangle \right]^2}{\delta} = - \frac{1}{\delta}. \quad (12-14)$$

Следовательно,

$$g_{\perp} = g_{XX} = g_{YY} \approx g_e - \frac{2\lambda}{\delta}. \quad (12-15)$$

Таким образом, можно предсказать, что для иона $3d^1$ в тетрагональном поле с $0 < \delta \gg \lambda$, $\Delta \gg \delta$ как $g_{\perp}$, так и $g_{\parallel}$ меньше g_e . Кроме того, $g_{\perp}$ должно быть меньше $g_{\parallel}$. Для $\lambda/\delta = 0,1$ значение $g_{\perp}$ составляет примерно 1,8.

Спектры ЭПР были получены для следующих ионов с конфигурацией $3d^1$: Sc^{2+} , Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{5+} и Mn^{6+} . Несмотря на то что у всех ионов один d -электрон, вклад ковалентной связи становится все более заметным по мере увеличения их заряда. Результирующий перенос заряда от центрального иона на лиганды понижает эффективное значение параметра спин-орбитального взаимодействия и в некоторых случаях это может привести к изменению предполагаемой последовательности значений g -компонент. Таким образом, можно ожидать, что ионы с низким зарядом лучше всего будут удовлетворять модели кристаллического поля. В качестве примеров выберем ионы с конфигурацией $3d^1$, которые изучены в поле с аксиальной симметрией, хотя

большая часть исследованных спектров соответствует более низкой симметрии.

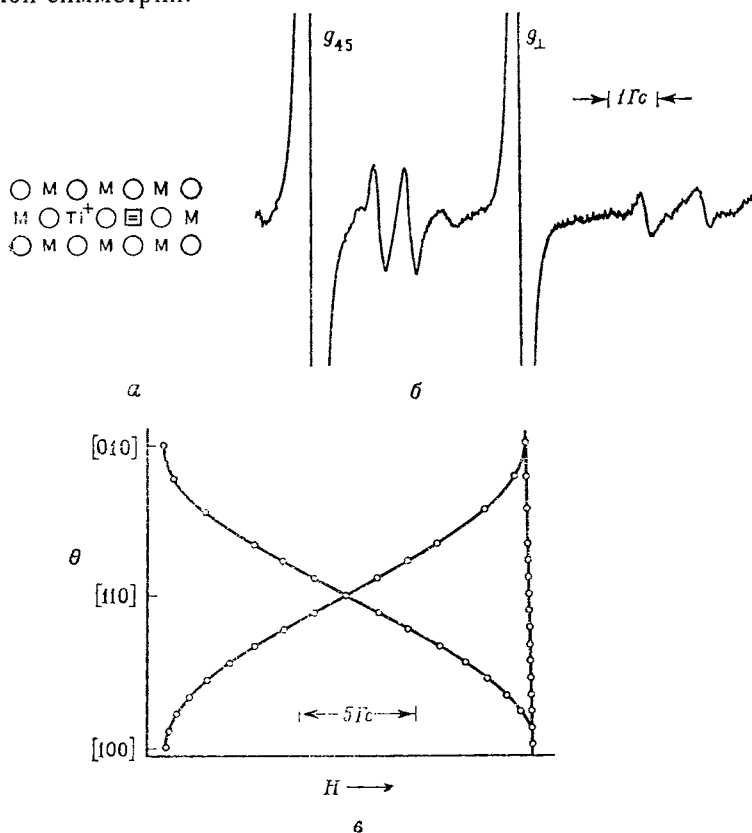


Рис. 12-2. а — Модель иона Ti^{3+} , захваченного ближайшей соседней катионной вакансией в CaO.

На этой схеме показаны только отклонения от обычного заряда.

б — Спектр ЭПР иона Ti^{3+} , расположенного в местах CaO с тетрагональной симметрией ($T=77$ К, $\nu=9,5$ ГГц).

Ось кристалла $\langle 110 \rangle$ ориентирована вдоль магнитного поля. Две пары более слабых линий возникают от ионов Ti^{3+} , расположенных в двух других местах CaO с тетрагональной симметрией (дефекты, вызывающие тетрагональное искажение, неизвестны [350]).

в — Изменение положения линий ЭПР иона Ti^{3+} в CaO в магнитном поле при повороте кристалла в плоскости (001).

Неизменяющаяся линия возникает от тех ионов Ti^{3+} , для которых ось симметрии всегда перпендикулярна магнитному полю.

Идеально простым примером иона $3d^1$ (окт.+тетраг.) может служить Ti^{3+} в октаэдрическом окисле (например, CaO). Симметрия понижается до тетрагональной, если ион Ti^{3+} связан с рядом расположенной катионной вакансией (рис. 12-2, а).

На рис. 12-2, в приведены данные по изменению положения в магнитном поле большинства интенсивных линий при повороте кристалла в плоскости (001). Неизменяющаяся линия обусловлена теми ионами Ti^{3+} , для которых тетрагональная ось $\langle 001 \rangle$ перпендикулярна направлению поля. Положение этой линии дает $g_{\perp}$, в то время как положение линий, для которых тетрагональная ось параллельна направлению $[100]$ или $[010]$, определяет $g_{\parallel}$. Из данных о положении линий СТС можно определить непосредственно $a_{\parallel}$ или a_{45} . Значение $A_{\perp}$ (которое трудно измерить из-за уширения линий) может быть вычислено с помощью уравнений (11-48) и (11-49); при этом членами второго порядка следует пренебречь. Анализ спектров ЭПР иона Ti^{3+} дает следующие результаты (задача 12-1):

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 1,9427, & a_{\parallel} &= 30,2 \text{ Гс}, & \frac{A_{\parallel}}{c} &= 0,00274 \text{ см}^{-1}, \\ g_{45} &= 1,9403, & a_{45} &= 22,7 \text{ Гс}, & \frac{A_{\perp}}{c} (\text{вычисл.}) &= 0,00099 \text{ см}^{-1}, \\ g_{\perp} &= 1,9380. \end{aligned}$$

Из ионов с конфигурацией $3d^1$ наиболее широко исследованы комплексы VO^{2+} . У этих ионов октаэдрическая симметрия сильно искажена тетрагональной компонентой кристаллического поля. Если неспаренный электрон в сильном тетрагональном поле локализован на орбитали d_{xy} (рис. 12-1), то δ настолько велико, что T_1 становится достаточно длинным для наблюдения спектра ЭПР при комнатной температуре (столь же сильная тетрагональная компонента поля имеется и в комплексах CrO^{3+} и MoO^{3+}).

Ион $VO(CN)_5^{3-}$ в КВг дает спектр (рис. 12-3), состоящий из двух групп линий (отношение интенсивностей 1:2). Менее интенсивная группа соответствует H , параллельному оси $V-O$, а более интенсивная — H , перпендикулярному оси $V-O$ [349]. Для этого иона $g_{\parallel} = 1,9711$ и $g_{\perp} = 1,9844$. Теория кристаллического поля правильно предсказывает, что оба g -фактора меньше g_e , но дает неправильную последовательность их значений: $g_{\parallel} > g_{\perp}$ [уравнения (12-13) и (12-15)]. Правильная последовательность g -факторов может быть получена, если ввести в расчет непосредственно молекулярные орбитали лиганда [351]. Расчеты такого рода показывают, что на величину $g_{\parallel}$ влияет только связь в (экваториальной) плоскости XY , в то время как связь атома кислорода вдоль оси Z влияет на $g_{\perp}$. Дальнейшее подтверждение непосредственного участия лигандов в образо-

вании эффективной орбитали неспаренного электрона дает сверхтонкое расщепление на ^{13}C для иона $\text{VO}(\text{CN})_5^{3-}$ в растворе [352].

$3d^1$ (окт. + тетраг.), $\Delta \gg \lambda \approx \delta$. Теперь рассмотрим более сложный случай, когда λ и δ — величины одинакового порядка. В этом случае нельзя разделить эффекты, связанные с λ и δ . Для получения энергий в нулевом магнитном поле следует действовать гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{тетраг}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{со}} \quad (12-16)$$

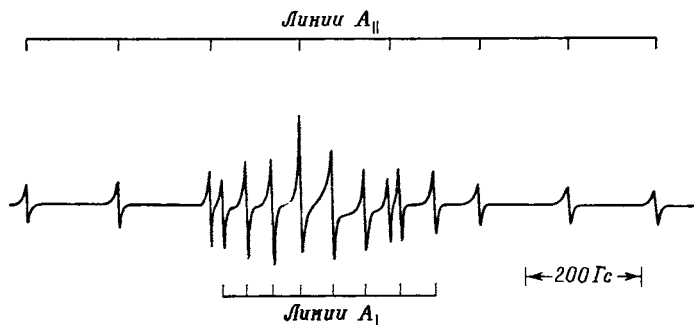


Рис. 12-3. Спектр ЭПР иона $\text{VO}(\text{CN})_5^{3-}$ в монокристалле КВг. Магнитное поле параллельно направлению [001].

на следующие шесть невозмущенные функции, которые характеризуют состояния T_{1g} :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| 2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle - \left| -2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \right) \equiv \left| G, \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \\ \left| +1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

и

$$\left| -1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle.$$

Оператор $\hat{\mathcal{H}}_{\text{тетраг}}$ дается уравнением (11-21). Однако, поскольку $\hat{\mathcal{H}}_{\text{окт}}$ не вызывает расщепления состояний T_{2g} , нет необходимости его включать в выражения для $\hat{\mathcal{H}}_{\text{тетраг}}$. Таким образом, уравнение (12-16) можно переписать в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\delta}{9} (3\hat{L}_z^2 - 6) + \lambda \left[\hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2} (\hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+) \right]. \quad (12-17)$$

Здесь $\delta = -9a_t$, а $\hat{\mathcal{H}}_{\text{со}}$ взят из уравнения (11-32).

Поскольку существует шесть базисных функций, матрица гамильтониана имеет размер 6×6 . Две функции $|1, -1/2\rangle$ и $|-1, +1/2\rangle$ уже являются собственными функциями $\hat{\mathcal{H}}$. Оставшаяся часть гамильтониана может быть представлена в виде двух матриц 2×2 :

$$\mathcal{H}_1 = \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \langle +1, +\frac{1}{2} | \\ \langle G, -\frac{1}{2} | \end{array} & \begin{bmatrix} +\frac{\delta}{3} + \frac{\lambda}{2} & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \\ \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & -\frac{2\delta}{3} \end{bmatrix} \\ \begin{array}{c} | -1, -\frac{1}{2} \rangle \\ | G, +\frac{1}{2} \rangle \end{array} & \end{array} \quad (12-18a)$$

$$\mathcal{H}_2 = \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \langle -1, -\frac{1}{2} | \\ \langle G, +\frac{1}{2} | \end{array} & \begin{bmatrix} \frac{\delta}{3} + \frac{\lambda}{2} & -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} \\ -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} & -\frac{2\delta}{3} \end{bmatrix} \\ \begin{array}{c} | +1, +\frac{1}{2} \rangle \\ | G, -\frac{1}{2} \rangle \end{array} & \end{array} \quad (12-18b)$$

Если $\lambda=0$, то функции не смешиваются. Функции $|\pm 1, \pm 1/2\rangle$ и $|\pm 1, \mp 1/2\rangle$ вырождены и соответствующие состояния отделены промежутком энергии δ от состояний, описываемых функциями $|G, \pm 1/2\rangle$.

Для функций $|\pm 1, \mp 1/2\rangle$ собственное значение энергии равно

$$W_0 = \delta \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2} \eta \right), \quad (12-19a)$$

где $\eta = \lambda/\delta$. Две рассмотренные выше матрицы могут быть диагонализированы с помощью матрицы поворота координат методом, описанным в разд. А-5д. Используя уравнения (А-72д) и (А-72е), найдем

$$W_{\pm} = \frac{\delta}{2} \left[\left(\frac{1}{2} \eta - \frac{1}{3} \right) \pm \mathcal{J} \right], \quad (12-19b)$$

где

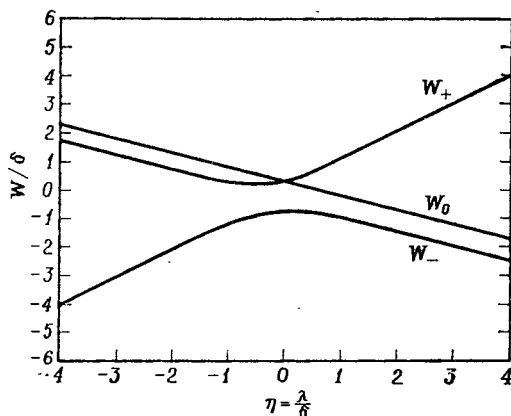
$$\mathcal{J} = \left[\left(1 + \frac{1}{2} \eta \right)^2 + 2\eta^2 \right]^{1/2}. \quad (12-19b)$$

На рис. 12-4 для трех значений энергии приведены графики зависимости W/δ от η . В пределе при $\delta \rightarrow 0$ одно из этих состояний переходит в $W=\lambda$, а два других состояния — в $W = -\frac{\lambda}{2}$.

Этот результат был получен в уравнениях (12-4).

Собственные функции $|\psi_+\rangle$, $|\psi'_+\rangle$, $|\psi_-\rangle$, $|\psi'_-\rangle$, соответствующие W_+ и W_- , также можно получить методами, рассмотренными в разд. А-5. Функции $|\psi_+\rangle$ и $|\psi'_+\rangle$ образуют крамерсов дублет, энергия которого в нулевом магнитном поле равна W_+ . Аналогично у второго крамерсова дублета $|\psi_-\rangle$ и $|\psi'_-\rangle$ в нулевом поле энергия равна W_- .

$$|\psi_+\rangle = \cos \omega \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle - \sin \omega \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (12-20a)$$



Р и с. 12-4. Зависимость расщепления уровней энергии состояния T_{2g} иона $3d^1$ (окт.+тетраг.) от отношения λ/δ .

$$|\psi'_+\rangle = \cos \omega \left| G, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sin \omega \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (12-20б)$$

$$|\psi_-\rangle = \cos \omega \left| G, \frac{1}{2} \right\rangle + \sin \omega \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (12-20в)$$

$$|\psi'_-\rangle = \cos \omega \left| G, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sin \omega \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle. \quad (12-20г)$$

Из уравнений (А-72), следует, что

$$\operatorname{tg} 2\omega = \frac{\sqrt{2}\eta}{1 + \frac{1}{2}\eta}, \quad (12-21a)$$

$$\sin^2 \omega = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1 + \frac{1}{2}\eta}{\mathcal{J}} \right), \quad (12-21б)$$

$$\cos^2 \omega = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1 + \frac{1}{2}\eta}{\mathcal{J}} \right), \quad (12-21в)$$

$$\sin \omega \cos \omega = \frac{\eta}{\sqrt{2}\mathcal{J}}. \quad (12-21г)$$

Чтобы определить значения $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ для основного состояния (энергия W_{-}), следует действовать $\hat{\mathcal{H}}_{\text{маг}}$ [уравнение (11-44)] на $|\psi_{-}\rangle$ и $|\psi'_{-}\rangle$. Объединим фиктивный спин $S' = 1/2$ с основным состоянием. Тогда $M_{S'} = 1/2$ связано с $|\psi_{-}\rangle$, а $M_{S'} = -1/2$ — с $|\psi'_{-}\rangle$.

$$\left\langle \frac{1}{2} \left| g_{\parallel} \beta H_Z \hat{S}'_z \right| \frac{1}{2} \right\rangle = \left\langle \psi_{-} \left| \beta H_Z (\hat{L}_z + g_e \hat{S}_z) \right| \psi_{-} \right\rangle, \quad (12-22a)$$

$$\left\langle \frac{1}{2} \left| g_{\parallel} \beta H_X \frac{\hat{S}'_+}{2} \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = \left\langle \psi_{-} \left| \beta H_X \frac{(\hat{L}_+ + g_e \hat{S}_+)}{2} \right| \psi'_{-} \right\rangle. \quad (11-226)$$

Подстановка уравнений (12-20) и (12-21) в уравнения (12-22) дает

$$g_{\parallel} = g_e (\cos^2 \omega - \sin^2 \omega) - 2 \sin^2 \omega \approx \frac{1}{\mathcal{J}} \left[3 \left(1 + \frac{1}{2} \eta \right) - \mathcal{J} \right], \quad (12-23a)$$

$$g_{\perp} = g_e \cos^2 \omega - 2\sqrt{2} \sin \omega \cos \omega \approx \frac{1}{\mathcal{J}} \left(\mathcal{J} + 1 - \frac{3\eta}{2} \right). \quad (12-236)$$

Отметим, что $\mathcal{J} \rightarrow 3/2\eta$ при $\delta \rightarrow 0$ [уравнение (12-19в)], а $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ стремятся к нулю при $\lambda > 0$. Это согласуется с выводом, полученным в разд. 12-1 для чисто октаэдрической симметрии. Однако для $\lambda < 0$ и $\delta = 0$ основное состояние соответствовало бы $J' = 1/2$. В этом случае $g_{\parallel} = -2$ и $g_{\perp} = 2$, т. е. $g_{\perp}$ и $g_{\parallel}$ равны предельным значениям при $\eta \rightarrow -\infty$ (рис. 12-5). Это — пример отрицательной величины g -фактора. $\mathcal{J} \rightarrow 1$, а $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ стремятся к 2 при $\eta \rightarrow 0$. На рис. 12-5 приведены зависимости этих компонент g от η (в задаче 12-4 рассматривается случай $\delta < 0$).

В приведенном выше рассмотрении состояниями E_g пренебрегали. Поскольку отношения λ/Δ малы, их эффект может быть оценен с помощью теории возмущений. Тогда (задача 12-3) к выражениям (12-23) следует добавить следующие члены:

$$\Delta g_{\parallel} = -\frac{8\lambda}{\Delta} \left(\cos^2 \omega + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \omega \cos \omega \right), \quad (12-24a)$$

$$\Delta g_{\perp} = \frac{8\lambda}{\Delta} \left(\sin \omega \cos \omega + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin^2 \omega \right). \quad (12-246)$$

Спектр ЭПР иона Ti^{3+} в $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ характеризуется $g_{\parallel} = 1,25$ и $g_{\perp} = 1,14$. Несмотря на тригональное искажение, для

оценки g -компонент в первом приближении можно воспользоваться уравнениями (12-23) [351]. Из рис. 12-5 следует, что для свободного иона $\eta \approx 0,6$, $\lambda = 0,154 \text{ см}^{-1}$, отсюда $\delta \approx 250 \text{ см}^{-1}$.

$3d^1$ (окт.+тригон.). Существует очень большое число ионов $3d$ в октаэдрическом окружении с небольшим тригональным искажением. Диагональ куба, вписанного в октаэдр, является тригональной осью. Сжатие или растяжение октаэдра вдоль этого направления добавляет тригональную компоненту к кристаллическому полю. Самым простым является случай $3d^1$. Вы-

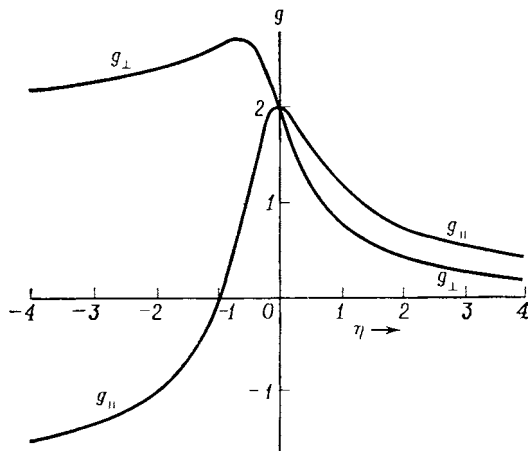


Рис. 12-5. Зависимость значений g -компонент иона $3d^1$ (окт.+тетраг.) от $\eta = \lambda/\delta$.

бор Z в качестве тригональной оси значительно упрощает выражения операторов кристаллического поля и волновых функций [305a]. Уровни энергии и волновые функции для иона $3d^1$ (окт.+тригон.) приведены на рис. 11-25. Расщепление уровней энергии и g -компоненты иона $3d^1$ (окт.+тригон.) те же, что и в случае $3d^1$ (окт.+тетраг.) (задача 11-7).

Хорошим примером иона $3d^1$ (окт.+тригон.) может служить ацетилацетонат титана в ацетилацетонате алюминия. Здесь $g_{\parallel} = 2,000$, $g_{\perp} = 1,921$, $A_{\parallel}/c = 0,00063 \text{ см}^{-1}$ и $A_{\perp}/c = 0,00175 \text{ см}^{-1}$ [354]. Неопределенность в величине $g_{\parallel}$ позволяет Δ принимать значения в интервале 2000—30 000 см^{-1} . Тем не менее никакого оптического поглощения не обнаружено в области 5000—14 000 см^{-1} . Температурная зависимость T_1 указывает, что Δ лежит в интервале 2000—5000 см^{-1} .

$3d^5$ (н.с.) (окт.+тетраг.). У низкоспинового иона $3d^5$ в октаэдрическом поле порядок уровней энергии и системы орбиталей такой же, как у иона $3d^1$ (окт.). Поскольку на t_{2g} -орбиталях

расположены пять d -электронов, этот ион можно рассматривать как систему с одной положительной дыркой на t_{2g} -орбиталях. Следовательно, $\lambda < 0$.

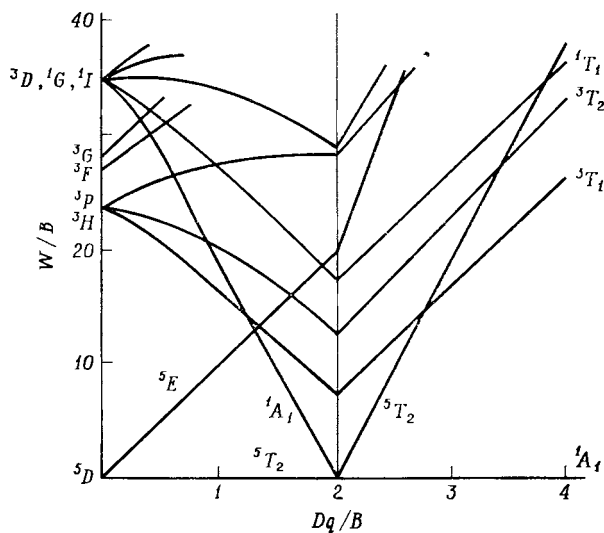


Рис. 12-6. Диаграмма Танабэ—Сугано для иона $3d^6$ в кристаллическом поле октаэдрической симметрии.

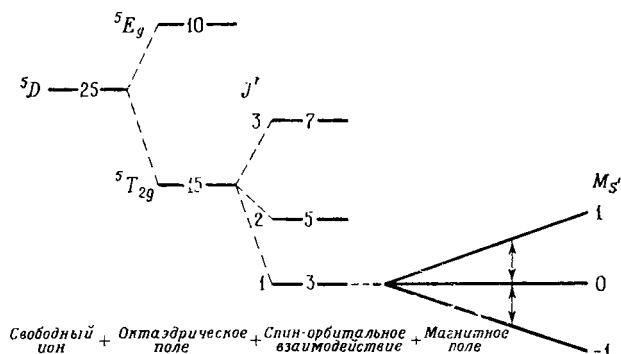


Рис. 12-7. Последовательность расщепления энергетических состояний иона $3d^6$ (в. с.) (окт.).

В чисто октаэдрическом поле два перехода, показанные справа, должны регистрироваться при одном и том же значении поля.

Примерами могут служить ионы типа MX_6^{n-} , для которых координационная сфера должна была бы иметь октаэдрическую симметрию. Однако у них обычно наблюдается небольшое ромбическое или тетрагональное искажение. Для этих систем δ и

λ сравнимы по величине и g -факторы описываются уравнениями (12-23). Поскольку δ положительно, $\eta < 0$, и следует пользоваться левой стороной рис. 12-5. Например, ион Fe^{3+} в $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ дает спектр ЭПР с $g_{\parallel} = 0,915$ и $g_{\perp} \approx 2,2$ [355]. Это соответствует $\eta \approx -0,5$. Для свободного иона $\lambda = -103 \text{ см}^{-1}$, поэтому $\delta \approx 200 \text{ см}^{-1}$.

$3d^9$ (тетраэд. + тетраг.). Ион $3d^9$ в тетраэдрическом поле с тетрагональным искажением можно рассматривать как систему t_{2g} -орбиталей с одной положительной дыркой. Уровни энергии этой системы будут расщепляться аналогично случаю $3d^1$ (окт. + тетраг.). Некоторые уравнения, приведенные ранее, применимы и к этой системе, однако здесь $\lambda < 0$. К сожалению, несмотря на наличие нескольких примеров ионов $3d^9$ в тетраэдрическом окружении, полностью отсутствуют случаи с простым тетрагональным искажением.

$3d^6$ (в. с.) (окт.). В среднем октаэдрическом кристаллическом поле состояние ^5D газообразного иона $3d^6$ расщепляется так, что низшим уровнем становится $^5T_{2g}$ (рис. 12-6 и 12-7). Случай сильного поля не представляет интереса, так как он соответствует диамагнитному основному состоянию. В случае слабого поля спин-орбитальное взаимодействие вызывает расщепление основного состояния, определяемое квантовым числом J' , ко-

торое может принимать значения 3, 2 и 1. Действие $\hat{\mathcal{H}}'_{\text{с.о.}}$ [уравнение (12-7)] на собственные функции $|J', M_{J'}\rangle$ дает следующие значения энергии:

$$W_3 = -2\alpha\lambda \approx -2\lambda, \quad (12-25a)$$

$$W_2 = \alpha\lambda \approx \lambda, \quad (12-25b)$$

$$W_1 = 3\alpha\lambda \approx 3\lambda. \quad (12-25b)$$

Индексы у W относятся к значениям J' . При рассмотрении спин-орбитального взаимодействия с состояниями, возникающими из E_g , к каждому выражению энергии [уравнения (12-25)] следует добавить член $-\frac{18}{5} \lambda^2/\Delta$.

Поскольку для ионов $3d^6$ значение λ меньше нуля, состояние с энергией W_1 лежит ниже остальных состояний (рис. 12-7). Если температура достаточно низкая, то этот уровень будет единственным значительно заселенным. Поскольку состояние с энергией W_1 трижды вырождено, основное состояние может быть охарактеризовано фиктивным спином $S' = 1$. Волновые функции $|J', M_{J'}\rangle$, соответствующие трем компонентам основ-

ного состояния, могут быть записаны в виде линейной комбинации исходных функций $|M_L, M_S\rangle$:

$$|1, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} |-1, 0\rangle - \sqrt{\frac{3}{10}} |0, -1\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}} |1, -2\rangle, \quad (12-26a)$$

$$|1, 0\rangle = \sqrt{\frac{2}{5}} |0, 0\rangle - \sqrt{\frac{3}{10}} [|1, -1\rangle + |-1, 1\rangle], \quad (12-26b)$$

$$|1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} |1, 0\rangle - \sqrt{\frac{3}{10}} |0, 1\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}} |-1, 2\rangle. \quad (12-26b)$$

Эти функции получены по методу, описанному в разд. Б-7 (задача 12-5). В магнитном поле состояниям (12-26) соответствуют следующие значения энергетических уровней [356]:

$$W_{-1} = \beta H \left(-\frac{3}{2} g_e - \frac{k'}{2} + \frac{18\lambda}{5\Delta} \right), \quad (12-27a)$$

$$W_0 = 0, \quad (12-27b)$$

$$W_{+1} = \beta H \left(\frac{3}{2} g_e + \frac{k'}{2} - \frac{18\lambda}{5\Delta} \right), \quad (12-27b)$$

где k' (< 1) называется фактором орбитального затухания. Его вводят для учета делокализации электронов по лигандам. Следовательно, для ионов $3d^6$ (в. с.) (окт.) с $k' \approx 1$

$$g = \frac{7}{2} - \frac{18\lambda}{5\Delta}. \quad (12-28)$$

В случае свободного иона Fe^{2+} значение λ равно -103 см^{-1} . В MgO значение Δ примерно составляет $10\,000 \text{ см}^{-1}$. Тогда значение g , согласно уравнению (12-28), должно быть равно 3,494. Экспериментально $g = 3,428$ [356]. Вычисленные и экспериментальные g -факторы согласуются, если в уравнениях (12-27) $k' \approx 0,8$.

Спин-орбитальное взаимодействие для состояния $^5T_{2g}$ ведет к настолько короткому времени спин-решеточной релаксации, что регистрация спектра ЭПР становится возможной лишь при 20 К и ниже. Возможно, ион Fe^{2+} взаимодействует со своим окружением сильнее, чем любой другой ион с конфигурацией $3d$. Небольшие отклонения от точной октаэдрической симметрии приводят к большим расщеплениям в нулевом магнитном поле. В то время как для других ионов $3d$ (за исключением ионов

$3d^8$) в кристаллах MgO ширина сигнала составляет приблизительно 0,5 Гс, линия в спектре ЭПР иона Fe^{2+} может достигать ширины 500 Гс. Распределение остаточных деформаций приводит к тому, что состояние $|0\rangle$ смещается относительно состояний $|+1\rangle$ и $|-1\rangle$ для различных центров на разные величины. Знак константы расщепления в нулевом магнитном поле может быть либо положительным, либо отрицательным, т. е. в нулевом магнитном поле состояние $|0\rangle$ может лежать либо выше, либо ниже состояний $|\pm 1\rangle$. Этот случай аналогичен случаю иона Ni^{2+} , рассмотренному в разд. 11-76.

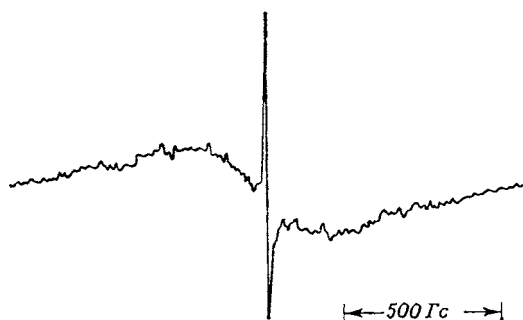


Рис. 12-8. Спектр ЭПР иона Fe^{2+} в MgO с октаэдрической симметрией при 4,2 К ($\nu=25$ ГГц) [357].

Центральная узкая линия соответствует двухквантовому переходу, который наблюдается при высоких уровнях мощности СВЧ.

На рис. 12-8 показана широкая линия Fe^{2+} в MgO , наблюдаемая при 4,2 К на СВЧ-частоте 25 ГГц. Большая ширина линий приписывается хаотическим отклонениям кристаллического поля от точно октаэдрической симметрии. Узкая линия в центре соответствует двухквантовому переходу, который рассматривался в разд. 11-76 для случая Ni^{2+} . Полагая, что g -фактор широкой линии можно определить по центральному двухквантовому переходу, находим, что $g=3,4277$. Кроме того, в поле, равном приблизительно половине значения поля, соответствующего положению широкой линии, дополнительно наблюдается искаженная линия. Этот переход соответствует $\Delta M=2$ и должен быть запрещенным в кристаллическом поле точно октаэдрической симметрии. Наличие этого перехода также указывает на существование искажений в октаэдрической симметрии.

12-16. Ионы в F -состоянии

$3d^2$ (окт.). Для ионов $3d^2$ в октаэдрическом поле низшим является состояние T_{1g} (рис. 12-9 и 12-10). В этом случае $S=1$. Спин-орбитальное взаимодействие снова приводит к расщеплению

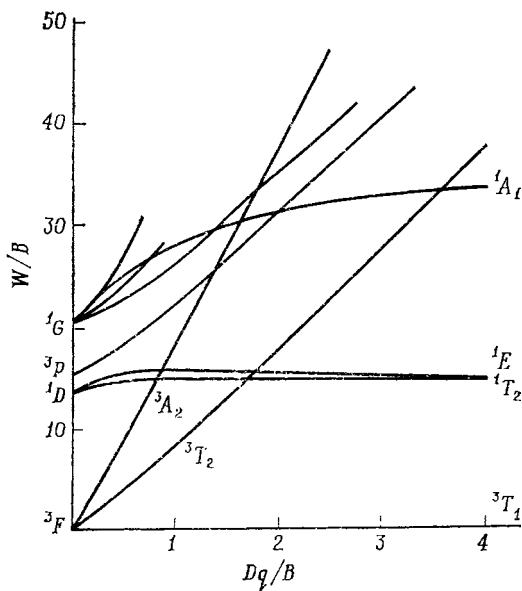


Рис. 12-9. Диаграмма Танабе—Сугано для ионов d^2 в октаэдрическом поле.

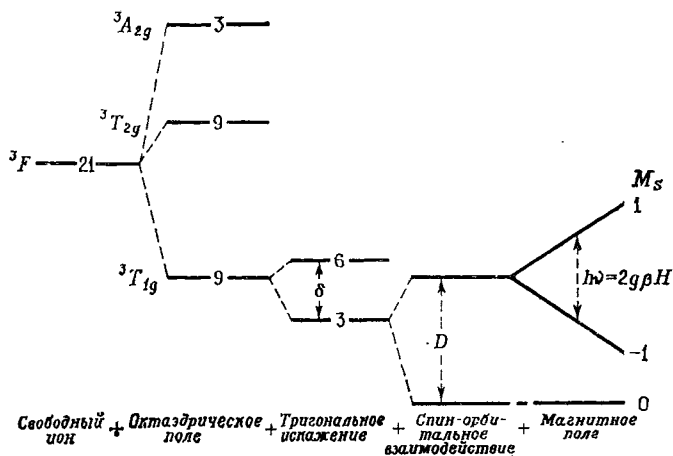


Рис. 12-10. Расщепление состояний ^3F иона d^2 в октаэдрическом поле; дополнительные расщепления возникают от тригонального искажения и спин-орбитального взаимодействия.

В магнитном поле при комнатных температурах можно наблюдать переходы между состояниями $|\pm 1\rangle$, но интенсивность поглощения падает при температурах, для которых $kT \approx h\nu$.

уровней, определяемому квантовым числом J' , которое в рассматриваемом случае может принимать значения 2, 1 и 0. Энергии этих трех состояний, вычисленные по методам, описанным в разд. 12-1а, равны

$$W_2 = -\alpha\lambda, \quad (12-29a)$$

$$W_1 = \alpha\lambda, \quad (12-29б)$$

$$W_3 = 2\alpha\lambda. \quad (12-29в)$$

Поскольку для ионов $3d^2$ значение λ больше нуля, состояние с энергией W_2 будет самым низким. Собственные функции, соответствующие $J'=2$, таковы (разд. Б-7):

$$|2, \pm 2\rangle = |\pm 1, \pm 1\rangle, \quad (12-30a)$$

$$|2, \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\pm 1, 0\rangle + |0, \pm 1\rangle), \quad (12-30б)$$

$$|2, 0\rangle = \frac{1}{2} \left[|1, -1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |0, 0\rangle + \frac{1}{2} |-1, 1\rangle \right]. \quad (12-30в)$$

Функции слева соответствуют $|J', M_J\rangle$, а справа — $|M_L, M_S\rangle$.

В магнитном поле энергии, вычисленные с помощью $\hat{\mathcal{H}}'_{\text{маг}}$ [уравнение (12-1)], равны

$$W_{2, \pm 2} = \pm \beta(-\alpha + 2)H_Z \approx \left(\frac{1}{4}\right)\beta H_Z(\pm 2), \quad (12-31a)$$

$$W_{2, \pm 1} = \pm \beta\left(-\frac{\alpha}{2} + 1\right)H_Z \approx \left(\frac{1}{4}\right)\beta H_Z(\pm 1), \quad (12-31б)$$

$$W_{2, 0} = 0. \quad (12-31в)$$

Таким образом, для рассматриваемого случая $g \approx 1/4$. Выражения для энергий (12-31) не совсем корректны, так как существуют небольшие дополнительные члены, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием в T_{2g} -состояниях. Ни о каких примерах, соответствующих этому случаю, не сообщалось.

$3d^2$ (окт. + тригон.). Известны только примеры иона с конфигурацией $3d^2$ в октаэдрическом поле с сильным тригональным искажением. Эти поля вызывают такое расщепление, что орбитальный синглет будет обладать самой низкой энергией. Большое расщепление в нулевом поле, наблюдающееся в этих случаях, обусловлено спин-орбитальным взаимодействием с верхними компонентами состояний T_{1g} . Как показано на рис. 12-10, это взаимодействие оставляет невырожденное состояние на низ-

шем уровне. Резонансный переход обнаруживается между состояниями с $M_S = \pm 1$.

Поскольку два электрона при взаимодействии дают $S=1$, существует вероятность расщепления в нулевом поле. Из измерений магнитной восприимчивости следует, что величина D/hc составляет около 5 см^{-1} . Это означает, что состояния, которые при высоких полях описываются функциями $|+1\rangle$ и $|-1\rangle$, в обычных магнитных полях будут удалены слишком далеко от состояния $|0\rangle$, что не позволяет наблюдать переходы $\Delta M_S = 1$. В искаженном тригональном поле не равное нулю значение параметра асимметрии E отражает смешивание состояний $|+1\rangle$ и $|-1\rangle$. Это дает возможность наблюдать переходы « $\Delta M_S = 2$ ». Как упоминалось в разд. 10-7, переходы $\Delta M_S = 2$ обусловлены компонентами СВЧ-поля, которые параллельны постоянному полю.

Ионы V^{3+} и Cr^{4+} , внедренные в Al_2O_3 (корунд) вместо Al^{3+} , детально иллюстрируют некоторые типичные свойства ионов с четным числом электронов [358, 359]. В структуре корунда все ионы Al^{3+} лежат вдоль тригональной оси искаженного октаэдра, образованного шестью ионами кислорода. Тригональное искажение расщепляет основное состояние ${}^3T_{1g}$ иона V^{3+} (рис. 11-6, б) на орбитально синглетное состояние A_{2g} , занимающее низший уровень, и орбитально дважды вырожденное состояние E_g , расположенное на 1200 см^{-1} выше. Сильное спин-орбитальное взаимодействие с этим низколежащим возбужденным состоянием приводит к короткому времени T_1 , поэтому необходимо проводить измерения ЭПР при 4 К и ниже.

Изотоп ${}^{51}V$ с $I=7/2$ является единственным стабильным изотопом ванадия. Его гиромангнитное отношение велико, и поэтому сверхтонкое расщепление обычно наблюдается. Спин-гамильтониан для $S=1$ может быть записан в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \left[g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) \right] + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{2}{3} \right) + h A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z + \\ + \frac{1}{2} h A_{\perp} (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+). \quad (12-32)$$

Если $\mathbf{H} \parallel Z$, где Z — тригональная ось, то уравнение (12-32) можно аппроксимировать эффективным гамильтонианом, в котором не учитываются компоненты x и y . Членом $D \hat{S}_z^2$, одинаково влияющим на состояния $|\pm 1\rangle$, можно также пренебречь. Тогда

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}} = g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + h A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z. \quad (12-33)$$

Действие $\hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}}$ на волновые функции $|\pm 1\rangle$ дает выражение для энергии перехода

$$\Delta W = h\nu = 2g_{\parallel}\beta H_Z + 2hA_{\parallel}M_I. \quad (12-34)$$

Если $\mathbf{H}$ расположено под углом θ к оси Z , то в уравнении (12-34) $g_{\parallel}$ следует заменить на $g_{\parallel}\cos\theta$. Тогда резонансное значение поля $H_r(M_I)$ для сверхтонкой компоненты, соответствующей M_I , равно

$$H_r(M_I) = \frac{\frac{1}{2}h\nu_0 - hA_{\parallel}M_I}{g_{\parallel}\beta}. \quad (12-35)$$

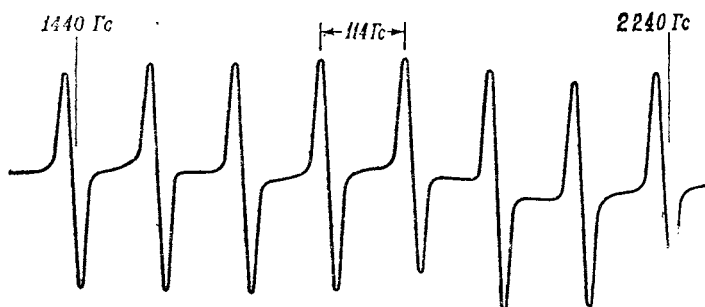


Рис. 12-11. Спектр ЭПР иона V^{3+} в Al_2O_3 при 4,2 К [358].

Магнитное поле $\mathbf{H}$ направлено вдоль тригональной оси.

Из спектра, приведенного на рис. 12-11, следует, что расстояния между компонентами почти одинаковы и составляют приблизительно 110 Гс. Обычно для такого большого сверхтонкого расщепления часто наблюдаются неодинаковые расстояния между компонентами, обусловленные сдвигами второго порядка. Как показано в разд. В-7 и В-9, эти сдвиги вызваны членами $\hat{S}_+\hat{I}_- + \hat{S}_-\hat{I}_+$. Однако эти операторы не смешивают функции $|\pm 1\rangle$ друг с другом. Они смешивают функции $|\pm 1\rangle$ и $|0\rangle$, но последняя слишком далеко удалена, чтобы переходы могли наблюдаться при обычных условиях. Использование импульсных магнитных полей до 100 кГс позволяет наблюдать переходы между состояниями $|-1\rangle$ и $|0\rangle$ [360]. Значение D/hc , вычисленное из этих данных, составляет $7,85 \pm 0,4 \text{ см}^{-1}$.

Ион Cr^{4+} в Al_2O_3 очень близок по своим свойствам изоэлектронному иону V^{3+} . Для Cr^{4+} значения параметров таковы: $g_{\parallel} = 1,90$, $D/hc \approx 7 \text{ см}^{-1}$ и $E/hc < 0,05 \text{ см}^{-1}$ [361].

$3d^7$ (в. с.) (окт.). В октаэдрическом поле состояние ^4F газобразных ионов с конфигурацией $3d^7$ расщепляется таким

образом, что состояние ${}^4T_{1g}$ будет занимать низший уровень энергии (рис. 11-6, б и 12-12).

Эта ситуация аналогична случаю $3d^1$ (окт.). Поэтому можно считать, что у основного состояния $L'=1$. Уровни энергии определяются тем же способом, что и в разд. 12-1а, за исключе-

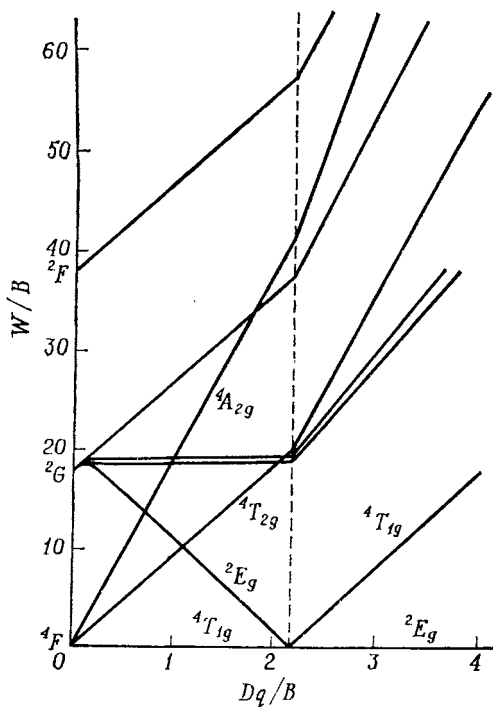


Рис 12-12. Диаграмма Танабе—Сугано для иона $3d^7$ в октаэдрическом поле.

нием того, что теперь $S=3/2$. Следовательно, для рассматриваемой системы J' принимает значения $5/2$, $3/2$ и $1/2$, а соответствующие значения энергии равны

$$W_{5/2} = -\frac{3}{2} \alpha \lambda \approx -\frac{9}{4} \lambda, \quad (12-36a)$$

$$W_{3/2} = \alpha \lambda \approx \frac{3}{2} \lambda, \quad (12-36б)$$

$$W_{1/2} = \frac{5}{2} \alpha \lambda \approx \frac{15}{4} \lambda. \quad (12-36в)$$

Эти энергетические уровни приведены на рис. 12-13.

Для ионов $3d^7$ значение λ меньше нуля, следовательно, $W_{1/2}$ будет соответствовать состоянию с самой низкой энергией. Если $\alpha\lambda \gg kT$, то состояние с $J' = 1/2$ будет единственным значительно заселенным. Таким образом, в отсутствие магнитного поля основное состояние будет дважды вырожденным.

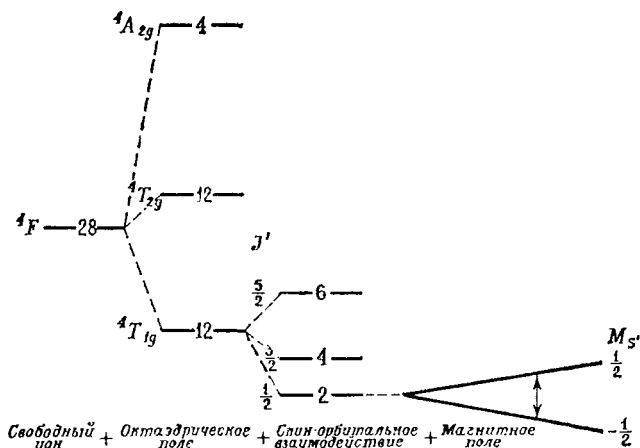


Рис. 12-13. Расщепление энергетических уровней иона $3d^7$ (окт.), обусловленное спин-орбитальным взаимодействием в основном состоянии.

Используя метод, описанный в разд. Б-7, находим следующие собственные функции, соответствующие $J' = 1/2$:

$$\left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \mp 1, \pm \frac{3}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} \left| 0, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} \left| \pm 1, \mp \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (12-37)$$

где функция слева соответствует $|J', M_{J'}\rangle$.

Действие $\hat{\mathcal{H}}_{\text{маг}}$ [уравнение (12-1)] для случая $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$ дает

$$\begin{aligned} W_{1/2, \pm 1/2} &= \pm \beta H_Z \left[\alpha \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{6} \right) + \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{6} \right) \right] = \\ &= \left(\frac{2}{3} \alpha + \frac{10}{3} \right) \beta H_Z \left(\pm \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (12-38)$$

Для ионов в F -состоянии $\alpha \approx 3/2$, поэтому $g \approx 4.33$. В приближении второго порядка спин-орбитальное взаимодействие вносит

вклад в g , равный $-15\lambda/2\Delta$. Поскольку основное состояние $W_{1/2}$ дважды вырождено, ионы $3d^7$ в октаэдрическом поле часто описываются спин-гамильтонианом, члены которого содержат эффективный спин $S' = 1/2$, хотя в действительности спин системы равен $3/2$.

Ион Co^{2+} , который исследовали в самых разнообразных окружениях, — наилучший из известных примеров иона $3d^7$ (в. с.) (окт.) [362]. Поскольку единственным природным изотопом является ^{59}Co ($I = 7/2$ с большим гироманнитным отношением), обычно удается разрешить октет СТС. При нормальных температурах T_1 очень мало, так как кватерное и секстетное состояния выше основного только на несколько сотых обратных сантиметров (рис. 12-13). Поэтому измерения должны проводиться при 20 К или ниже. Даже в искаженном октаэдрическом поле уместно использовать следующий спин-гамильтониан:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + h \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}}. \quad (12-39)$$

В чисто октаэдрическом поле спектр изотропен, но наблюдаются заметные сдвиги второго порядка (рис. 1-9). Для оценки этих сдвигов можно использовать уравнение (4-2).

Из уравнения (12-38) следует, что в первом приближении g -фактор равен 4,33. Это достаточно близко к экспериментально наблюдаемым значениям 4,2785 в MgO [363] и 4,372 в CaO [364]. Для этих двух кристаллов отношение A/c равно 0,009779 и 0,01322 см^{-1} соответственно, а постоянные решеток составляют 0,420 и 0,482 нм. Следовательно, в CaO на ион Co^{2+} действует более слабое кристаллическое поле, чем в MgO . Это объясняет, почему СТВ больше в CaO , чем в MgO . Вероятно, ковалентная связь в этом кристалле меньше, чем в MgO .

В искаженных октаэдрических полях наличие как спин-орбитального взаимодействия, так и неоктаэдрической компоненты кристаллического поля ведет к заметно различающимся g -компонентам (разд. 12-1а). Например, для Co^{2+} в TiO_2 они таковы: $g_{xx} = 2,090$, $g_{yy} = 3,725$ и $g_{zz} = 5,860$.

Рассмотрим изoeлектронный ион Fe^+ (разд. 1-6). В MgO [327] $g = 4,1307$ и A/c (^{57}Fe) $= 0,00101$ см^{-1} , в то время как в CaO [365] $g = 4,1579$ и $A/c = 0,00339$ см^{-1} . Снова сверхтонкое взаимодействие в CaO больше, чем в MgO .

Ион Ni^{3+} исследовали в различных окружениях. Дополнительный заряд на ионе (по сравнению с Co^{2+}) может вызвать увеличение силы кристаллического поля, достаточное для смещения иона в область высокого поля (низкий спин) на диаграмме Танабе—Сугано (рис. 12-12). Этот случай $3d^7$ (н. с.) (окт.) рассмотрен в разд. 12-1в.

12-1в. Расщепления, обусловленные эффектом Яна—Теллера

$3d^9$ (окт.). Ион $3d^9$ имеет конфигурацию $t_{2g}^6 e_g^3$. Поэтому можно считать, что на орбиталях e_g системы имеется одна положительная дырка. В чисто октаэдрическом кристаллическом поле вырождение орбиталей e_g должно сохраниться. Даже с учетом спин-орбитального взаимодействия расщепление отсутствует, потому что состояния $|0\rangle (\equiv d_{z^2})$ и $\frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle)$

($\equiv d_{x^2-y^2}$) не смешиваются операторами $\hat{\mathcal{H}}_{co}$ [уравнение (11-32)].

Для такой нелинейной системы с остаточным орбитальным вырождением теорема Яна—Теллера утверждает, что система будет сильно связана с теми колебаниями решетки, которые снимают вырождение и понижают энергию основного состояния [366]. Тетрагональное или ромбическое искажение снимает вырождение в отличие от тригонального искажения. Таким образом, даже в кристаллах (например, Al_2O_3), у которых довольно большая тригональная компонента, кристаллическое поле не снимает вырождения. В зависимости от знака искажения один из двух крамеровских дублетов должен лежать ниже. Если состояние, соответствующее $|0\rangle$, лежит ниже, то следует рассмотреть систему, аналогичную разобранный в разд. 11-7а, для которой было показано, что

$$g_{\parallel} = g_e,$$

$$g_{\perp} = g_e - \frac{6\lambda}{\Delta}. \quad (12-40)$$

Однако если состояние, соответствующее $(1/\sqrt{2})(|2\rangle + |-2\rangle)$, лежит ниже, то, согласно задаче 11-6,

$$g_{\parallel} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta_{\parallel}} \quad (12-41a)$$

и

$$g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda}{\Delta_{\perp}}. \quad (12-41b)$$

Если искажение, вызванное эффектом Яна—Теллера, велико, то, как ожидается, можно зарегистрировать спектр ЭПР иона с тетрагональным окружением и g -компонентами, которые удовлетворяют уравнениям (12-40) и (12-41). При малом искажении направлением, по которому оно происходит, может служить лю-

бая из трех эквивалентных октаэдрических осей. В интервале температур, в котором релаксация, обусловленная взаимодействием с колебаниями решетки, протекает быстро, будет наблюдаться изотропный g -фактор системы, определяемый соотношением

$$g = g_e - \frac{4\lambda}{\Delta}. \quad (12-42)$$

Одним из самых наглядных примеров расщепления, обусловленного эффектом Яна—Теллера, является ион Cu^{2+} в MgO . При 77 К изотропный g -фактор составляет 2,192 [327], а сверхтонкое взаимодействие $A/c = 0,0019 \text{ см}^{-1}$. Однако при 1,2 К наблюдается сильная анизотропия свойств системы. Она объясняется [367, 368] туннелированием между эквивалентными искаженными конфигурациями, обусловленными эффектом Яна—Теллера.

$3d^7$ (н. с.) (окт.). Ион $3d^7$ (н. с.) (окт.) имеет конфигурацию $t_{2g}^6 e_g^1$, поэтому к нему применимы те же рассуждения, включающие расщепление Яна—Теллера, что и в случае $3d^9$ (окт.). Примером $3d^7$ (н. с.) (окт.) может служить ион Ni^{3+} в Al_2O_3 [318]. Ни спин-орбитальное взаимодействие, ни тригональное поле не снимают орбитального вырождения системы; в то же время искажение, обусловленное эффектом Яна—Теллера, снимает орбитальное вырождение. Выше 50 К изотропный g -фактор равен 2,146. При понижении температуры до 4,2 К спектр ЭПР иона Ni^{3+} становится сильно анизотропным. Анизотропия объясняется преимущественно тем, что каждая из статически искаженных конфигураций дает индивидуальный вклад в спектр ЭПР иона.

12-2. Элементы групп $4d$ и $5d$ (группы палладия и платины)

При рассмотрении элементов групп $4d$ и $5d$ можно применять методы, аналогичные уже использованным в случае ионов $3d$, но с некоторыми дополнениями. Для ионов с конфигурацией $4d^3$ и $5d^3$ существуют примеры как высокоспинового (слабое поле), так и низкоспинового (сильное поле) состояний. В случае ионов с конфигурацией от $4d^4$ до $4d^9$ и от $5d^4$ до $5d^9$ найдены примеры только низкоспинового состояния. При рассмотрении некоторых ионов, например $5d^3$ (окт.), в спин-гамильтониан следует включить дополнительные члены [уравнение (11-50)].

Поскольку константы спин-орбитального взаимодействия для групп $4d$ и $5d$ гораздо больше, чем для группы $3d$, времена спин-решеточной релаксации для элементов этих групп обычно очень малы. Поэтому наблюдать спектр трудно, за исключением очень низких температур. Только в том случае, когда

орбитальный синглет лежит значительно ниже любого другого состояния, появляется некоторая возможность наблюдать спектры при температурах выше 20 К. Это удастся, например, в случае $4d^3$ (окт.). Так, ион Tc^{4+} в K_2PtCl_6 дает спектр ЭПР при 77 К с $g=2,050$ [369].

Другим необычным примером может служить ион d^1 в поле с симметрией архимедовой антипризмы [370, 371]. Орбитальный синглет расположен на самом низком уровне, и поэтому для

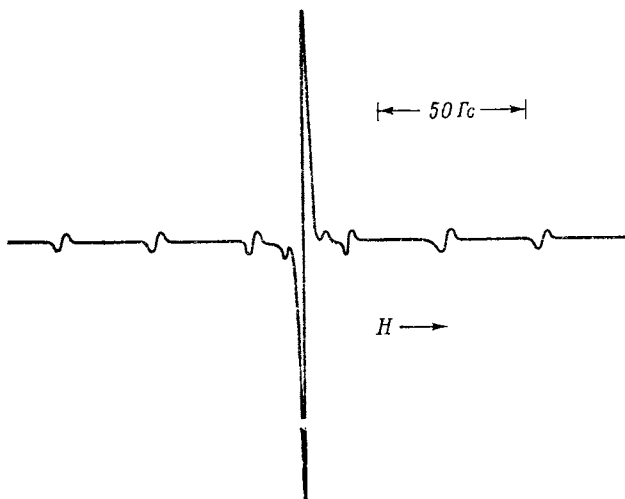


Рис. 12-14. Спектр ЭПР водного раствора $Mo(CN)_8^{3-}$ при комнатной температуре [351].

Секстет линий возникает от $^{95}, ^{97}Mo$ ($I=5/2$). Дублет, расположенный сбоку от центральной линии, обусловлен ^{13}C .

ионов $Mo(CN)_8^{3-}$ и $W(CN)_8^{3-}$ в водном растворе спектры ЭПР наблюдаются при комнатной температуре. Спектр $Mo(CN)_8^{3-}$ показан на рис. 12-14. У 75% изотопов молибдена $I=0$, а изотопы $^{95}, ^{97}Mo$ составляют остальные 25%. У каждого из них $I=5/2$ и ядерные моменты почти одинаковы. Таким образом, наблюдается секстет линий [372] с $A/c=0,00298$ см $^{-1}$. Небольшой дублет на крыле центральной линии возникает от ^{13}C , содержащегося в лигандах CN^- .

12-3. Ионы редкоземельных элементов

Ионы редкоземельных элементов отличаются от ионов (3, 4, 5) d^n очень слабым взаимодействием с кристаллическим полем. $4f$ -Электроны хорошо экранированы от окружения заполненными

оболочками 5s- и 5p-электронов. Так, например, для некоторых редкоземельных ионов в растворах или в кристаллах наблюдают очень узкие линии в спектрах оптического поглощения или испускания. Причем эти линии только слегка смещены относительно соответствующих атомных переходов. В рассматриваемых системах спин-орбитальное взаимодействие достаточно большое; λ изменяется в диапазоне от 640 до 2940 см^{-1} . Угловой момент L взаимодействует с S и дает полный угловой момент J с абсолютной величиной $\sqrt{J(J+1)}$. Для ионов, содержащих менее семи электронов, основное состояние соответствует $J = |L - S|$, а для ионов, содержащих более семи электронов, оно соответствует $J = L + S$. Если ограничиться рассмотрением основного состояния, то вычисление спин-орбитального взаимодействия $\lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$ осуществляется довольно просто с помощью гамильтониана, аналогичного уравнению (12-7):

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{co}} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \quad (12-43)$$

Значения L , S и J для ионов 4f в основном состоянии можно найти из данных, приведенных в табл. 12-2.

Таблица 12-2

Свойства основных состояний свободных ионов редкоземельных элементов

Число 4f-электронов	1	2	3	4	5	6	7
Ионы	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺
Основное состояние	$2F_{5/2}$	$3H_4$	$4I_{9/2}$	$5I_4$	$6H_{5/2}$	$7F_0$	$8S_{7/2}$
g-Фактор Ланде	$\frac{6}{7}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{8}{11}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{2}{7}$	—	2
λ , см^{-1}	640	800	900	1070	1200	1410	1540

Число 4f-электронов	8	9	10	11	12	13
Ионы	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺
Основное состояние	$7F_6$	$6H_{15/2}$	$5I_8$	$4I_{15/2}$	$3H_6$	$2F_{7/2}$
g-Фактор Ланде	$\frac{3}{2}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{8}{7}$
λ , см^{-1}	—1770	—1860	—2000	—2350	—2660	—2940

На рис. 12-15 показаны расщепления, возникающие при учете спин-орбитального взаимодействия в ионе $4f^1$. Вычислим g -компоненты для этого случая. Здесь $J=7/2$ или $5/2$. Таким

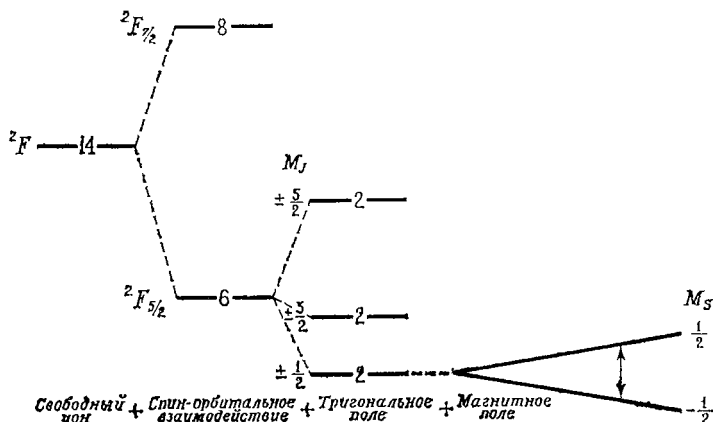


Рис. 12-15. Расщепление состояний иона $4f^1$ при совместном действии спин-орбитального взаимодействия, тригонального кристаллического поля и внешнего магнитного поля.

Цифрами указано вырождение каждого состояния.

образом, согласно уравнению (12-43), значения энергии W_J равны

$$W_{7/2} = -\frac{3\lambda}{2}, \quad (12-44a)$$

$$W_{5/2} = -2\lambda. \quad (12-44b)$$

Поскольку $\lambda > 0$, состояние с $J=5/2$ является основным.

С помощью методов, описанных в разд. Б-7, получим собственные функции для $J=5/2$, выраженные через функции $|M_L, M_S\rangle$:

$$\left| \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{6}{7}} \left| \pm 3, \mp \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{7}} \left| \pm 2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (12-45a)$$

$$\left| \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{5}{7}} \left| \pm 2, \mp \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{7}} \left| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (12-45b)$$

$$\left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{4}{7}} \left| \pm 1, \mp \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{3}{7}} \left| 0, \pm \frac{1}{2} \right\rangle. \quad (12-45b)$$

Теперь на эти функции можно действовать оператором кристаллического поля, соответствующего тригональной симметрии. В кристаллическом поле тригональной симметрии состояния с $M_J = \pm 5/2, \pm 3/2$ и $\pm 1/2$ расщепляются на три кramerсовых дублета*. Состояния с $M_J = \pm 1/2$ лежат ниже остальных.

Компоненты g легко получить, подействовав

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{маг}} = \beta \mathbf{H} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}}) \quad [\text{уравнение (11-33)}]$$

на функции $|5/2, \pm 1/2\rangle$. Если поле параллельно тригональной оси и $M_J = +1/2$, то можно записать

$$\begin{aligned} W_{1/2} &= \left(\sqrt{\frac{4}{7}} \left\langle 1, -\frac{1}{2} \right| - \sqrt{\frac{3}{7}} \left\langle 0, \frac{1}{2} \right| \right) \beta H (\hat{L}_z + g_e \hat{S}_z) \times \\ &\times \left(\sqrt{\frac{4}{7}} \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{3}{7}} \left| 0, +\frac{1}{2} \right\rangle \right) \simeq \\ &\simeq 0 + \frac{3}{7} \beta H. \end{aligned} \quad (12-46a)$$

Аналогично

$$W_{-1/2} \simeq -\frac{3}{7} \beta H. \quad (12-46b)$$

Следовательно,

$$g_{\parallel} \simeq 6/7. \quad (12-47a)$$

Из уравнений (11-44) можно получить матричные элементы для $\mathbf{H} \parallel X$, а значит, и величину $g_{\perp}$:

$$g_{\perp} \simeq 18/7. \quad (12-47b)$$

Интересно отметить, что $g_{\parallel}$ в точности равен фактору Ланде g' основного состояния для $J = 5/2$ [формула (11-2)]. Можно также вычислить g -компоненты для состояний $\pm 3/2$ и $\pm 5/2$. Они равны

$$M_J = \pm 3/2, \quad g_{\parallel} = 18/7, \quad g_{\perp} = 0; \quad (12-48a)$$

$$M_J = \pm 5/2, \quad g_{\parallel} = 30/7, \quad g_{\perp} = 0. \quad (12-48b)$$

Известно относительно немного случаев, в которых обнаружен магнитный резонанс в возбужденном состоянии. Такого рода

* В этом случае влияние кристаллического поля аналогично штарковского расщеплению уровней атомов в газообразном состоянии.

наблюдения возможны, если разница в энергиях возбужденного и основного состояний меньше kT , а T_1 достаточно велико.

Для редкоземельных ионов с нечетным числом электронов из-за наличия аксиального кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия крамеров дублет занимает самый низкий энергетический уровень. Однако большое спин-орбитальное взаимодействие в возбужденных состояниях предполагает сильное взаимодействие с окружением. Поэтому даже в этом случае для регистрации сигнала ЭПР обычно требуются температуры 20 К и ниже.

В редкоземельных ионах с четным числом электронов кристаллическое поле с симметрией C_{3v} или C_{3h} расщепляет каждое состояние J на синглеты и дублеты. Можно было бы ожидать, что расщепление, связанное с эффектом Яна—Теллера, будет снимать остаточные вырождения. Однако такие расщепления обычно малы, и поэтому можно продолжать считать, что симметрия системы все еще C_{3h} или C_{3v} . Влияние магнитного поля на некрамеровы дублеты в первом приближении сводится к расщеплению уровней, если поле направлено вдоль оси симметрии. Если поле лежит в плоскости, перпендикулярной этой оси, то расщепления не наблюдается. Можно считать, что у этой системы $S' = 1$, а величина отрицательного параметра расщепления в нулевом поле (D) настолько велика, что заселены только состояния, соответствующие $| \pm 1 \rangle$. Кроме того, существует небольшой дополнительный фактор расщепления, приписываемый кристаллическим дефектам. Их влияние учитывается с помощью членов $\Delta_x \hat{S}_x + \Delta_y \hat{S}_y$ в спин-гамильтониане, который обычно записывается в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = g_{\parallel} \beta \hat{S}_z H_z + \Delta_x \hat{S}_x + \Delta_y \hat{S}_y + h A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z. \quad (12-49)$$

Переходы в магнитном поле выражаются как

$$(h\nu)^2 = (g_{\parallel} \beta H_z + h A_{\parallel} M_I)^2 + \Delta^2, \quad (12-50)$$

где $\Delta^2 = \Delta_x^2 + \Delta_y^2$.

12-4. Ионы актиноидов

Ионы актиноидов ($5f^n$) проявляют многие из свойств, характерных для группы лантаноидов ($4f^n$). Наиболее часто встречающейся валентностью у элементов группы $5f^n$ является +3. Однако в отличие от $4f$ -электронов $5f$ -электроны принимают участие в образовании связей с лигандами. В табл. 12-3 приведены актиноидные ионы вместе с конфигурациями их основных состояний.

Таблица 12-3

Магнитные свойства основных состояний актиноидных ионов

Число магнитных электронов	0	1	2	3	4	5	6	7
Ионы	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+}
Основное состояние		$2F_{5/2}$	$3H_4$	$4I_{9/2}$	$5I_4$	$6H_{5/2}$	$7F_0$	$8S_{7/2}$

Магнитные свойства трехвалентных ионов очень похожи на свойства соответствующих ионов в группе 4f, за исключением констант спин-орбитального взаимодействия, которые несколько больше. Для актиноидной группы характерны ионы типа $(\text{O}-\text{M}-\text{O})^{n+}$. Они представляют собой линейные комплексы, в которых доминирует аксиальное взаимодействие с кислородом. Эти ионы «аномальны» в том смысле, что «кристаллическое поле» значительно сильнее спин-орбитального взаимодействия. Ион U^{2+} имеет конфигурацию $5f6d7s^2$. Эти четыре электрона используются для образования ковалентных связей с атомами кислорода. Следовательно, у иона UO_2^{2+} нет магнитных электронов. Электроны в NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} и AmO_2^{2+} принимают такое же участие в образовании связей, и поэтому эти три иона содержат соответственно 1, 2 и 3 магнитных электрона.

Сильное аксиальное поле в ионе NpO_2^{2+} расщепляет семикратно орбитально вырожденное основное состояние $2F$ на состояния с $M_L = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$. Самой низкой энергией обладает состояние с $M_L = \pm 3$. Спин-орбитальное взаимодействие дополнительно расщепляет это состояние на два крамеровских дублета с $M_J = \pm \frac{7}{2}$ и $\pm \frac{5}{2}$; последний дублет лежит ниже. Таким образом, основное состояние характеризуется $S' = \frac{1}{2}$. Факторы для иона NpO_2^{2+} можно вычислить следующим образом:

$$g_{\parallel} = 2 \left| \left\langle 3, -\frac{1}{2} \left| \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z \right| 3, -\frac{1}{2} \right\rangle \right| \simeq 4, \quad (12-51a)$$

$$g_{\perp} = 2 \left| \left\langle 3, -\frac{1}{2} \left| \hat{L}_x + g_e \hat{S}_x \right| -3, \frac{1}{2} \right\rangle \right| \simeq 0. \quad (12-51b)$$

Из экспериментальных данных следует, что $g_{\parallel} = 3,405$ и $g_{\perp} = 0,205$ [373]. Отклонения экспериментальных значений от вычисленных можно объяснить взаимодействием с возбужденными состояниями и делокализацией электронов на лиганды. Дополнительные примеры актиноидных ионов рассмотрены в обзоре Лоу [374].

12-5. Недостатки модели кристаллического поля с точечными зарядами. Теория поля лигандов

В гл. 11 и 12 мы применяли модель кристаллического поля, в которой лиганды рассматривались как точечные заряды. Эта модель использовалась для получения простой картины энергетических уровней ионов переходных металлов в полях различной симметрии. Рассмотрим некоторые недостатки этой модели.

1. *Пренебрежение возбужденными атомными состояниями.* Во всех вычислениях, которые проводились в гл. 11 и 12, рассматривалось расщепление кристаллическим полем только основного атомного состояния (например, ^3F для ионов $3d^2$). Однако расщепление кристаллическим полем возбужденных атомных состояний в ряде случаев может привести к тому, что некоторые состояния окажутся расположенными достаточно близко к основному. Близкое расположение уровней увеличивает примесь возбужденного состояния к основному через оператор спин-орбитального взаимодействия. Хотя этот тип взаимодействия часто не имеет большого значения при вычислении g -факторов и параметров расщепления в нулевом поле, все же они очень важны при анализе оптического спектра ионов переходных металлов (см., например, рис. 11-9).

2. *Пренебрежение электронами лигандов.* Мы рассматривали лиганды только как источник потенциала кристаллического поля. При этом совершенно не учитывались эффекты, связанные с электронами лигандов. Ранее мы уже дали несколько примеров, из которых следует, что эти эффекты должны быть учтены, если желательно количественное (а в некоторых случаях качественное) согласие с экспериментом. С этой точки зрения наличие сверхтонких расщеплений от лигандов в спектрах некоторых ионов переходных металлов можно рассматривать как весьма важный экспериментальный результат. Сверхтонкое расщепление на лигандах впервые зарегистрировано от ядер хлора в IrCl_6^{2-} [375].

Наиболее удовлетворительный метод, учитывающий эффект лигандов, заключается в конструировании молекулярных орбиталей, составленных из атомных орбиталей центрального иона и соответствующих комбинаций атомных орбиталей лиганда.

В качестве примера рассмотрим октаэдрический комплекс, в котором лигандами являются ионы F^- . Комбинация $2p$ -орбиталей ионов F^- с $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбиталями центрального иона дает систему делокализованных молекулярных орбиталей. Для получения правильной линейной комбинации атомных орбиталей сле-

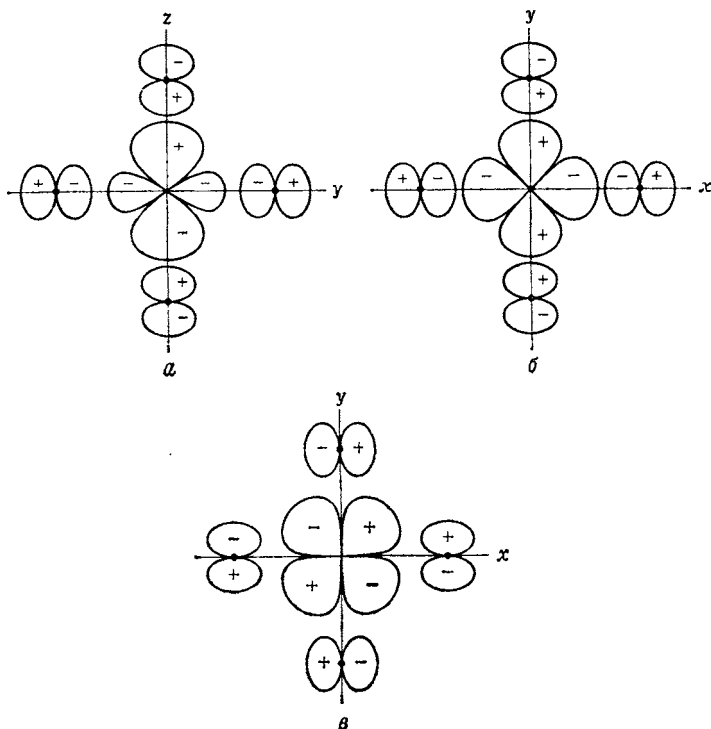


Рис. 12-16. Графическое изображение комбинаций d -орбиталей центрального иона с p -орбиталями лиганда.

$a - d_{z^2}$; $б - d_{x^2 - y^2}$; $в - d_{xy}$.

дует применить методы теории групп [376]. Некоторые качественные закономерности могут быть проиллюстрированы графически. В теории поля лигандов рассматривают два типа молекулярных орбиталей: 1) молекулярные σ -орбитали, у которых распределение заряда вдоль оси между атомом лиганда и центральным ионом имеет цилиндрическую симметрию, и 2) молекулярные π -орбитали, у которых эта ось содержит одну узловую плоскость. На рис. 12-16 приведены некоторые комбинации $3d$ - и $2p$ -орбиталей, используемые для построения молекулярных орбиталей. На рисунке показаны только *связывающие*

орбитали (т. е. орбитали, в которых отсутствует узел между атомом лиганда и центральным ионом). Существует соответствующий набор разрыхляющих молекулярных орбиталей.

Рассмотрим орбиталь $3d_{x^2-y^2}$, которая комбинирует с $2p$ -орбиталями ионов F^- в плоскости xy . В октаэдрическом комплексе все ионы F^- эквивалентны, следовательно, каждая $2p$ -орбиталь иона F^- должна давать одинаковый вклад.

Выбрав соответствующим образом знаки, можно построить связывающую молекулярную орбиталь между центральным ионом и лигандом. Она имеет вид [376]

$$\psi_{x^2-y^2} = N'_\sigma \left[d_{x^2-y^2} + \frac{1}{2} \Lambda'_\sigma (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4) \right]. \quad (12-52a)$$

Аналогичным образом можно построить разрыхляющую молекулярную орбиталь:

$$\psi_{x^2-y^2}^* = N_\sigma \left[d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2} \Lambda_\sigma (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4) \right], \quad (12-52b)$$

где N_σ — постоянная нормировки, а Λ_σ — мера участия орбитали лиганда в образовании молекулярной орбитали.

В поле октаэдрической симметрии d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ вырождены. Молекулярные орбитали, содержащие d_{z^2} , можно представить в виде

$$\psi_{z^2} = N'_\sigma \left[d_{z^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} \Lambda'_\sigma (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2\varphi_5 - 2\varphi_6) \right], \quad (12-53a)$$

$$\psi_{z^2}^* = N_\sigma \left[d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{12}} \Lambda_\sigma (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2\varphi_5 - 2\varphi_6) \right]. \quad (12-53b)$$

Если пренебречь перекрыванием орбиталей, то вероятность нахождения электрона молекулярной орбитали $\psi_{z^2}^*$ на лигандной орбитали φ_1 равна $\frac{1}{12} N_\sigma^2 \Lambda_\sigma^2$; для электрона на орбитали $\psi_{x^2-y^2}^*$ соответствующая вероятность равна $\frac{1}{4} N_\sigma^2 \Lambda_\sigma^2$. Средняя вероятность составляет $\frac{1}{6} N_\sigma^2 \Lambda_\sigma^2$.

Таким образом, $N_\sigma^2 \Lambda_\sigma^2$ есть вероятность нахождения электрона вырожденных орбиталей $\psi_{z^2}^*$ и $\psi_{x^2-y^2}^*$ на одном из лигандных атомов.

Из рис. 12-16, в видно, что орбитали d_{xy} с лигандами могут образовывать только молекулярные орбитали π -типа. То

же самое можно сказать об орбиталях d_{xz} и d_{yz} . Разрыхляющие молекулярные орбитали π -типа имеют вид

$$\psi_{xy}^* = N_{\pi} \left[d_{xy} - \frac{1}{2} \Lambda_{\pi} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4) \right], \quad (12-54a)$$

$$\psi_{xz}^* = N_{\pi} \left[d_{xz} - \frac{1}{2} \Lambda_{\pi} (\varphi_2 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6) \right], \quad (12-54б)$$

$$\psi_{yz}^* = N_{\pi} \left[d_{yz} - \frac{1}{2} \Lambda_{\pi} (\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_5 + \varphi_6) \right], \quad (12-54в)$$

где множители N_{π} и Λ_{π} имеют тот же смысл, что и в уравнении (12-52). Существует соответствующая система связывающих молекулярных орбиталей.

Поскольку перекрывание для молекулярных орбиталей σ -типа намного сильнее, чем для орбиталей π -типа, следует ожидать, что в первом случае энергия взаимодействия должна быть значительно больше. На рис. 12-17 показано предполагаемое расположение уровней энергии для этого простого случая. Лигандные электроны заполняют связывающие молекулярные орбитали. Две разрыхляющие молекулярные орбитали аналогичны орбиталям t_{2g} и e_g в модели кристаллического поля, и поэтому здесь возможна альтернативная интерпретация расположения уровней энергии.

Верхний график упрощается при наличии других орбиталей центрального иона (таких, как $4s$ и $4p$), которые следует принять во внимание. Кроме того, необходимо также рассмотреть $2s$ -орбитали лиганда. Для установления правильной последовательности энергетических уровней в определенных случаях нужно проводить более сложные вычисления.

Включение орбиталей лигандов в молекулярные орбитали комплекса, в частности, приводит к уменьшению влияния спин-орбитального взаимодействия. В качестве примера рассмотрим случай $3d^1$ (тетраэд.+тетраг.) с $\alpha_t < 0$ (задача 11-6). Основное состояние системы без учета лигандов можно описать выражением

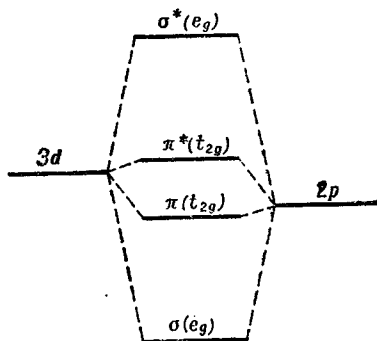


Рис. 12-17. Расщепление энергетического уровня, обусловленное взаимодействием $3d$ -орбиталей центрального иона с $2p$ -орбиталями лиганда.

Связывающие орбитали $\sigma(e_g)$ и $\pi(t_{2g})$ обычно заполнены; разрыхляющие орбитали $\pi^*(t_{2g})$ и $\sigma^*(e_g)$ соответствуют орбиталям t_{2g} и e_g в теории кристаллического поля.

$$|G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle) = d_{x^2-y^2}.$$

Соответствующая молекулярная орбиталь дается уравнением (12-52б). Для вычисления g -факторов теперь применим метод, основанный на использовании Λ -тензора (разд. 11-6)

$$\Lambda_{ZZ} = - \sum_n' \frac{\langle G | \hat{L}_z | n \rangle \langle n | \hat{L}_z | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}}. \quad (12-55)$$

Здесь n соответствует функции (12-54а), так как $d_{xy} = (1/\sqrt{2})(|2\rangle - |-2\rangle)$.

Поскольку не существует орбитального момента, связанного с лигандами, можно записать

$$\begin{aligned} \langle G | \hat{L}_z | n \rangle &= N_\sigma N_\pi \langle d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2} \Lambda_\sigma (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \\ &- \varphi_4) | \hat{L}_z | d_{xy} - \frac{1}{2} \Lambda_\pi (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4) \rangle = 2N_\sigma N_\pi. \end{aligned} \quad (12-56)$$

Отсюда

$$\Lambda_{ZZ} = - \frac{4N_\sigma^2 N_\pi^2}{\Delta} \quad (12-57)$$

и

$$g_{||} = g_{ZZ} = g_e - \frac{8\lambda N_\sigma^2 N_\pi^2}{\Delta}. \quad (12-58)$$

Уравнение (12-58) эквивалентно уравнению (11-54а), если использовать константу спин-орбитального взаимодействия $\lambda' = \lambda N_\sigma^2 N_\pi^2$. Отметим, что множитель $N_\sigma^2 N_\pi^2$ меньше единицы.

Регистрация сверхтонкого расщепления на лиганде служит явным указанием на участие лиганда в молекулярных орбиталях комплекса. Обычно обработка полученных результатов сводится к их качественному анализу, но в некоторых случаях могут быть получены количественные значения N_σ , N_π , Λ_σ и Λ_π в уравнениях (12-52) — (12-54). Изотропная часть сверхтонкого расщепления на лиганде обусловлена перекрыванием σ -орбиталей с добавлением небольшого вклада, связанного с поляризацией скелета молекулы.

За анизотропную часть сверхтонкого расщепления ответственно перекрывание σ - и π -орбиталей. Пример с $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ представляет собой интерес, так как из сверхтонкой структуры от ядер хлора следует, что в образовании связи между центральным ионом и лигандами принимают непосредственное участие не только молекулярные орбитали σ -типа, но, что особенно

важно, и молекулярные π -орбитали. Этот пример отвечает иону с конфигурацией $5d^5$ (н. с.) (окт.) с одной дыркой на t_{2g} -орбиталях. Соответствующими молекулярными орбиталями должны быть орбитали (12-54); следовательно, возможна только π -связь.

Дальнейшие детали по использованию теории молекулярных орбиталей в вычислении g -факторов и сверхтонких расщеплений можно найти в более подробных обзорах [305, 308, 351].

12-6. Электронный резонанс газообразных свободных радикалов

Парамагнитные молекулы в газообразном состоянии обладают особенностями, характерными для молекул, далеко удаленных друг от друга в пространстве. Их вращательный момент, который в жидких или твердых фазах погашен, сильно взаимодействует с электронным спином и орбитальным моментом. Это взаимодействие ведет к возникновению такого множества уровней, что чувствительность уменьшается из-за распределения интенсивностей по многим линиям. Кроме того, линии настолько близки друг к другу, что от этого страдает разрешение. По тем или иным причинам единственными молекулами, которые исследованы количественно, являются двухатомные и линейные трехатомные радикалы.

Свободные радикалы в газовой фазе (например, NO) впервые были исследованы в начале развития ЭПР-спектроскопии [377]. Между тем очень мало молекул, кроме O_2 и некоторых свободных атомов, было последовательно изучено. О нескольких короткоживущих двухатомных соединениях (OH, SH, SeH, TeH [378, 379] и SO [380]) сообщалось в начале 1960 г. Однако только недавно были предприняты большие усилия для регистрации спектров ЭПР целого ряда газообразных свободных радикалов [381, 382].

Рассмотрение свободных радикалов в газовой фазе следует начать с анализа взаимодействия различных угловых моментов. Для двухатомных и линейных многоатомных молекул различные возможности классифицируются по Гунду [383]. В качестве примера рассмотрим случай связи a по Гунду, приведенный на рис. 12-18, a . Здесь электронное движение очень сильно связано с межъядерной осью. Это рассмотрение годится для молекулы с ненулевым суммарным орбитальным моментом вокруг межъядерной оси Z . Благодаря цилиндрической симметрии орбитальный момент L прецессирует вокруг оси Z ; Z -компонента L квантуется и принимает значения Λ ($\Lambda=0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Полный спиновый момент S также прецессирует вокруг Z , ибо он связан с L спин-орбитальным взаимодействием; Z -компонента S принимает значения Σ . Значения Λ и Σ складываются или вычитаются, давая $\Omega = |\Lambda \pm \Sigma|$. Угловой момент N теперь взаимодейст-

вует с Ω , приводя к возникновению результирующего полного углового момента $\mathbf{J}^*$. Заметим, что $\mathbf{N}$ должен быть перпендикулярен оси Z .

В качестве примера рассмотрим молекулу NO. Неспаренный электрон находится на молекулярной π -орбитали. Следовательно, $\Lambda = \pm 1$ и $\Sigma = \pm \frac{1}{2}$. Отсюда $\Omega = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$. Эти два состояния обозначаются ${}^2\Pi_{3/2}$ и ${}^2\Pi_{1/2}$. В молекуле NO они удалены

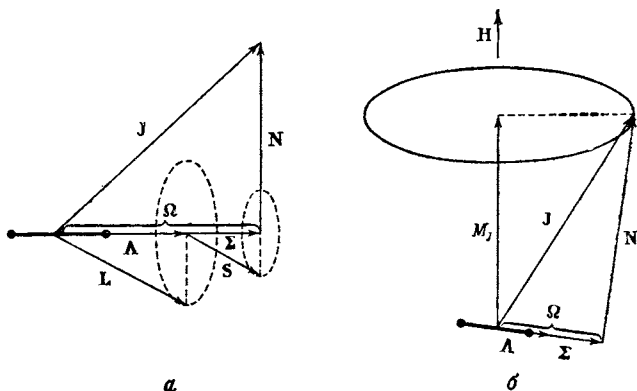


Рис. 12-18. *a* — Взаимодействие углового момента в двухатомной молекуле для случая связи *a* по Гунду.

Z -компонента (Λ) орбитального момента $\mathbf{L}$ складывается с Z -компонентой (Σ) спинного момента $\mathbf{S}$, давая результирующий момент Ω . Затем Ω складывается векторно с вращательным моментом $\mathbf{N}$ с образованием результирующего полного углового момента $\mathbf{J}$.

b — Векторная диаграмма, показывающая квантование углового момента в магнитном поле для молекулы и соответствующая случаю связи *a* по Гунду.

друг от друга на расстоянии 123 см^{-1} , причем нижним является ${}^2\Pi_{1/2}$. Каждое из этих двух состояний дважды вырождено, потому что $\Lambda = \pm 1$; это обычно называется Λ -вырождением.

Наложение сильного магнитного поля вызывает расщепление тех уровней, которые обусловлены $\mathcal{H}_{\text{mag}}$ [уравнение (11-44)]. Однако для состояния ${}^2\Pi_{1/2}$ спинные и орбитальные моменты компенсируют друг друга, что приводит к «немагнитному» основному состоянию. Теперь рассмотрим самый низкий вращательный уровень ($N=0$) состояния ${}^2\Pi_{3/2}$. Значение Ω равно $\frac{3}{2}$, поэтому $J = \frac{3}{2}$ и M_J (компонента $\mathbf{J}$ вдоль оси, фиксированной

* Ядерный спин $\mathbf{I}$ может также комбинировать с $\mathbf{J}$, образуя главный полный угловой момент $\mathbf{F}$.

в пространстве) $= 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. Молекулярный g -фактор [384] определяется выражением, аналогичным формуле (11-2) для g -фактора Ланде:

$$g = \frac{(\Lambda + 2\Sigma)(\Lambda + \Sigma)}{J(J+1)}. \quad (12-59)$$

Таким образом, $g = 4/5$ для состояния $^2\Pi_{1/2}$ с $N=0$.

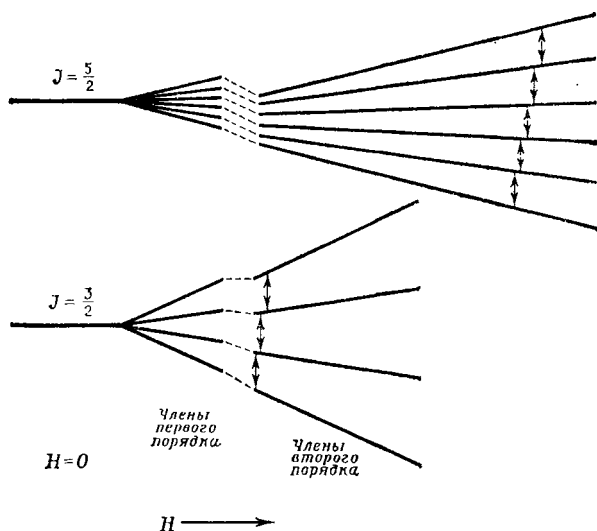


Рис. 12-19. Расщепление вращательных уровней $J=3/2$ и $J=5/2$ состояния $^2\Pi_{1/2}$ для молекулы NO в зависимости от наложенного магнитного поля.

Пунктирными линиями показано смещение зеемановских уровней первого порядка за счет взаимодействий второго порядка.

На рис. 12-19 приведена зависимость расщепления вращательных уровней от магнитного поля. Три разрешенных перехода для $J=3/2$ и пять для $J=5/2$ соответствуют $\Delta M_J = 1$. Они происходят при различных магнитных полях в результате зеемановского взаимодействия второго порядка между состояниями $J=3/2$ и $J=5/2$. При более высоких значениях J величина g уменьшается, а следовательно, переходы внутри этих состояний могут наблюдаться только в более высоких магнитных полях или на более низких частотах.

На рис. 12-18 случай связи a по Гунду был упрощен. Если $\Lambda \neq 0$, то существует остаточное орбитальное вырождение, которое не показано. Взаимодействие орбитального и вращательного моментов ведет к снятию вырождения. Расщепление (« Λ -удвоение») состояний, которые обозначаются индексами «+» и «-», увеличивается с ростом J . Полное снятие Λ -вырождения делает возможными четыре перехода для каждой линии.

Два из них индуцируются *магнитной* компонентой СВЧ-поля и два — *электрической* компонентой. Поскольку электрические дипольные переходы интенсивнее магнитных дипольных переходов приблизительно на 2—3 порядка, наблюдаются переходы первого типа. Таким образом, резонатор должен быть построен так, чтобы молекулы газа могли находиться в областях с большими значениями E . С этой целью используется цилиндрический резонатор H_{011} (рис. 2-4) с большим отверстием для образца. До сих пор мы не учитывали возможность сверхтонкого расщепления, обусловленного ядрами с ненулевым спином. Однако существует ряд примеров такого расщепления, например NO и ClO .

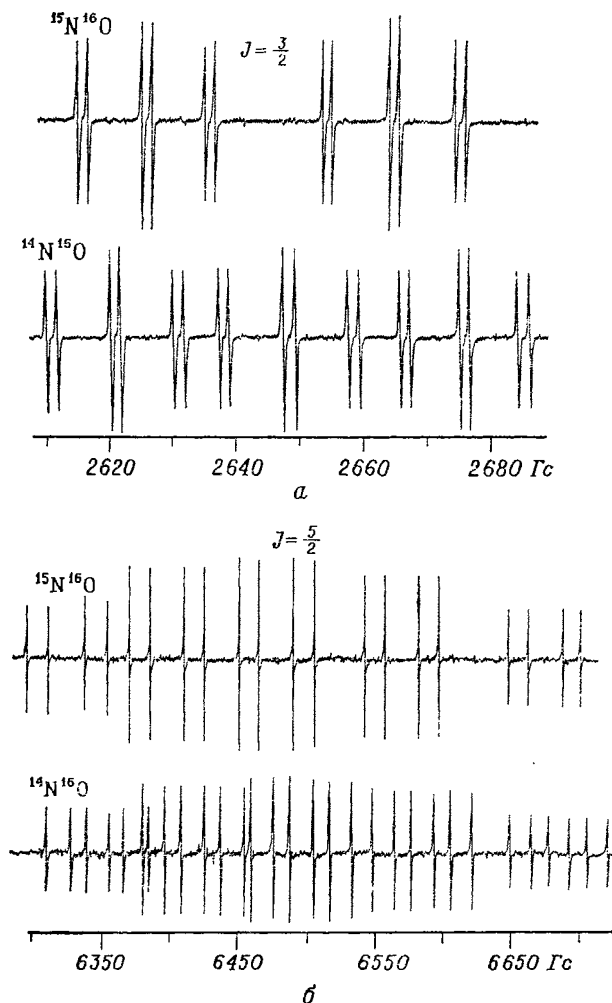
На рис. 12-20 отдельно показаны спектры ЭПР молекул $^{15}N^{16}O$ и $^{14}N^{16}O$ как для состояния $J=3/2$ ($^2\Pi_{3/2}$), так и для состояния $J=5/2$. Поскольку $I=1/2$ для ^{15}N и $I=1$ для ^{14}N и сверхтонкие расщепления велики, наблюдают соответственно две и три группы триплетов, показанных (для $J=3/2$) на рис. 12-19. Каждый переход удваивается при снятии Λ -вырождения. Интерпретация спектра для $J=5/2$ остается той же, что и в задаче 12-7.

Существенно, что в газовой фазе молекула не испытывает случайных вращений, приводящих к эффективной изотропии. В отсутствии магнитного поля и молекулярных столкновений J фиксировано в пространстве. В магнитном поле J прецессирует вокруг H . Таким образом, спектр содержит информацию об анизотропных взаимодействиях. В частности, наблюдаемое СТВ является комбинацией изотропного и анизотропного членов. В благоприятном случае они могут быть разделены.

Другая особенность ЭПР в газовой фазе состоит в том, что нельзя применять «спин-гамильтониан», как это делалось для ионов переходных металлов. Всегда необходимо рассматривать взаимодействие различных угловых моментов, которые образуют полный угловой момент J . Тогда $(2J+1)$ -кратное вырождение снимается магнитным полем. Применение термина «электронный резонанс» обусловлено тем, что спектр можно наблюдать для молекул, не содержащих неспаренных электронов (например, состояние $^1\Delta$ для O_2)!

Сейчас уже изучен ряд короткоживущих радикалов в газовой фазе; они включают $(^1\Delta)SO$, $(^3\Sigma)SO$, ClO , BrO , NS , SF , $(^1\Delta)SeO$, $(^3\Sigma)SeO$, SeH и ONS . Тщательный анализ этих спектров дает информацию о длинах связей, дипольных моментах, константах квадрупольного расщепления, g -факторах и константах расщепления в нулевом поле.

Ион H_2^+ — простейшая возможная молекула — поучительный пример взаимодействия спинового, ядерного и вращательного



Р и с. 12-20. а — Спектры ЭПР молекул $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ и $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ во вращательном состоянии $J = \frac{3}{2}$ ($^2\Pi_{3/2}$) ($\nu = 2,8799$ ГГц). Переходы соответствуют $\Delta J = 0$, $\Delta M_J = 1$, $\Delta M_I = 0$ и $\pm \rightarrow \mp$. б — Спектр ЭПР молекулы с $J = \frac{5}{2}$ [385].

моментов эквивалентных ядер. Векторное взаимодействие $\mathbf{I}$ с $\mathbf{S}$ дает результирующий вектор $\mathbf{F}_2$; затем последний взаимодействует с вращательным вектором $\mathbf{K}$, давая результирующий вектор $\mathbf{F}$. Однако следует принять во внимание тот факт, что для орто- H_2^+ полный ядерный спин $I = 1$, а квантовое число K может принимать только четные значения. При этом $\mathbf{S}$ непосредственно комбинирует с $\mathbf{K}$, образуя $\mathbf{F}$. Этот молекулярный ион

получен облучением водорода. Переходы между его сверхтонкими уровнями исследованы для колебательных уровней от $v=4$ до $v=8$ и для вращательных уровней $K=1$ и $K=2$ [386].

Изученные системы удобны потому, что в них возможны интенсивные электрические дипольные переходы. Для нелинейных многоатомных молекул фактически весь орбитальный момент погашен; S не сильно связан с молекулярным остовом, и поэтому возможны только магнитные дипольные переходы. Низкая интенсивность и сложность спектра в настоящее время затрудняют исследование таких молекул. Например, NO_2 в газовой фазе дает сотни линий.

12-7. Практическая интерпретация спектров ЭПР ионов в твердом состоянии

Цели исследования спектров ЭПР ионов переходных металлов и ионов редкоземельных элементов, изложенные во введении к гл. 11, в простых случаях легко достижимы. В других случаях достижение однозначного результата может потребовать значительных усилий. Существуют стандартные вопросы, требующие ответов. Некоторые ответы могут быть получены из одного эксперимента, в то время как другие могут потребовать целую серию экспериментов. Ниже перечислены некоторые существенные вопросы.

1. Каковы главные компоненты g -тензора? Если спектр не изотропен, то указывает ли он на аксиальную симметрию (тригональную, тетрагональную или гексагональную)? Является ли симметрия орторомбической или даже более низкой? Существуют ли особые характеристики (переходы в низких полях или двухквантовые переходы)? Есть ли расщепления, обусловленные наличием центров нескольких типов? Близки ли компоненты g -фактора к соответствующим значениям для изоэлектронных ионов с той же конфигурацией в поле той же симметрии?

2. Если можно обнаружить сверхтонкое расщепление, то каковы главные компоненты тензора СТС?

а) Если расщепление не наблюдается, то, может быть, линии слишком широки? Помогает ли понижение температуры или использование более разбавленного образца? Может быть, следует уменьшить мощность СВЧ или амплитуду модуляции? Достаточно ли велико усиление и отношение сигнала к шуму, чтобы обнаружить вклад от изотопов низкого содержания? Существуют ли другие ориентации монокристалла, которые могут дать дополнительную информацию?

б) Если можно измерить расщепление, то предполагают ли относительные интенсивности наличие одного или более изото-

пов? Соответствует ли отношение интенсивностей линий от различных изотопов природному содержанию предполагаемого элемента? Существует ли какое-либо суперсверхтонкое расщепление (расщепление от ядер, на которых непосредственно не локализован неспаренный электрон)? Считая, что симметрия кристаллического поля установлена из анизотропии g -фактора и параметров СТС, установите, напоминают ли эти параметры соответствующие значения для предполагаемых ядер в поле той же симметрии.

3. В каких температурных диапазонах можно наблюдать спектр ЭПР? Как изменяется относительная интенсивность различных линий с температурой? Появляется ли спектр при понижении температуры (предполагая, что при более высоких температурах времена спин-решеточной релаксации слишком малы)? Исчезает ли спектр при понижении температуры (предполагая, что более высокие температуры необходимы для заселения состояний, между которыми наблюдаются переходы)?

4. Существует ли расщепление в нулевом поле? Наблюдаются ли все возможные переходы для предполагаемого спина в основном состоянии? Если нет, то увеличивается ли число наблюдаемых переходов на более высокой частоте (и соответственно в более высоком магнитном поле)? Наблюдаются ли линии, соответствующие « $\Delta M=2$ » (или $\Delta M=3$ », или даже $\Delta M=4$ »), при низких значениях магнитных полей? Имеет ли система аксиальную симметрию? Какова величина D ? Какова величина E , если она не равна нулю? Дают ли эксперименты с изменением температуры (пункт 3) неоднозначное определение знаков D и E ?

5. Какова система симметрии иона по сравнению с поликристаллом? Если они отличаются, то какие типы искажения могли бы дать наблюдаемую симметрию? Где должен находиться относительно парамагнитного центра второй (или третий!) дефект? Соответствует ли парамагнитный центр дефекту замещения или внедрения?

6. Соответствует ли предполагаемый спин-гамильтониан наблюдаемому спектру? Объясняется ли какая-либо из линий, их угловая зависимость, их интенсивность? Сохраняется ли это соответствие при изменении частоты?

Исследование методом ЭПР относительно простой системы должно дать удовлетворительный ответ на все поставленные выше вопросы. Многие опубликованные исследования не в состоянии дать какой-либо ответ на некоторые из них. Иногда это обусловлено сложностью системы. В других случаях экспериментатор довольствуется частичным исследованием.

Списки данных по ЭПР ионов переходных металлов и ионов редкоземельных элементов приведены в работах [128, 320, 338, 349, 351, 357, 404].

Задачи

12-1. Для Ti^{3+} в CaO с тетрагональной симметрией были получены следующие данные (разд. 12-1а).

(а) С магнитным полем вдоль направления $[100]$ (рис. 12-2, б) при 9,52835 ГГц найдены следующие линии:

46, 48, 50 T_1	3504,4 Гс,
47, 49 T_1	3398,6, 3428,8, 3458,9, 3489,1
	(следующая линия не ясна), 3549,4, 3579,6
	и 3609,8 Гс.

(б) С магнитным полем вдоль направления $[110]$ соответствующие данные таковы:

46, 48, 50 T_1	3508,6 Гс,
47, 49 T_1	3428,3, 3451,2, 3474,1, 3496,9
	(следующая линия не ясна), 3542,3, 3565,1,
	3587,4 Гс.

(в) Исходя из вышеприведенных данных, покажите, что значения g и компонент СТС совпадают с соответствующими параметрами, указанными в тексте (разд. 12-1а).

12-2. Решите вековые определители, полученные из уравнений (12-18), и проверьте энергии в уравнении (12-19б).

12-3. Используя теорию возмущений, выполните вычисления для получения уравнений (12-24). Следует иметь в виду, что функции состояния E_g могут быть записаны в виде

$$\left| E, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| 2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + \left| -2, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

и

$$\left| 0, \pm \frac{1}{2} \right\rangle.$$

12-4. Для иона $3d^5$ (н. с.) (окт.+тетраг.), у которого $\lambda \approx \delta$ при $\delta < 0$, порядок уровней на рис. 12-4 следует поменять на обратный. Значение λ меньше нуля, поэтому W_+ будет соответствовать самому низкому уровню.

(а) Покажите, что в этом случае

$$g_{\parallel} = -\frac{1}{\mathcal{J}} \left[3 \left(1 + \frac{1}{2} \eta \right) + \mathcal{J} \right],$$

$$g_{\perp} = \frac{1}{\mathcal{J}} \left(\mathcal{J} - 1 + \frac{3}{2} \eta \right).$$

(б) Начертите графики зависимости $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ от η для $\eta > 0$.

(в) Ион Ir^{4+} в $Na_2PtBr_6 \cdot 6H_2O$ дает спектр ЭПР при 4 К с $g_{\parallel} = 0,75$ и $g_{\perp} = 2,23$ (средняя величина g_{xx} и g_{yy}).

Исходя из этих данных, оцените величину η .

12-5. Покажите, что функции (12-26) действительно являются собственными функциями для W_1 [уравнения (12-25)].

(Указание: начните с построения собственных функций, соответствующих W_3 , используя оператор $\hat{J}'_- = \hat{L}'_- + \hat{S}'_-$. Затем, используя условие ортогональности, получите функцию $|2, 2\rangle$. Постройте соответствующий набор функций и т. д. до тех пор, пока не получите конечный результат.)

12-6. Рассмотрите ион $3d^3$ (тетраэд.).

(а) Каково основное состояние в отсутствие спин-орбитального взаимодействия?

(б) Используйте $\hat{\mathcal{H}}'_{co}$ [уравнение (12-7)] для получения следующих энергий:

$$W_{5/2} = -\frac{9\lambda}{4}, \quad W_{3/2} = \frac{3\lambda}{2}, \quad W_{1/2} = \frac{15\lambda}{4}.$$

(в) Покажите, что следующие функции являются собственными функциями основного состояния:

$$\left| \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle \equiv \left| \pm 1, \pm \frac{3}{2} \right\rangle,$$

$$\left| \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle \equiv \sqrt{\frac{2}{5}} \left| 0, \pm \frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}} \left| \pm 1, \pm \frac{1}{2} \right\rangle,$$

$$\begin{aligned} \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle &\equiv \sqrt{\frac{1}{10}} \left| \mp 1, \pm \frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}} \left| 0, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + \\ &+ \sqrt{\frac{3}{10}} \left| \pm 1, \mp \frac{1}{2} \right\rangle. \end{aligned}$$

(г) Покажите, что для этого случая $g \approx 0$.

12-7. Объясните спектр ЭПР молекулы NO с $J = \frac{5}{2}$ (рис. 12-20, б).

МЕТОД ДВОЙНОГО РЕЗОНАНСА

В разд. 4-5 отмечалось, что спектр ЭПР может быть использован для определения спина ядер, ответственных за сверхтонкое расщепление. Однако если в системе имеется два или более ядер с одинаковыми спинами, то возникает неясность при отнесении сверхтонких мультиплетов. Действительно, некоторые линии СТС в спектрах, воспроизведенных в этой книге, первоначально были приписаны не тем ядрам. Кроме того, если расстояние между линиями СТС не превосходит их ширины, то не удастся обнаружить это расщепление, за исключением, может быть, уширения. По этой причине в твердых системах редко наблюдается непосредственно расщепление, обусловленное ядрами соседних молекул или ионов. Казалось бы, что в таких спектрах ЭПР следует примириться с потерей деталей сверхтонкого взаимодействия. Действительно, так обстояло дело до 1956 г., когда Фэр [387] предложил и применил метод двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР)*. Его выдающиеся работы позволили в ряде случаев получить некоторые недостающие детали сверхтонкого взаимодействия. Для того чтобы это было возможно, наблюдаемая линия ЭПР должна быть неоднородно уширенной. Во многих системах этот метод полностью разрешает все неоднозначности. Он может дать столь много подробных сведений о волновой функции неспаренного электрона, что обилие информации одинаково затруднит как экспериментатора, так и теоретика. В одном благоприятном случае с помощью метода ДЭЯР было отчетливо установлено взаимодействие неспаренного электрона с группой из двадцати трех соседних ядер [190].

13-1. Эксперимент с применением ДЭЯР

Прежде чем перейти к более детальному описанию процессов, связанных с ДЭЯР, дадим краткое феноменологическое описание простого ДЭЯР-эксперимента для твердотельной системы с $S = 1/2$ и $I = 1/2$. Предположим, что, исходя из положения двух

* Более подробное изложение теории ДЭЯР, включающее применения, дано в работе [128] (разд. 1.13 и гл. 4).

линий СТС при H_k и H_m , мы определили g -фактор и вычислили константу СТВ, которая равна 20 МГц (рис. 3-5, б). Эксперимент по ДЭЯР состоит в следующем:

1. Образец помещают в специальный резонатор. На рис. 13-1 показан один из возможных типов резонатора. При низкой мощности СВЧ магнитное поле проходит через резонансное значение, соответствующее одному из переходов, например переходу

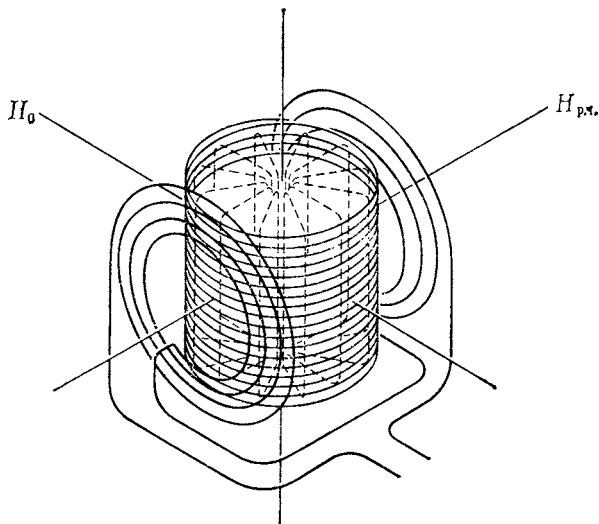


Рис. 13-1. Схематическое изображение цилиндрического резонатора типа H_{011} , сконструированного для исследований ДЭЯР [388].

Образец располагается вдоль оси резонатора. Боковая стенка представляет собой спираль из расположенных с интервалами витков, промежутки между которыми заполнены пластиком с низкими диэлектрическими потерями. Эта конструкция позволяет вводить в резонатор СВЧ-поле ($H_{р.ч.}$) и модулированное магнитное поле. Пунктирными линиями показаны контуры магнитного СВЧ-поля. Поскольку компоненты СВЧ- или р.ч.-поля, которые индуцируют электронные и ядерные спиновые переходы соответственно, перпендикулярны постоянному полю H_0 , необходимо, чтобы H_0 было перпендикулярно обоим компонентам. В принципе относительная ориентация СВЧ- и р.ч.-полей произвольна. Эта конструкция наиболее эффективна при работе с внешними катушками и вызывает наименьшие потери за счет токов Фуко. В других случаях р.ч.-поле создается с помощью катушки, введенной внутрь резонатора. Чтобы избежать поглощения энергии СВЧ, плоскость катушки должна быть параллельна СВЧ-полю. Это автоматически требует, чтобы магнитные СВЧ- и р.ч.-поля были под прямым углом друг к другу. Ориентация р.ч.-поля по отношению к кристаллической оси может иметь решающее значение (разд. 13-3).

при H_k . Далее настраивают спектрометр так, чтобы получить сильный сигнал ЭПР. Затем поле устанавливается в положение H_k .

2. Уровень мощности СВЧ увеличивается в несколько раз по сравнению с исходным уровнем в п. 1.

3. Широкополосный радиочастотный генератор (р.ч.-генератор) с большой выходной мощностью подсоединяется к боковым

катушкам резонатора (рис. 13-1) так, что образец дополнительно оказывается в осциллирующем радиочастотном магнитном поле $H_{p.c.}$. Включают самописец и сканируют частоту генератора в диапазоне от 2 до 30 МГц. Основная линия, выписываемая самописцем, если не считать шумов, указывает уровень постоянного ЭПР-положения. Горизонтальная ось будет служить также мерой частоты р.ч.-генератора (хотя и в нелинейном масштабе).

При двух частотах р.ч.-генератора, которые мы обозначим ν_{n1} и ν_{n2} , самописец будет выписывать линии, аналогичные показанным на рис. 13-2. Этот график изменения интенсивности

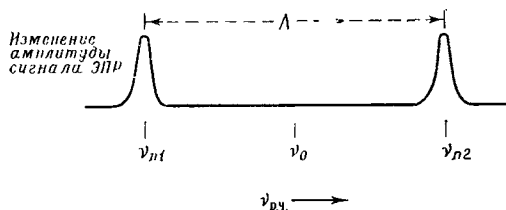


Рис. 13-2. Изменение амплитуды сигнала ЭПР, т. е. линии ДЭЯР для системы с $S=1/2$ и $I=1/2$.

Спектр ДЭЯР регистрируют при сканировании частоты р.ч.-генератора в интервале, включающем частоты ν_{n1} и ν_{n2} . Эти частоты отличаются на величину константы сверхтонкого взаимодействия A и симметрично расположены относительно частоты ЯМР (ν_0) ядра в магнитном поле, при котором осуществляется насыщение СВЧ.

ЭПР-поглощения в зависимости от частоты р.ч.-генератора называется спектром ДЭЯР. Если при прохождении максимумов тщательно измерить частоты этих линий, то можно заметить, что разность $\nu_{n2} - \nu_{n1}$ численно равна константе СТВ, т. е. 20 МГц, измеренной с помощью ЭПР, но теперь определенной с большой точностью. Кроме того, среднее значение частот ν_{n1} и ν_{n2} будет близко к $\nu_0 = g_N \beta_N H_k / h$, частоте ЯМР ядра в магнитном поле H_k . Если ядро, ответственное за сверхтонкое расщепление, не определено, то его можно было бы идентифицировать, исходя из величины g_N . Если эксперимент повторить, но уже с магнитным полем H_m , то спектр ДЭЯР снова должен состоять из двух линий, разделенных частотой, соответствующей СТВ, и симметрично расположенных (в первом приближении) относительно частоты ЯМР ядра в магнитном поле H_m . Однако относительные интенсивности двух линий в этих двух спектрах ДЭЯР могут быть неодинаковыми (в некоторых системах может наблюдаться только линия ДЭЯР с частотой ν_{n1} , если магнитное поле равно H_k ; если магнитное поле равно H_m , то может наблюдаться только линия ДЭЯР с частотой ν_{n2} . Каждый из этих случаев рассмотрен в разд. 13-3).

Поскольку линии ДЭЯР обычно соответствуют 1% изменения интенсивности линии ЭПР в отсутствие насыщения, требуется спектрометр высокой чувствительности. Существуют также другие трудности, связанные с созданием спектрометра ДЭЯР, которые здесь не обсуждаются. Однако метод достаточно оправдан для следующих случаев:

1. В спектре ЭПР линии СТС не разрешены.
2. Линии СТС разрешены, но желательны более точные значения констант СТВ.
3. Необходимо установить природу ядра, дающего СТС, измерением ядерного g -фактора.
4. Требуется измерить квадрупольные взаимодействия в системе с $I \geq 1$.

Так называемый стационарный ДЭЯР, кратко описанный здесь, будет разобран более подробно в разд. 13-3 после рассмотрения уровней энергии и возможных переходов в этой системе.

13-2. Энергетические уровни и переходы ДЭЯР

Для описания линий ДЭЯР, приведенных на рис. 13-2 (или более сложного спектра ДЭЯР), необходимо:

1. Использовать полный спин-гамильтониан, включающий ядерный зеемановский член (и квадрупольный член, если $I \geq 1$).
2. Рассмотреть заселенности каждого состояния при низкой мощности СВЧ в условиях насыщения СВЧ-мощностью и при высоком уровне р.ч.-мощности во время (или сразу после) прохождения через одну из частот ν_{n1} или ν_{n2} . Относительные заселенности (а следовательно, и поведение линии ДЭЯР) зависят от того, какой из механизмов релаксации в системе является определяющим. Эти вопросы будут рассмотрены в следующем разделе.

Спин-гамильтониан для системы с $S = 1/2$, $I = 1/2$

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + h \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}} - g_N \beta_N \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{H}. \quad (13-1)$$

Рассмотрение удобно начать с фиксированного магнитного поля и фиксированной ориентации монокристаллического образца; тогда в упрощенном спин-гамильтониане [уравнение (B-1)] могут быть использованы эффективные значения g и A :

$$\hat{\mathcal{H}} = g \beta \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{H} + h A \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} - g_N \beta_N \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{H}. \quad (13-2)$$

Уровни энергии первого порядка равны [уравнения (B-24)]

$$W_{1/2, 1/2} = \frac{1}{2} g \beta H + \frac{1}{4} h A - \frac{1}{2} g_N \beta_N H, \quad (13-3a)$$

$$W_{1/2, -1/2} = \frac{1}{2} g \beta H - \frac{1}{4} h A + \frac{1}{2} g_N \beta_N H, \quad (13-3b)$$

$$W_{-1/2, -1/2} = -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{4} hA + \frac{1}{2} g_N\beta_N H, \quad (13-3в)$$

$$W_{-1/2, 1/2} = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{4} hA - \frac{1}{2} g_N\beta_N H. \quad (13-3г)$$

Эти уровни показаны на рис. В-1 и 13-3, а, б. На последнем рисунке также показаны ядерные переходы на частотах ν_{n1} и ν_{n2} , соответствующие правилам отбора $\Delta M_S = 0$, $\Delta M_I = \pm 1$. На рис. 13-3, в показаны уровни и переходы при постоянной частоте СВЧ. В опытах по ДЭЯР не пытаются непосредственно наблюдать поглощение р.ч.-мощности на этих частотах, а регистрируют увеличение интенсивности перехода ЭПР, обусловленное перераспределением заселенностей различных состояний. Из уравнений (13-3а) и (13-3б) следует, что

$$|W_{1/2, 1/2} - W_{1/2, -1/2}| = h\nu_{n1} = \left| \frac{hA}{2} - g_N\beta_N H \right| \quad (13-4)$$

или

$$\nu_{n1} = \left| \frac{A}{2} - \frac{g_N\beta_N H}{h} \right| = \left| \frac{A}{2} - \nu_0 \right|. \quad (13-5)$$

Аналогично

$$\nu_{n2} = \left| \frac{A}{2} + \frac{g_N\beta_N H}{h} \right| = \left| \frac{A}{2} + \nu_0 \right|. \quad (13-6)$$

Здесь ν_0 — частота ЯМР при фиксированном магнитном поле, в котором наблюдается спектр ДЭЯР. Исходя из значений ν_{n1} и ν_{n2} , можно получить два следующих основных результата:

1. Определение константы сверхтонкого взаимодействия A . В первом приближении

$$|A| = \nu_{n1} \mp \nu_{n2}^{**}$$

Однако если A не очень мало, то нужно использовать по крайней мере поправку второго порядка. Чтобы соответствовать точности эксперимента, данные, приведенные в задаче 13-2, потребовали учета поправок четвертого порядка. Если константы СТВ велики, то спин-гамильтониан следует решить с помощью ЭВМ.

Константы СТВ в неоднородно уширенном спектре ЭПР можно определить с повышенной точностью из частот ДЭЯР

* Напомним читателю, что A может быть отрицательной величиной. В обычных опытах, в которых используется осциллирующее р.ч.-поле, мы не в состоянии определить последовательность энергетических уровней. Поэтому уместно указать абсолютные значения («модули») в тех случаях, когда применяются разности. Использование вращающегося р.ч.-поля позволит определить последовательность энергетических уровней.

** Верхний знак применяется при $|A|/2 < \nu_0$.

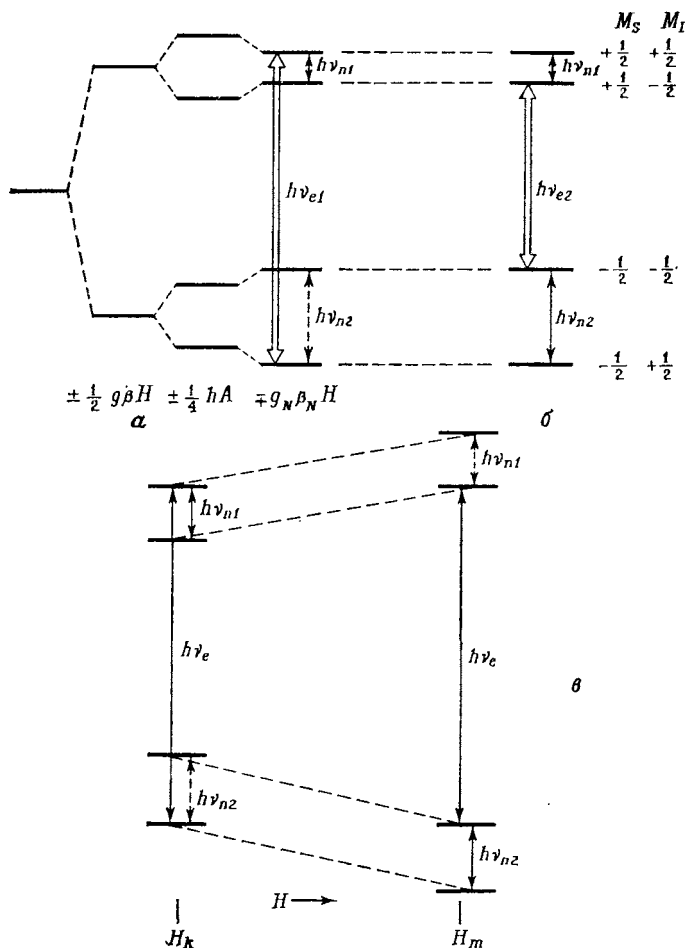


Рис. 13-3. Энергетические уровни системы с $S=1/2$ и $I=1/2$ в постоянном магнитном поле.

Переходы ЭПР, удовлетворяющие правилам отбора $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$, показаны широкими стрелками, символизирующими использование более высоких мощностей СВЧ по сравнению с обычно применяемыми. Переходы с частотами ν_{n1} и ν_{n2} соответствуют правилам отбора $\Delta M_S = 0$, $\Delta M_I = \pm 1$. Сплошными линиями указаны ядерные переходы, которые дают линии ДЭЯР, если существует только один процесс кросс-релаксации, характеризующий T_x (разд. 13-3). Переходы, обозначенные пунктирными линиями, также дают линии ДЭЯР, если действует второй механизм кросс-релаксации; a — насыщение СВЧ-мощностью перехода $M_I = +1/2 (h\nu_{e1})$; b — насыщение СВЧ-мощностью перехода $M_I = -1/2 (h\nu_{e2})$; v — уровни энергии при постоянной частоте СВЧ. При простейших предположениях о релаксационных механизмах в стационарном ДЭЯР частично насыщенный переход в поле H_k будет усиливаться при одновременном облучении высокой р. ч.-мощностью с частотой ν_{n1} . Линия в поле H_m будет усиливаться, если вторая частота равна ν_{n2} . В некоторых системах наблюдается именно этот эффект, однако чаще усиление каждой линии наблюдается как при ν_{n1} , так и при ν_{n2} . Поскольку усиление имеет место при сканировании р. ч.-поля, самописец выписывает «линии ДЭЯР».

благодаря значительно более узким линиям в его спектрах. Ширина линий в спектрах ДЭЯР часто составляет около 10 кГц, хотя наблюдали линии с ширинами от 3 кГц до 1 МГц и более. Линии ЭПР в твердых телах считаются узкими, если их ширина ΔH равна 1 Гс. При $g = 2,00$

$$\Delta\nu = (g^2 \Delta H) h^{-1} \simeq 2,80 \text{ МГц.}$$

Если ширина линии ЯМР ядер с гиромангнитным отношением $\gamma = 0,63 \text{ рад/(с} \cdot \text{Гс)}$ также равна 1 Гс, то соответствующая ширина, выраженная в частотах, составляет 1,13 кГц. Кроме того, влияние хаотических магнитных полей на ширины линий уменьшается в n раз (n — отношение электронного магнитного момента к ядерному). Очевидно, наименьшие ширины линий, наблюдаемые в спектрах ДЭЯР, приблизительно соответствуют типичным ширинам линий ЯМР. Следовательно, нет ничего необычного в том, что с помощью ДЭЯР константы СТВ можно измерить с точностью около $10^{-3}\%$.

2. Определение приблизительного значения g_N по соотношению

$$\nu_{n1} \pm \nu_{n2} = 2\nu_0 = 2g_N \beta_N H / h^*.$$

Даже измерение частот ДЭЯР с низкой точностью позволяет идентифицировать ядра, ответственные за сверхтонкое расщепление. В благоприятных случаях g_N можно определить с точностью 0,1%. Однако даже при использовании поправок высокого порядка или при решении спин-гамильтониана с помощью ЭВМ можно заметить различие между расчетными значениями g_N и значениями, полученными из таблицы ядерных моментов. Это различие может быть обусловлено псевдоядерным зеемановским взаимодействием. В некоторых случаях, например для ионов с низколежащими возбужденными состояниями, относительный вклад этого взаимодействия в g_N велик [128].

У читателя может возникнуть вопрос, почему используется сложная методика ДЭЯР для обнаружения переходов между уровнями ядерных спинов вместо изменения ЯМР на частоте ядерного резонанса? Ответ заключается в том, что концентрация ядер в большинстве опытов по ЭПР и ДЭЯР значительно ниже, чем это необходимо для их обнаружения методом ЯМР. Гораздо большая чувствительность ДЭЯР обусловлена следующими причинами:

1. Энергия кванта ЭПР много больше энергии кванта ЯМР. Следовательно, можно получить значительно большую разницу в заселенности уровней благодаря увеличению расстояния между ними.

* См. примечание на стр. 388.

2. Скорость поглощения энергии намного больше при частоте СВЧ (см. разд. Г-2ж, в котором обсуждается зависимость чувствительности от частоты).

3. Эффективность влияния ядра на изменение интенсивности линии ЭПР в ходе измерения ДЭЯР определяется тем, что ядро действует не только в наложенном внешнем магнитном поле, но и в магнитном поле электрона, которое у ядра обычно порядка 10^5 — 10^6 Гс (задача 13-4). Таким образом, можно создавать значительно большую разницу в заселенности уровней, чем это было бы возможно в присутствии только внешнего магнитного поля. Это явление называют «усилением» («enhancement»).

13-3. Релаксационные процессы в стационарном ДЭЯР [389]

Обычно в опытах по ЭПР фигурирует только одно время спин-решеточной релаксации T_{1e} (в разд. 9-2 оно названо T_1). Если при 300 и 77 К это время очень мало, то приходится проводить измерения ЭПР при 20 или даже при 4 К. Однако даже у простейшей четырехуровневой системы, для которой можно выполнить измерения ДЭЯР, существуют по крайней мере три времени спин-решеточной релаксации, регулирующие распределение заселенности на нескольких уровнях. Они указывают не только температурный диапазон, в котором опыты по ДЭЯР могут быть успешно проведены, но и другие экспериментальные условия и определяют природу наблюдаемого спектра. Кроме T_{1e} , имеют дело с релаксационными временами T_{1n} и T_x . В отсутствие СВЧ- или р.ч.-полей обратные величины этих времен представляют собой скорости перехода между уровнями, которые они связывают (рис. 13-4, а); T_{1n} — время ядерной спин-решеточной релаксации, т. е. время, связанное с переходами $\Delta M_S = 0$, $\Delta M_I = \pm 1$; T_x — время «кросс-релаксации», связанное с одновременным «переворачиванием спинов», электрона и ядра, т. е. с процессами, для которых $\Delta(M_S + M_I) = 0$. Обычно $T_{1e} \ll T_x \ll T_{1n}$. Для большинства твердотельных систем успешное измерение ДЭЯР требует температуры порядка 4 К. При этих температурах можно достигнуть СВЧ-насыщения при весьма небольшой мощности, так как T_{1e} сравнительно велико. Кроме того, удлинение T_{1e} позволяет ядерным переходам (т. е. $\Delta M_I = \pm 1$) конкурировать с электронными переходами ($\Delta M_S = \pm 1$). В экстремальных случаях, например кремний с добавками фосфора, величина T_{1e} порядка часов. Однако обычно значения T_{1e} составляют малую долю секунды. Действительно, при ширине линий ДЭЯР порядка 10 кГц, что соответствует $T_2 = 10^{-5}$ с, значение T_{1e} не может быть меньше, если оно не дает вклада в уширение от спин-решеточной релаксации. При T_{1e} и T_2 такого же порядка величины и при не слишком большом T_x можно

надеясь провести стационарный эксперимент по ДЭЯР, т. е. наблюдать линии ДЭЯР, которые могут быть пройдены с произвольно медленной скоростью бесконечное число раз (напротив, в опытах с быстрым прохождением сигнал ДЭЯР наблюдается только во время прохождения: заселенности уровней выравниваются и новое прохождение не дает линии ДЭЯР). Название «стационарный» недостаточно точно, если время релаксации T_{1n} велико.

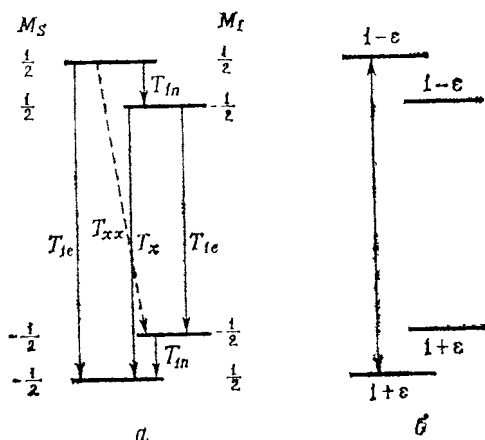


Рис. 13-4. а — Для системы с $S=1/2$ и $I=1/2$ стрелками указаны пути релаксации и характеризующие их времена.

T_{1e} — время электронной спин-решеточной релаксации; T_{1n} — время ядерной спин-решеточной релаксации; T_x — время кросс-релаксации для процессов с $\Delta(M_S + M_I) = 0$; T_{xx} — время кросс-релаксации для процессов с $\Delta(M_S + M_I) = 2$.

б — Относительные заселенности уровней в отсутствие магнитного СВЧ-поля (или при наличии очень слабого СВЧ-поля).

Теперь полезно рассмотреть более подробно стационарный опыт по ДЭЯР для системы с $S=1/2$ и $I=1/2$, который кратко описан в разд. 13-1. Начинают с оптимизации интенсивности неоднородно уширенной линии ЭПР, после чего устанавливают поле в центре линии* (т. е. при H_h на рис. 13-3, в). Мощность СВЧ берется несколько больше того значения, при котором интенсивность однородно уширенной линии была бы максимальной (рис. Д-5, а). Оптимальное значение магнитного СВЧ-поля H_{1e} для измерений стационарного ДЭЯР должно удовлетворять равенству $\gamma_e^2 H_{1e}^2 T_1 T_2 \approx 3$ [128]. Здесь γ — гиромагнитное отношение

* В некоторых типах опытов по ДЭЯР, в которых вместо сигнала поглощения используют сигнал дисперсии (разд. Д-2в), поле устанавливают на одной из сторон максимума поглощения.

для электрона, а H_{1e} — амплитуда магнитного СВЧ-поля. Используемое в этом уравнении значение T_2 соответствует насыщению отдельного спин-пакета*. Спин-пакет является отдельной однородно уширенной компонентой неоднородно уширенной линии, которая представляет собой огибающую большого числа таких компонент. Затем уровень мощности р.ч.-генератора, а следовательно, амплитуда магнитного р.ч.-поля H_{1n} устанавливается настолько высоко, что скорость $\dot{n}\uparrow$ индуцируемых в верхнем направлении переходов при частоте ν_{n1} была больше

T_x^{-1} , т. е. $\dot{n}\uparrow T_x \geq 1$. Другими словами, в опытах требуется большая величина H_{1n} , так как необходимо, чтобы переходы $\Delta M_S = 0$, $\Delta M_I = 1$ могли конкурировать с переходами $\Delta(M_S + M_I) = 0$, которые соответствуют кросс-релаксации, определяемой временем T_x . Когда частота р.ч.-генератора проходит через величину ν_{n1} , наблюдается линия ДЭЯР. Во многих четырехуровневых системах при прохождении частоты ν_{n2} наблюдается также вторая линия ДЭЯР. Если отсутствуют какие-либо другие эффективные пути релаксации, кроме рассмотренных, то для того, чтобы зарегистрировать линию ДЭЯР на частоте ν_{n2} , необходимо насытить линию при H_m после прохождения частоты ν_{n1} .

Теперь вернемся к вопросу об относительной заселенности уровней в различных условиях. В отсутствие магнитного поля заселенность каждого из четырех вырожденных уровней должна быть равной $N/4$, где N — полное число неспаренных электронов. В магнитном поле заселенности уровней равны

$$M_S = +\frac{1}{2} : \quad N_{1/2} = \frac{N}{4} \exp\left(-\frac{g\beta H}{2kT}\right) \simeq \frac{N}{4}(1 - \epsilon) \quad (13-7a)$$

и

$$M_S = -\frac{1}{2} : \quad N_{-1/2} = \frac{N}{4} \exp\left(+\frac{g\beta H}{2kT}\right) \simeq \frac{N}{4}(1 + \epsilon), \quad (13-7b)$$

где $\epsilon = g\beta H/2kT$ [чтобы избежать повторного использования фактора $N/4$, разделим все значения заселенностей на этот фактор; таким образом, в очень слабом СВЧ-поле или в его отсутствие относительные заселенности, приведенные в уравнениях (13-7), могут быть представлены в виде $(1 - \epsilon)$ и $(1 + \epsilon)$ соответственно; заселенности уровней в магнитном поле показаны на рис. 13-4, б]. Путь, характеризующий T_{1e} , является единственным эффективным путем релаксации для перехода между состояниями с $M_I = 1/2$, который индуцируется слабым СВЧ-полем.

* Значение T_2 непосредственно не определяется. Кривые насыщения на неоднородно уширенных линиях позволяют определить величину $(T_1 T_2)^{1/2}$. Если T_1 известно из независимого измерения, то может быть определено и T_2 .

Путь, характеризуемый T_x , не эффективен, так как за ним следует путь со значительно более длинным T_{1e} .

В целях упрощения можно допустить, что заселенности состояний с $M_I = 1/2$ выравниваются, как это показано на рис. 13-5, а, несмотря на то, что в нашем стационарном опыте по ДЭЯР имеет место только *частичное* насыщение электронного спинового перехода. На рис. 13-5, б приведены заселенности уровней в условиях полного насыщения перехода между состояниями с $M_I = -1/2$. Однако при $T_{1e} \ll T_x$ кросс-релаксация еще

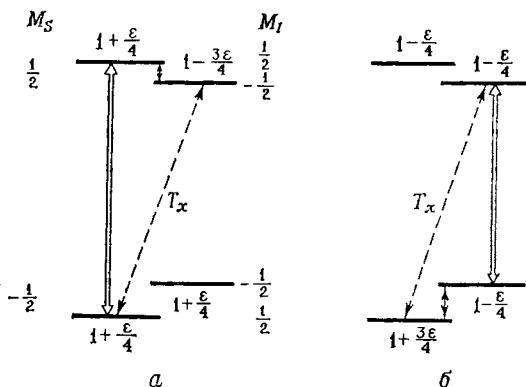


Рис. 13-5. Относительные заселенности уровней в системе, ДЭЯР которой характеризуется двумя релаксационными механизмами с T_{1e} и T_x .

а — при насыщении линии ЭПР в области низких полей наблюдается только линия ДЭЯР с более низкой частотой; б — при насыщении линии ЭПР в области высоких полей наблюдается только линия ДЭЯР с более высокой частотой.

очень мала. Следует отметить, что при насыщении перехода с $M_I = 1/2$ состояния $|1/2, 1/2\rangle$ и $|1/2, -1/2\rangle$ отличаются по заселенности на ϵ , в то время как в отсутствие СВЧ-насыщения они должны были бы отличаться на $\epsilon_n = g_N \beta_N H / 2kT$. Следовательно, при «коротком замыкании» этих двух состояний заселенность состояния $|1/2, 1/2\rangle$ должна значительно уменьшиться по сравнению с заселенностью состояния $| -1/2, 1/2\rangle$. Интенсивное р.ч.-поле на частоте ν_{n1} обеспечивает такое короткое замыкание. Легко понять, что скорость перехода между состояниями $|1/2, 1/2\rangle$ и $|1/2, -1/2\rangle$ должна быть равна по крайней мере T_x^{-1} . Если насыщен переход с $M_I = -1/2$, то большая разница заселенностей ϵ будет между состояниями $| -1/2, -1/2\rangle$ и $| -1/2, 1/2\rangle$, а следовательно, интенсивное р.ч.-поле на частоте ν_{n2} приведет к появлению линии ДЭЯР. Если действуют только эти релаксационные процессы, то благодаря равенству заселенностей другой пары уровней линии ДЭЯР на частоте ν_{n1} не должны наблюдаться. То же рассуждение применимо и к случаю насыщения состояний

с $M_I = 1/2$, когда не следует ожидать появления линии ДЭЯР на частоте ν_{n2} . Очевидно, во многих системах должен быть по крайней мере еще один дополнительный путь релаксации, если обе линии ДЭЯР наблюдаются при насыщении любого СВЧ-перехода.

Мы неоднократно отмечали, что операторы $\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+$ будут смешивать некоторые из состояний $|M_S - 1, M_I + 1\rangle$ или $|M_S + 1, M_I - 1\rangle$ с состоянием $|M_S, M_I\rangle$. Такое смешивание делает частично разрешенными переходы $\Delta(M_S + M_I) = 0$, которые связаны с релаксационными механизмами с T_x . В качестве альтернативного пути, обозначенного T_{xx} на рис. 13-4, *a*, могут быть использованы переходы $\Delta(M_S + M_I) = 2$. Для того чтобы эти переходы стали частично разрешенными, необходимо смешивать состояние $|M_S + 1, M_I + 1\rangle$ или $|M_S - 1, M_I - 1\rangle$ с состоянием $|M_S, M_I\rangle$, которое осуществляется операторами $\hat{S}_+ \hat{I}_+ + \hat{S}_- \hat{I}_-$. Приблизительное значение коэффициента смешивания дается выражением $\frac{A_{xx} - A_{yy}}{4h\nu_e}$, где A_{xx} и A_{yy} — две главные ком-

поненты тензора СТС [128]. Следовательно, смешивание не равно нулю и T_{xx} конечно, если только СТВ не изотропно*. Теперь существуют два альтернативных пути релаксации (отличных от T_{1e}), по которым высшее состояние $|1/2, 1/2\rangle$ может перейти в низшее состояние $|-1/2, 1/2\rangle$: один включает $T_{xx} + T_{1n}$, а другой — $T_{1n} + T_x$. В каждом случае скорость релаксации определяется T_{1n} (поскольку обычно T_{xx} значительно меньше T_{1n}). Наложение насыщающей р.ч.-мощности на каждой ядерной частоте настолько увеличивает скорость переходов $\Delta M_S = 0$, $\Delta M_I = \pm 1$, что эффективная величина T_{1e} уменьшается из-за наличия конкурирующего пути релаксации независимо от того, какой СВЧ-переход насыщается. Это и есть существенная характеристика стационарного ДЭЯР.

При наличии одного или более времен кросс-релаксации и ядерной спин-решеточной релаксации подходящей величины наложение насыщающей р.ч.-мощности настолько уменьшает эффективное время электронной спин-решеточной релаксации, что можно непрерывно наблюдать линии ДЭЯР, пока сканирование не выходит за пределы ширины линии ДЭЯР (в отличие как от ДЭЯР «со сдвигом пакета», так и от «дистанционного» ДЭЯР, которые представляют два других важных механизма; они будут кратко упомянуты в конце этого раздела).

* Альтернативным механизмом, который может привести к кросс-релаксации T_{xx} и который может влиять на величины других времен релаксации даже в случае изотропного СТВ, является тепловая модуляция СТВ [128].

Во многих случаях интенсивности пар линий в спектре ДЭЯР одинаковы; в других случаях различие может быть настолько сильным, что одна из линий совсем не обнаруживается. Это явление особенно заметно, когда ядерное зеемановское и сверхтонкое взаимодействия сравнимы по величине [128, 353, 390]. Для систем с аксиальной симметрией можно вычислить разницу в интенсивности, которая обусловлена различием в «усилении» (см. конец разд. 13-2) эффективного р.ч.-поля у ядра сверхтонким полем электрона. Результаты этого вычисления находятся в хорошем согласии с экспериментом [128, 353, 390]. Ориентация р.ч.-поля относительно оси симметрии может иметь очень большое значение при определении интенсивности данной линии ДЭЯР, даже если р.ч.-поле всегда остается перпендикулярным постоянному полю H_0 .

До сих пор мы в значительной степени ограничивались рассмотрением четырехуровневой системы. В более общем случае, когда система имеет спин S и ядерный спин I , максимально возможное число линий ДЭЯР равно $16SI$. Это число включает и все переходы ЭПР, которые в первом приближении запрещены (для простого случая $S=1/2$, $I=1/2$ насыщение запрещенных линий на рис. 7-7 ведет к возникновению линий ДЭЯР той же частоты, что и разрешенные линии; однако для наблюдения этих линий требуется очень интенсивное р.ч.-поле, которое было бы в состоянии конкурировать с очень большой скоростью релаксации $1/T_{1e}$). При наличии у ядра спина $I \geq 1$ к выражению (13-1) или (13-2) необходимо добавить член, учитывающий квадрупольное взаимодействие. Если система обладает аксиальной симметрией и магнитное поле H_0 направлено вдоль оси симметрии, то дополнительный член равен $Q'_\parallel [\hat{I}_z^2 - 1/3 I(I+1)]$. Даже в этом случае существует такое множество путей релаксации, что трудно предсказать интенсивность линий и прецизировать детально механизм ДЭЯР.

Теперь мы очень кратко рассмотрим два других типа механизмов ДЭЯР*. Первый из них — ДЭЯР со «сдвигом пакета» — можно иллюстрировать на примере кремния с примесью фосфора [190, 391]. Здесь электронная волновая функция донора делокализована по большому числу ядер, в частности по ядрам ^{29}Si ($I=1/2$) и ^{31}P . Поскольку для этой системы величины T_{1e} , T_{1n} и T_x порядка часов, можно легко создать «впадину» в одной из неоднородно уширенных линий ЭПР, насыщая те спин-па-

* Это не означает, что указанные механизмы ДЭЯР взаимно исключают друг друга. Величина T_{1e} для систем, в которых преобладает «сдвиг пакета», обычно значительно больше, чем для стационарного ДЭЯР; можно считать, что в последнем случае $T_{1e} \leq 1$ мс [128].

кеты, которые находятся в данном локальном поле. «Впадина» будет восстанавливаться медленно с характеристическим временем T_{1e} , благодаря чему исследователь может не спеша реализовать перераспределение заселенности ядерных состояний, связанных с данным насыщенным СВЧ-переходом. Наиболее эффективный способ, обеспечивающий надлежащее перераспределение заселенностей ядерных уровней, основан на технике «быстрого прохождения»; он позволяет изменить порядок заселенности пар уровней на обратный с помощью соответствующего интенсивного импульса*. Для наблюдения возникающих переходных сигналов удобнее пользоваться сигналами дисперсии (а не поглощения).

Данный спин-пакет неоднородно уширенной линии — огибающей всех таких пакетов — соответствует одному определенному значению локального поля, в которое дают вклад многие ядра. Перераспределение заселенностей при быстром прохождении изменяет локальное поле на соседних ядрах. В свою очередь эти ядра могут иметь соседние электроны, которые не участвуют в СВЧ-насыщении. Изменение локального поля означает, что одни спин-пакеты сдвигаются в другие области неоднородно уширенной линии, тогда как другие пакеты теперь располагаются как раз в том локальном поле, в котором находилась насыщенная линия. Результирующие изменения ядерных заселенностей позволяют наблюдать переходные сигналы ДЭЯР для ядерных переходов и ^{31}P и ^{29}Si . Таким образом, выражение «сдвиг пакета» правильно описывает этот тип ДЭЯР.

Второй, важный тип механизма ДЭЯР — «дистанционный» ДЭЯР. В исследованиях рубина (Cr^{3+} в Al_2O_3) наблюдали линии ДЭЯР от переходов ^{27}Al (что не удивительно), однако при этом ионы Cr^{3+} не влияли на частоты ЯМР ядер ^{27}Al , участвующих в ДЭЯР [392]. Следовательно, эти ядра Al должны быть расположены настолько далеко от Cr^{3+} , что дипольным взаимодействием можно пренебречь. Можно показать [128], что в магнитном поле поляризация ядер вблизи парамагнитного иона становится заметной, если подается высокая мощность СВЧ на частоте, соответствующей плечу резонансной линии. «Поляризация» указывает на неодинаковую заселенность спиновых уровней. Эти различия в заселенности не остаются в непосредственной близости от парамагнитного иона, а мигрируют по всему образцу за счет согласованного переворачивания ядерных спинов, приводя в конечном счете к поглощению энергии СВЧ-поля.

* Быстрое прохождение заключается в прохождении резонансной линии поглощения за время меньше T_1 и T_2 с настолько большим р.ч.-полем H_1 , что $T_2 \gg |\gamma_n H_1|^{-1}$ и $|\gamma_n H_1 T_1| \gg 1$, где γ_n — ядерное гиромагнитное отношение [212].

Такая «спиновая диффузия» может служить одним из способов связи парамагнитного иона с дальними ядрами. Изменение в ориентации дальних ядер передается обратно ионам Cr^{3+} , если приложена р.ч.-мощность, частота которой соответствует ядерным переходам Al. Изменение уровня сигнала ЭПР от Cr^{3+} указывает, что энергия поглощается. В согласии с этим механизмом было замечено, что при выключении р.ч.-мощности сигнал ЭПР восстанавливается с характеристическим временем около 10 с — время ядерной спин-решеточной релаксации. В то же время для ДЭЯР со «сдвигом пакета» и для стационарного ДЭЯР скорость восстановления сигнала порядка T_{1e} , т. е. в данном случае около 10^{-1} с.

13-4. Пример ДЭЯР: F -центр в галогенидах щелочных металлов

Пожалуй, наибольший успех был достигнут при применении метода ДЭЯР к системам с неоднородно уширенными линиями, которые являются огибающей большого числа (в некоторых случаях буквально сотен) перекрывающихся компонент СТС. Примером может служить F -центр в КВг, для которого ширина гауссовой линии ЭПР составляет приблизительно 125 Гс. Шестью ближайшими соседями по решетке (рис. 8-12) являются либо ^{39}K (относительное природное содержание 93,08%), либо ^{41}K (6,91%). Эти изотопы также содержатся в третьей, пятой и девятой оболочках. Вторая, четвертая, шестая и восьмая оболочки образованы ^{85}Br (50,57%) и ^{87}Br (49,43%). У каждого из этих ядер $I = 3/2$. Пренебрегая 1) различием в их ядерных магнитных моментах, 2) анизотропными СТВ и 3) сверхтонкими расщеплениями на ядрах, расположенных в оболочках с номером больше 2, можно вычислить максимальное число (разд. 4-7) линий СТС, возникающих от 6 первых и 12 вторых соседей, входящих в оболочки:

$$\prod_i (2n_i I + 1) = 19 \cdot 37 = 703.$$

Несомненно, что многие из этих линий должны быть очень слабыми. Например, самая дальняя от центра линия системы, состоящей из 19 линий, должна иметь интенсивность, равную только $1/580$ от интенсивности центральной линии. Если учесть наличие дополнительных линий, возникающих от взаимодействия с ядрами, расположенными в других местах, неидентичности ядерных моментов, анизотропных взаимодействий и влияния ядерных квадрупольных моментов, то становится понятным, что спектр ЭПР F -центров в КВг не имеет даже намека на какую-либо структуру.

Исходя из уравнений (13-3) и (13-4), можно предположить, что из-за наличия значительного диапазона сверхтонких взаимодействий неспаренного электрона с ядрами, расположенными на различных оболочках, спектр ДЭЯР будет простирается на широкую область частот. Из спектра ДЭЯР молекулы КВг (рис. 13-6) следует, что частоты, при которых наблюдаются линии, изменяются от 0,5 до 26 МГц. Хотя ширины линий весьма

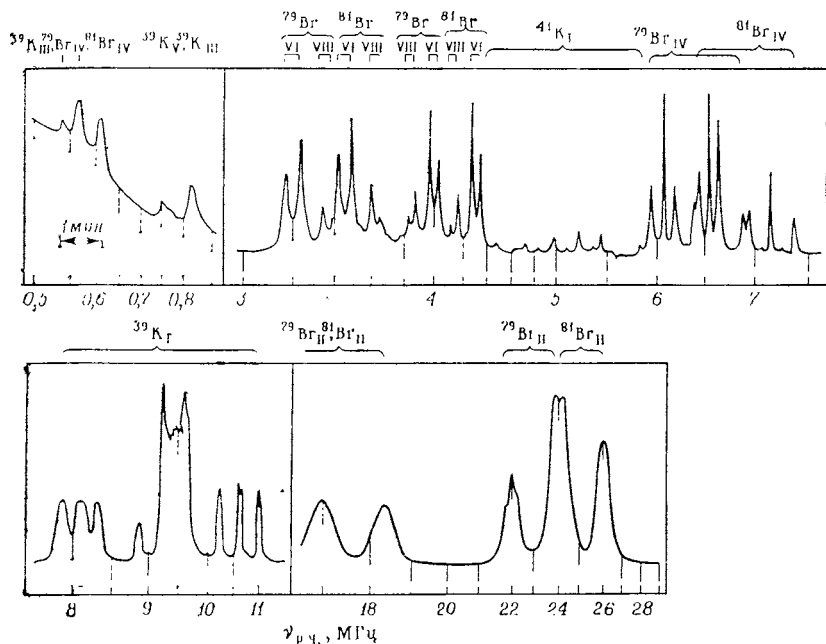


Рис. 13-6. Спектр ДЭЯР F -центра в КВг при 90 К для $\mathbf{H} \parallel \langle 100 \rangle$ [389].

Указаны пары линий, соответствующие ^{39}K , ^{41}K , ^{79}Br и ^{81}Br для различных координационных сфер. Триплеты, обусловленные квадрупольным взаимодействием, наиболее интенсивны в области от 8 до 11 МГц.

различны, ширина наиболее узкой линии порядка 10 кГц. Небольшая ширина линий, особенно в области до 3—4 МГц, позволяет разрешать пары, существование которых предсказывается уравнениями (13-3) и (13-4) и которые разделены на $2\nu_{\text{Br}}$ для каждого из изотопов брома. Разные пары линий от ^{79}Br , ^{81}Br , ^{39}K и ^{41}K обозначены скобками над линиями.

Исследование угловой зависимости линий позволяет идентифицировать номера координационных оболочек (указанные индексами у символа или заключенные в скобки под ними). На рис. 13-6 поле ориентировано вдоль оси $\langle 100 \rangle$. Если СТВ имеет осевую симметрию, как для ядер первой оболочки, то

угловая зависимость линии подобна изображенной на рис. 12,2, в или 13-7, а. Для ядер этой и других оболочек можно предсказать угловую зависимость дипольного СТВ. Эти угловые зависимости приведены на рис. 13-7 вплоть до восьмой оболочки [195]. Там, где угловые зависимости двух слоев одинаковы, величины СТВ обычно сильно отличаются друг от друга и отношение пар линий не составляет труда.

Фактически существуют три линии ^{39}K , которые характеризуются угловой зависимостью, соответствующей рис. 13-7, а. Между 10 и 11 МГц расположены те линии, которые дают эффекты СТВ второго порядка. Две системы линий ДЭЯР из трех возникают за счет взаимодействия квадрупольного момента ядра ^{39}K с градиентом электрического поля на ядре, создаваемого захваченными электронами. Эти линии можно объяснить, рассмотрев спин-гамильтониан, который в дополнение к членам уравнения (13-1) содержит член квадрупольного взаимодействия*:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = h\hat{I} \cdot Q \cdot \hat{I}. \quad (13-8)$$

Для систем, у которых тензор квадрупольного взаимодействия Q имеет аксиальную симметрию, это выражение сводится к

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = hQ' \left(\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{I}^2 \right). \quad (13-9)$$

Тогда дополнительный член энергии $h\nu_Q$ равен (задача 13-3)

$$h\nu_Q = hQ' (3 \cos^2 \theta - 1) \left(M_I - \frac{1}{2} \right). \quad (13-10)$$

Здесь $Q' = \frac{3eQ}{4I(2I-1)\hbar} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$, где e — ядерный заряд, Q — ядерный квадрупольный момент, $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ — градиент (скорость изменения с расстоянием) электрического поля $\frac{\partial V}{\partial z}$ и V — потенциальная энергия. С учетом ядерного зеемановского члена

* Квадрупольное взаимодействие, измеряемое тензором квадрупольного взаимодействия, равно произведению ядерного квадрупольного момента и градиента электрического поля, обусловленного всеми окружающими электронами. Если это распределение кубическое (октаэдрическое или тетраэдрическое), то градиент электрического поля равен нулю. Однако при наличии плотности заряда на связи между двумя атомами, т. е. между атомом переходного металла и атомом лиганда, градиент не равен нулю, а величина квадрупольного взаимодействия является мерой электронной плотности на связи. Напротив, сверхтонкое взаимодействие определяется только распределением неспаренного электрона.

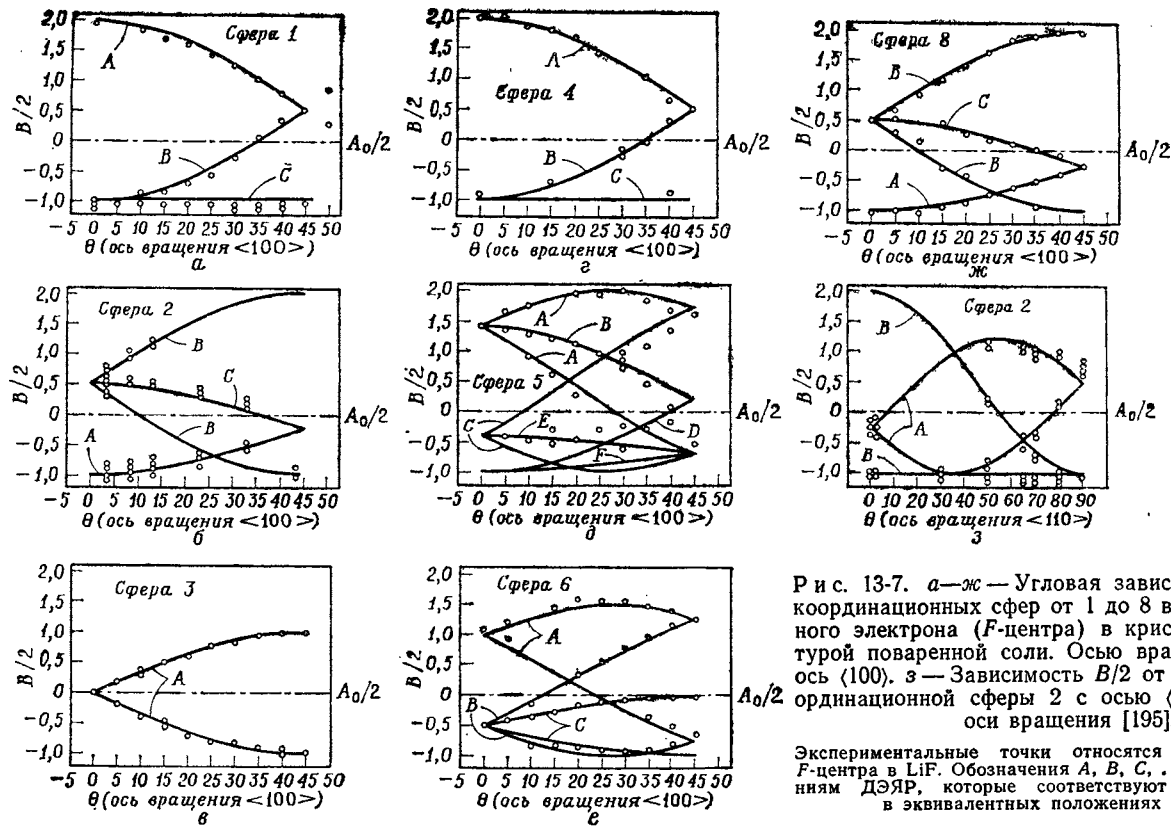


Рис. 13-7. а—ж — Угловая зависимость $B/2$ для координационных сфер от 1 до 8 вокруг захваченного электрона (F -центра) в кристалле со структурой поваренной соли. Ось вращения является ось $\langle 100 \rangle$. з — Зависимость $B/2$ от θ для ядер координационной сферы 2 с осью $\langle 110 \rangle$ в качестве оси вращения [195].

Экспериментальные точки относятся к линиям ДЭЯР F -центра в LiF . Обозначения $A, B, C, \dots$ относятся к линиям ДЭЯР, которые соответствуют системам ионов в эквивалентных положениях при $\theta=0$.

и члена сверхтонкого взаимодействия для частот ДЭЯР можно записать следующее уравнение:

$$\nu = \frac{g_N^2 H'}{h} + \frac{1}{2} [A_{\parallel} + A_{\perp} (3 \cos^2 \theta - 1)] + Q' (3 \cos^2 \theta - 1) \left(M_I - \frac{1}{2} \right). \quad (13-11)$$

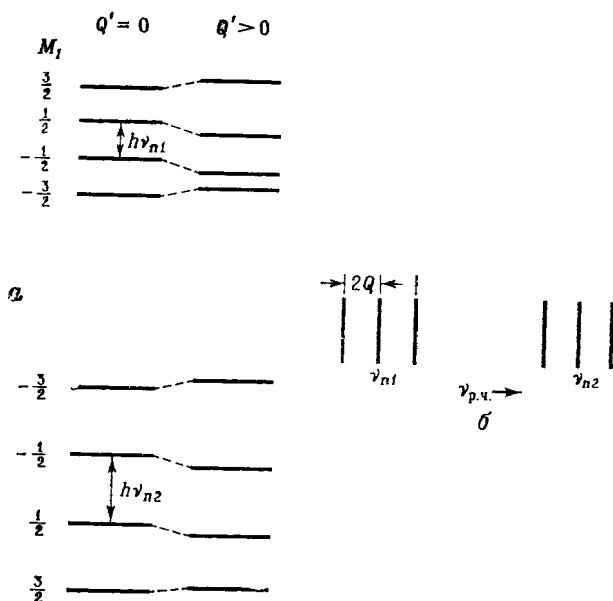


Рис. 13-8. а — Расщепление энергетического уровня, обусловленное ядрами с $I=3/2$, $Q>0$. б — Спектр ДЭЯР первого порядка с квадрупольным взаимодействием.

Уровни энергии и спектр ДЭЯР для ядер с $I = \frac{3}{2}$ приведены на рис. 13-8. Из анализа спектра ДЭЯР молекулы КВг найдено, что величина Q' для ^{39}K в первой оболочке составляет 0,2 МГц [195, 389, 393]. Сверхтонкие взаимодействия в оболочках даны в табл. 13-1.

13-5. ДЭЯР в жидких растворах

Возможность обнаружения ДЭЯР у веществ в жидком растворе впервые наглядно продемонстрирована Хайдом и Маки [394]. Последующие теоретические и экспериментальные работы

показали, что ДЭЯР является ценным методом [388, 395—398].

Таблица 13-1

**Сверхтонкие взаимодействия в КВг при 90 К
(по данным ДЭЯР) [389]**

Координационная оболочка	Изотоп	$\frac{A_{\parallel}}{h}$, МГц	$\frac{A_{\perp}}{h}$, МГц
1	^{39}K	18,3	0,77
2	^{81}Br	42,8	2,8 ^{a)}
3	^{39}K	0,27	0,022
4	^{81}Br	5,70	0,41
5	^{39}K	0,16	0,02 ^{a)}
6	^{81}Br	0,84	0,086 ^{a)}
8	^{81}Br	0,54	0,07

а) Заметные отклонения от аксиальной симметрии.

При обсуждении в разд. 13-4 было отмечено, что для твердых тел часто можно разрешить значительно больше линий в спектре ДЭЯР, чем в спектре ЭПР. Это справедливо и для свободных радикалов в жидком растворе, если разрешение лимитировано неоднородным уширением. Однако даже в этих случаях число возможных линий в спектре ДЭЯР меньше, чем число возможных линий в спектре ЭПР [394]. Рассмотрим радикал с четырьмя эквивалентными протонами, который дает известный спектр ЭПР с распределением интенсивностей 1:4:6:4:1. Снова полный гамильтониан описывается уравнением (13-1), где

теперь $\hat{I}$ соответствует $I = \sum I_i = 2$. При рассмотрении уровней энергии свободных радикалов в гл. 3 последний член не учитывался, поскольку, как и для атома водорода (приложение В), этот член не влияет на энергии переходов ЭПР. Применяя уравнение (13-2) к четырехпротонной системе, можно легко показать, что число линий в спектре ДЭЯР меньше, чем в спектре ЭПР. Если константа СТВ настолько мала, что взаимодействиями второго порядка можно пренебречь, то полный гамильтониан дает системы из пяти эквидистантных уровней, соответствующих $M_S = +1/2$ (рис. 13-9). У пяти эквидистантных уровней с $M_S = -1/2$ интервалы между уровнями равны, но они больше соответствующих интервалов для уровней с $M_S = +1/2$. Следовательно, должны наблюдаться только два перехода ДЭЯР. Эти

переходы имеют место при $\nu_{\text{ДЭЯР}} = \nu_{\text{протон}} \pm A/2$. Здесь $\nu_{\text{протон}}$ — частота протонного резонанса при *постоянном* магнитном поле, используемом в опыте по ДЭЯР. Для радикалов с n группами по m неэквивалентных протонов в спектре ДЭЯР будет только $2n$ линий независимо от числа протонов в любой группе*. В спектре ЭПР будет $(m+1)^n$ линий.

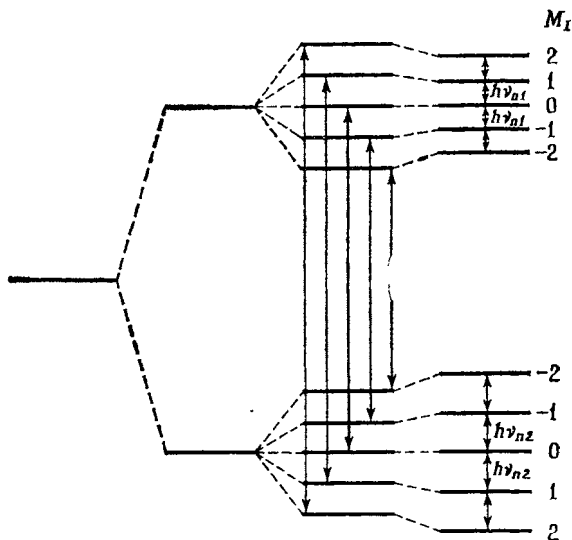


Рис. 13-9. Разрешенные переходы ЭПР и ДЭЯР в магнитном поле для системы с четырьмя эквивалентными протонами.

При насыщении какого-либо из переходов ЭПР (в данном случае центрального перехода) наблюдаются переходы ДЭЯР только на частотах ν_{n1} и ν_{n2} .

В то время как исследователь обычно строит собственный ДЭЯР-спектрометр для изучения парамагнитных центров в твердых телах, очень немногие предпринимали попытку построить установку для исследования спектров ДЭЯР жидкостей. В последнем случае возникают особые трудности из-за необходимости использования интенсивного р.ч.-поля, которое вызывает разогревание образца, если работать не в импульсном режиме. Поэтому для жидкостей часто применяется импульсная р.ч.-система ДЭЯР. Необходимость большого р.ч.-поля обусловлена тем, что ядерные переходы должны быть насыщены. Для свободных радикалов при комнатной температуре T_{1e} порядка 10^{-6} — 10^{-5} с. В этом температурном диапазоне типичные

* Это справедливо при условии, что можно пренебречь членами порядка $A^2/g\beta H$ [399].

времена релаксации протонов T_{1n} на несколько порядков больше T_{1e} . Применение интенсивного р.ч.-поля на частоте ядерного резонанса сильно уменьшает время жизни в возбужденном спиновом состоянии, так как р.ч.-поле стимулирует испускание р.ч.-кванта.

13-6. ДЭЯР в порошках и неориентированных твердых телах

Для многих систем, состоящих из парамагнитных примесей в поликристаллической матрице, чрезвычайно трудно или непрактично выращивать монокристалл с размерами, достаточными для изучения методом ЭПР. Ранее отмечалось, что кристаллические порошки или застеклованные твердые растворы дают отчетливые линии ЭПР от тех молекул, у которых ось преобладающего взаимодействия расположена под прямым углом к постоянному магнитному полю. На рис. 7-10 преобладающее взаимодействие определяется анизотропией g -тензора. Интенсивная линия соответствует тем молекулам, у которых ось тетрагонального электрического поля перпендикулярна магнитному полю. Положение этой линии дает $g_{\perp}$. На рис. 7-13 показан отбор полем тех молекул, для которых поле приблизительно параллельно оси главного преобладающего сверхтонкого взаимодействия; этот рисунок относится к системе с $S=1/2$ и малой анизотропией g -тензора. На рис. 10-7 — 10-10 проиллюстрированы триплетные системы, в которых преобладающими является спин-спиновое взаимодействие с малой анизотропией g -тензора. Здесь пары линий возникают от молекул, у которых главные оси D -тензора параллельны магнитному полю. Рис. 7-14 иллюстрирует случай заметной анизотропии как g -тензора, так и тензора сверхтонкого взаимодействия, причем у обоих тензоров главные оси одинаковы.

Эти случаи особенно благоприятны при интерпретации спектров ЭПР. В наиболее неблагоприятном случае все молекулы должны давать одинаковый вклад независимо от ориентации; тогда детектирование поглощения образцом должно быть сильно затруднено. В более типичном случае молекулы в каждой области ориентации дают свой вклад в форму линии ЭПР порошка. Спектр ЭПР порошка нельзя интерпретировать однозначно, если у парамагнитной молекулы несколько изотопов, дающих заметный вклад в анизотропию СТС с различными главными осями. При соответствующем отношении сигнал/шум в спектре ЭПР порошка можно получить спектр ДЭЯР и извлечь ряд параметров, обычно измеряемых при исследовании спектров ЭПР монокристалла [393, 400]. Этот спектр ДЭЯР будет проще спектра ЭПР порошка и его легче интерпретировать по следующим причинам:

1. Сверхтонкие взаимодействия, возникающие от каждого типа ядер, будут давать отчетливые вклады, которые могут быть связаны (а в простых случаях совпадать по положению) с частотой ядерного резонанса ν_0 этих ядер в магнитном поле, при котором регистрируется спектр ДЭЯР. Мы отмечали, что для ядер с $I = 1/2$ каждое СТВ дает пару линий с частотами $\nu_0 \pm \frac{A}{2}$. Для ядер с $I = 1$ (например, ^{14}N) появится (для слабого аксиального СТВ) характерная система из четырех линий с частотами $A_{\perp}/2 \pm \nu_0 \pm Q'$, где hQ' — квадрупольное взаимодействие [400].

2. Спектр ДЭЯР порошка является наложением «поликристаллических» спектров каждого типа ядер независимо от различий в ориентациях главных осей нескольких тензоров СТВ. Однако это не усложняет интерпретацию, потому что одна из величин сверхтонкого расщепления всегда равна сумме или разности двух других или кратна другой величине расщепления.

По-видимому, можно предсказать дальнейший заметный рост числа исследований по ДЭЯР. Этим методом могут быть с успехом изучены многочисленные неориентированные системы. До сих пор большинство исследований свободных радикалов в монокристаллах было выполнено на легко кристаллизующихся соединениях (таких, как карбоновые кислоты и их соли).

Несомненно также, что ДЭЯР имеет широкие перспективы в исследованиях многих парамагнитных систем, включая биологические объекты (разд. 14-3).

13-7. Двойной электрон-электронный резонанс

В опытах по ДЭЯР измеряют изменение интенсивности частично насыщенного сигнала ЭПР, устанавливая связь с энергетическим уровнем, принадлежащим другому сверхтонкому переходу. Совершенно иной эксперимент — двойной электрон-электронный резонанс (ДЭЭР) — заключается в измерении уменьшения интенсивности одного сверхтонкого перехода при одновременном насыщении второго сверхтонкого перехода [401]. Одновременное наблюдение ЭПР в одном магнитном поле для двух различных переходов требует использования двух частот СВЧ. Иначе говоря, необходим бимодальный резонатор, настроенный на две частоты, разность которых кратна константе СТВ. На рис. 13-10 иллюстрируется простейший случай одного ядра со спином $1/2$. Хотя у двух переходов нет общего уровня, они могут быть связаны двумя механизмами.

1. Быстрая ядерная релаксация, которая может индуцироваться дипольным взаимодействием ядер и электронов. Перево-

рачивание электронного спина при соответствующих условиях может вызвать одновременное переворачивание взаимодействующего с ним ядерного спина. Этот механизм преобладает при низких концентрациях и низких температурах.

2. При высоких концентрациях или высоких температурах спиновый или химический обмен (разд. 9-5б и 9-5в) будет стремиться выровнять заселенности всех спиновых уровней.

Впервые этот метод был использован для изучения релаксационных механизмов. Предполагалось (в качестве альтернативы методу ДЭЯР), что, поскольку электрон-ядерное дипольное взаимодействие у азота больше, чем у водорода, с помощью ДЭЯР можно установить различие между приблизительно одинаковыми расщеплениями на протоне и азоте. Методом ДЭЯР были проведены очень точные измерения констант взаимодействия в дифенилпикрилгидразиле [402].

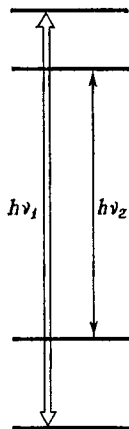


Рис. 13-10. Двойной электрон-электронный резонанс.

Интенсивность линии ЭПР, измеряемая спектрометром на частоте ν_2 при низком уровне мощности СВЧ, регистрируется в зависимости от (высокой) мощности СВЧ, вводимой в тот же бимодальный резонатор от отдельного источника, работающего на частоте ν_1 .

Задачи

13-1. На рис. 13-11, а приведена вторая производная спектра ЭПР порошка $\text{Cu-}\alpha$ -пиколината в $\text{Zn-}\alpha$ -пиколинатах. Соответствующий спектр ДЭЯР показан на рис. 13-11, б. Определите значения $A_{\perp}$, ν_0 и квадратурного расщепления для азота.

13-2. Спектр ДЭЯР иона Co^{2+} в MgO (рис. 13-12) наблюдается, когда переход $\Delta M_S = \pm 1$, $M_I = +1/2$ частично насыщен на частоте $\nu = 9,563$ ГГц ($H = 1561$ Гс). Из опытов по ЭПР следует, что $g = 4,280$.

(а) Почему наблюдаются четыре линии? Отнесите каждый переход.

(б) Оцените константу СТВ (A_0) в предположении, что необходимы только поправки второго порядка СТВ (здесь анизотропные эффекты очень малы; величина A_0 , полученная с использованием поправок вплоть до четвертого порядка, составляет 290,55 МГц).

(в) Определите гироманнитное отношение для ^{59}Co .

13-3. (а) Объясните, почему число кривых на рис. 13-7, а—ж неодинаково?

(б) Объясните угловую зависимость каждой кривой для координационных оболочек от 1 до 4.

13-4. Величина магнитного поля H_e , создаваемого электроном у ядра, может быть получена из выражения

$$hA_z \hat{I}_z = -g_N \beta_N H_e \hat{I}_z.$$

(а) Вычислите поле, создаваемое электроном у протона, для которого константа СТВ равна 1420 МГц.

(б) Сделайте то же самое для иона $^{55}\text{Mn}^{2+}$ ($S = \frac{1}{2}$), у которого $A/c = -9,10 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Магнитный момент ^{55}Mn равен $3,462 \mu_N$.

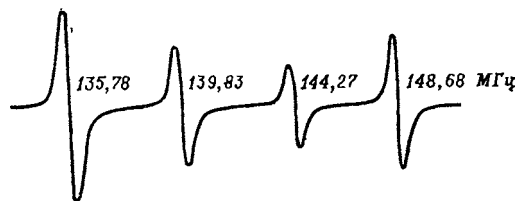


Рис. 13-12. Спектр ДЭЯР иона Co^{2+} в MgO при 4,2 К [403].

Частоты ДЭЯР соответствуют центрам производных линий, полученных сканированием радиочастоты в процессе насыщения перехода ЭПР с $\Delta M_s = \pm 1$, $M_I = +\frac{1}{2}$ в поле 1561 Гс ($\nu = 9,563$ ГГц, $g = 4,280$).

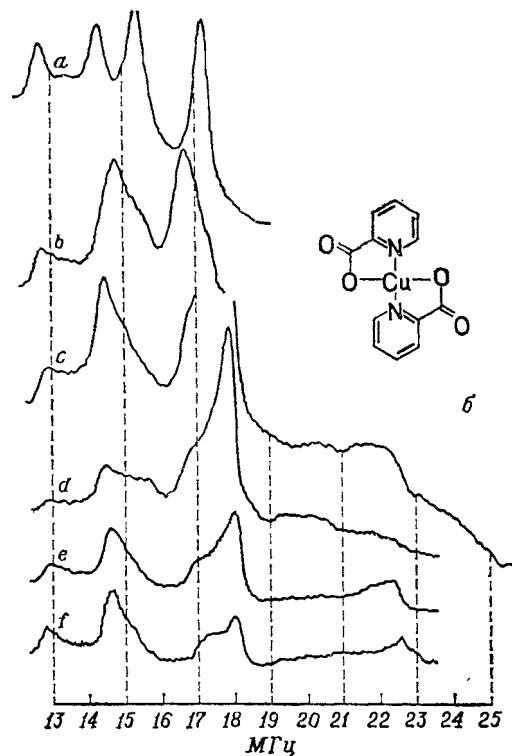
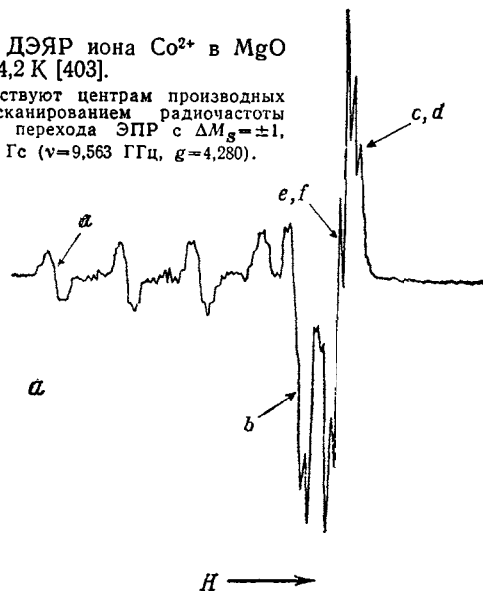


Рис. 13-11. *a* — Вторая производная спектра ЭПР порошка $\text{Cu}(\text{пиколинат})_2$ в $\text{Zn}(\text{пиколинат})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Стрелки указывают значения магнитного поля, при которых регистрируется спектр ДЭЯР на рис. 6.

б — Спектры ДЭЯР азота в порошковом образце, соответствующие рис. *a*.

Спектр *a* относится к монокристаллическому типу, в то время как в других спектрах имеются вклады от молекул, находящихся в различных ориентациях [400].

ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР В БИОЛОГИИ

14-1. Введение

Первая публикация, касающаяся применения метода ЭПР при исследовании биологических систем, появилась спустя девять лет после открытия эффекта ЭПР [405]. Уже в этом первом сообщении было показано, что свободные радикалы содержатся во многих биологических системах, таких, как листья, семена, препараты тканей. Была установлена определенная корреляция между концентрацией радикалов и метаболической активностью материала. Эта работа, по-видимому, подтвердила высказанные ранее предположения об участии свободных радикалов в процессах обмена веществ. Значительно труднее оказалось ответить на вопрос о том, какие именно свободные радикалы участвуют в тех или иных конкретных процессах обмена.

Эти трудности отчасти связаны с характером спектров ЭПР, обнаруженных в биологических системах. Следует учитывать, что большая часть биохимических реакций протекает в структурно организованной среде, например в биологических мембранах. Если радикалы возникают как промежуточные продукты обмена, то они, по всей вероятности, должны быть связаны или прочно ассоциированы с ферментами, катализирующими те или иные реакции. Эти заторможенные свободные радикалы дают такие же спектры ЭПР, как и те, что получаются при замораживании растворов органических радикалов. Хотя сигнал может быть и очень интенсивным, свертонкая структура не разрешается или почти не разрешается.

Торможение движения парамагнитных частиц в биологических системах создает также определенные затруднения, вызванные необходимостью более высокой чувствительности аппаратуры, так как в «твердофазных» спектрах линии обычно шире, чем в спектрах растворов (в разд. Д-1 показано, что чувствительность обратно пропорциональна собственной ширине линии резонансного сигнала).

Еще одно затруднение состоит в том, что почти все биологические материалы, включая образцы *in vivo*, содержат много воды. Из-за высоких диэлектрических потерь появляются жесткие требования к чувствительности прибора, размерам и форме образцов.

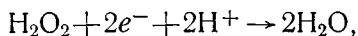
Несмотря на указанные трудности, в некоторых областях биологии методом спектроскопии ЭПР были получены впечатляющие результаты. Следует, правда, отметить и то, что литература наводнена тривиальными и не несущими положительной информации сообщениями. Мы не намерены здесь дать сколько-нибудь полный обзор этой быстро развивающейся области и по возможности будем отсылать читателя к обзорным статьям и книгам [406—412]. В основном наше внимание будет сосредоточено на некоторых последних достижениях в этой области, в особенности на результатах, внесших решающий вклад в решение тех или иных биологических проблем.

14-2. Свободные радикалы биохимических субстратов

Со времени работы Михаэлиса в 1936 г. [413] становилось все более очевидным, что многие окислительно-восстановительные процессы в биологии протекают через одноэлектронные стадии. Большинство ферментов, катализирующих эти реакции, сами являются окислительно-восстановительными агентами. Это и понятно, поскольку основной поток энергии в биологических реакциях идет от углеводов (восстановленные соединения с большим запасом энергии) к углекислоте (окисленное соединение низкой энергии).

Гипотеза об одноэлектронном характере окислительно-восстановительных реакций предполагает, что в качестве промежуточных продуктов образуются свободные радикалы, хотя время жизни некоторых из них может оказаться настолько малым, что их трудно будет непосредственно наблюдать. Естественно, что для исследования этих реакций можно использовать метод ЭПР. Имеется прекрасный обзор [414] таких приложений метода ЭПР.

Хотя свободнорадикальные промежуточные продукты несомненно участвуют в реакциях *in vivo*, короткое время жизни и заторможенное состояние делают их обнаружение методом ЭПР довольно затруднительным. Поэтому не удивительно, что эти реакции широко исследовались *in vitro* в условиях, когда свободнорадикальные промежуточные продукты свободно вращаются в растворах. Одно из первых таких исследований было посвящено выяснению механизма реакций, катализируемых пероксидазами [415—418]. Эти ферменты катализируют реакцию



в которой два электрона поступают от субстрата, например от аскорбиновой кислоты. При использовании проточных методов [419] по спектрам ЭПР в этой реакции были обнаружены свободнорадикальные промежуточные соединения и определены

кинетические параметры процесса. Свободные радикалы были идентифицированы по сверхтонкой структуре спектра ЭПР в стационарных условиях (рис. 14-1). Таким путем было показано, что каждая молекула H_2O_2 дает два радикала аскорбиновой кислоты, которые затем гибнут по реакции второго порядка.

В этих исследованиях применялась скорость струи до 8 мл/с, что существенно ограничивает возможность метода, так как в большинстве случаев в распоряжении исследователей имеется лишь очень небольшое количество фермента. Таким образом, указанным методом можно изучать лишь такие ферменты, которые можно получить в достаточно большом количестве и лишь в таких процессах, в которых образуются долгоживущие радикальные промежуточные частицы. Однако по мере усовершенствования методов быстрого смешивания, более широкого применения спектрометров, работающих на частоте 35 ГГц [420], и накопительной техники становится возможным изучение все более широкого круга реакций.

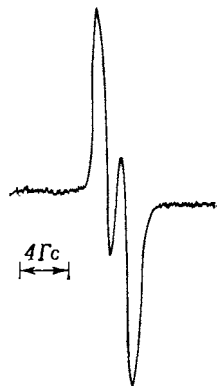
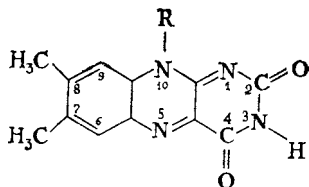


Рис. 14-1. Стационарный сигнал ЭПР смеси аскорбиновой кислоты, перекиси водорода и пероксидазы в проточной системе [421].

14-3. Флавины и флавопротеины, не содержащие металлов

Действие большей части окислительно-восстановительных ферментов основано на одноэлектронных окислительно-восстановительных реакциях, включающих образование свободных радикалов, связанных с молекулой фермента, или изменение валентного состояния иона переходного металла.

Флавопротеины представляют собой наиболее широко изученный класс ферментов, в которых образуются связанные с белком свободные радикалы. Все эти ферменты содержат одну или несколько флавиновых субъединиц, основу которых составляет изоаллоксазиновый фрагмент:



[$R=CH_3$ для люмифлавина, $R=CH_2(CHOH)_3CH_2OH$ для рибофлавина, $R=CH_2(CHOH)_3CH_2OPO(OH)_2$ для флавинмононуклеотида].

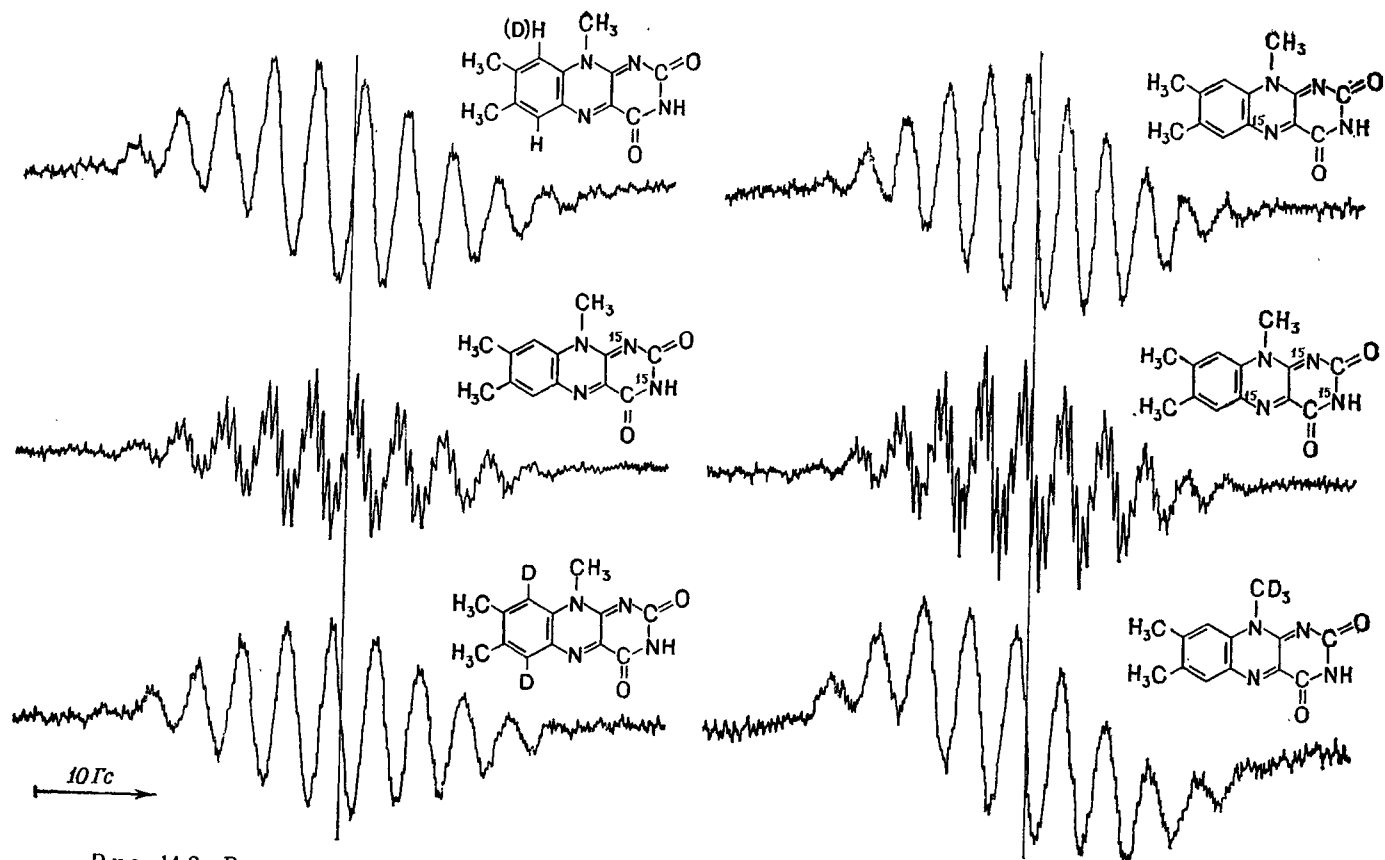


Рис. 14-2. Влияние изотопного замещения на спектры ЭПР анион-радикала люмифлавина при pH 12 [425].

Семихинонные радикалы свободного флавина можно получить путем одноэлектронного химического восстановления в растворе. Они дают спектры с большим числом линий сверхтонкой структуры. Путем применения изотопно-замещенных соединений в сочетании с методом ДЭЯР [422, 423] удалось полностью расшифровать сверхтонкую структуру спектров. На рис. 14-2 показаны спектры ЭПР семихинонных радикалов люмифлавина с различными изотопными метками. В табл. 14-1 приведены результаты расшифровки сверхтонкой структуры. Спектры резко

Таблица 14-1

Основные константы
сверхтонкого расщепления (Гс)
для анион-радикала люмифлавина [424]

$a_{10}^N = 3,2$	$a_6^H = 3,5$
$a_5^N = 7,3$	$a_8^H (\text{CH}_3) = 4,0$
	$a_9^H = 0,9$
	$a_{10}^H (\text{CH}_3) = 3,0$

меняются при последовательном протонировании атомов азота в положениях 1 и 5 по мере снижения рН.

В противоположность сложной сверхтонкой структуре, которая наблюдается для семихинонных радикалов флавинов в растворе, химическое восстановление не содержащих металлов флавопротеинов приводит к спектру ЭПР, состоящему

из широкой синглетной линии с g -фактором (2,0032), совпадающим с g -фактором флавосемихинонов. Не вызывает сомнения то, что этот сигнал дают флавосемихиноны, связанные с ферментом. Таким образом, следует сделать вывод, что молекула белка даже в растворе вращается недостаточно быстро для полного усреднения анизотропных СТВ.

14-4. Фотосинтез

Фотосинтетические системы образуют другой класс, для которого были обнаружены свободнорадикальные промежуточные продукты обмена. В этом случае сложность системы особенно сильно затрудняет идентификацию парамагнитных соединений. Решение этой проблемы составило замечательную главу в биохимических применениях ЭПР.

Уже давно в теориях фотосинтеза предполагалось участие окислительно-восстановительных реакций в этом процессе. Однако в ранних теориях в основном внимание уделялось постулированному первичному акту переноса атомов водорода от воды к углекислоте. В 1941 г. в результате блистательного сравнительного анализа биохимии фотосинтетических процессов в самых разнообразных организмах Ван Ниль [426] высказал предположение, что первичный фотохимический акт включает образование первичного окислителя и первичного восстановителя.

Как только эти продукты разделяются, первичный окислитель окисляет воду до O_2 , тогда как восстановитель превращает CO_2 в углеводы. Соображения Ван Нила естественным образом привели к гипотезе, что в качестве первичных продуктов фотопревращения образуются свободные радикалы. Однако только после появления ЭПР оказалось возможным показать, что в хлоропластах, живых водорослях и фотосинтезирующих бактериях действительно образуются светоиндуцированные свободные радикалы [427, 428]. Правда, эти наблюдения еще не доказывают,

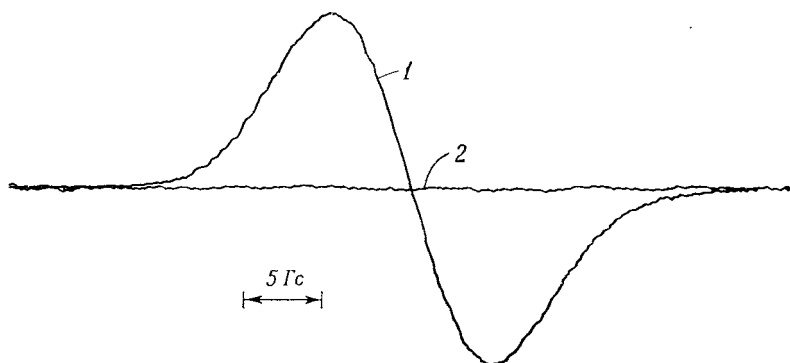


Рис. 14-3. Светоиндуцированный сигнал ЭПР препарата из фотосинтезирующих бактерий *Rhodospseudomonas spheroides* при освещении красным светом (1). В темноте сигнал ЭПР отсутствует (2).

что свободные радикалы являются *первичными* продуктами фотопревращения. Лишь недавно удалось доказать первичную природу фотопродуктов. В дальнейшем мы кратко обсудим современные представления, касающиеся природы и роли свободных радикалов в фотосинтетических системах. Подробное изложение этой проблематики можно найти в нескольких специальных обзорах и монографиях [429—433], в которых рассматривается применение ЭПР при исследовании механизмов фотосинтеза.

Большая часть работ по ЭПР фотосинтетических систем была выполнена на фотосинтезирующих бактериях. Эти организмы появились на раннем этапе эволюционного развития фотосинтетического аппарата, так как они не умеют освобождать кислород из воды. Однако большинство их способно связывать CO_2 и в процессе фиксации CO_2 окисляет различные субстраты, в том числе H_2S или молекулярный водород.

При освещении этих бактерий в ближней инфракрасной области спектра (700—900 нм) возникает синглетный сигнал ЭПР с $g = 2,0025$ и шириной $\Delta H_{\text{макс}} \sim 10$ Гс [434]. В темноте наблюдается лишь очень слабый сигнал ЭПР (рис. 14-3). Учитывая сложность системы, можно только удивляться, что из этого бес-

структурного сигнала все же удастся извлечь определенную информацию. Изложенное ниже рассмотрение этой проблемы дает прекрасный пример некоторых подходов, которые с успехом применяются при интерпретации спектров ЭПР биологических систем.

1. *Сведения, полученные из свойств спектра ЭПР.* *g*-Фактор (2,0025) имеет величину, характерную для органических свободных радикалов, которые образуются в больших сопряженных системах. Форма линии близка к гауссовой. Следовательно, можно заключить, что линия неоднородно уширена (разд. 9-3а). Если бактерии выращивать на тяжелой воде (D_2O), то ширина линии ЭПР равна 4 Гс вместо ~ 10 Гс для бактерий, культивируемых на H_2O . Этот факт определенно подтверждает предположение, что большая часть ширины линии обусловлена неразрешенной и протонной сверхтонкой структурой. При окислении бактериохлорофилла *in vitro* наблюдается сигнал ЭПР, который очень похож (по *g*-фактору и ширине линии) на сигнал *in vivo*.

2. *Кинетические данные.* Светоиндуцированные сигналы ЭПР можно наблюдать в фотосинтетических системах до 4 К. Кинетика образования и гибели радикалов сравнительно слабо зависит от температуры и характеризуется временами полупревращения порядка миллисекунд. Начальная скорость образования радикалов прямо пропорциональна интенсивности света вплоть до самых высоких интенсивностей, которые использовались до настоящего времени. Отсюда следует, что фотоиндуцированный радикал возникает либо в первичной фотохимической стадии реакции, либо в реакции, которая непосредственно за ней следует.

3. *Корреляция с оптическими данными.* Выцветание полосы поглощения бактериохлорофилла с центром вблизи 870 нм на свету наблюдается *in vivo* до 1 К. С использованием импульсного лазера показано, что выцветание происходит за время менее 1 мкс после начала вспышки; квантовый выход процесса равен 0,9—1,0. Это доказывает, что компонента бактериохлорофилла, поглощающая при 870 нм, является центром первичной фотохимической реакции в бактериальном фотосинтезе. Стационарная концентрация неспаренных электронов в пределах ошибки эксперимента совпадает с концентрацией молекул бактериохлорофилла, переставших в результате освещения поглощать свет 870 нм. Кроме того, кривые нарастания и спада сигнала ЭПР и изменения оптического поглощения при 870 нм в основном совпадают. Отсюда вытекает необходимая связь между данными ЭПР и оптической спектроскопией, позволяющая идентифицировать источник светоиндуцированного сигнала ЭПР как свободный радикал, образующийся из бактериохлорофилла.

Поскольку светоиндуцированные эффекты обратимы и поскольку удастся имитировать действие света химическими окислителями, можно предположить, что этот свободный радикал представляет собой положительный ион бактериохлорофилла.

Светоиндуцированные реакции в фотосинтезирующих зеленых растениях, по-видимому, сложнее, чем при бактериальном фотосинтезе. Наиболее распространенной является гипотеза, согласно которой имеются две фотохимические системы, действующие последовательно и называемые фотосистемой I и фотосистемой II. Фотосистема I дает сильный восстановитель, который нужен для фиксации CO_2 , а фотосистема II вырабатывает O_2 .

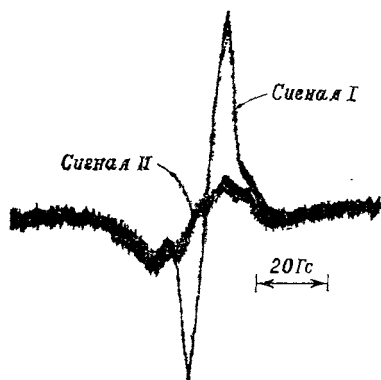


Рис. 14-4. Сигналы ЭПР живых клеток водорослей *Chlamydomonas reinhardtii* [435].

Сигнал I наблюдается только при освещении клеток красным светом, сигнал II записан в темноте.

В суспензии хлоропластов из листьев зеленых растений или водорослей наблюдаются два сигнала ЭПР (рис. 14-4). Сигнал I быстро возникает на свету и уменьшается в темноте в течение нескольких секунд. Он характеризуется g -фактором 2,0025 и шириной $\Delta H_{\text{макс}} \approx 8$ Гс. Сигнал II также нарастает при освещении, но уменьшается в темноте в течение нескольких часов. Для этого сигнала $g = 2,0044$ и $\Delta H_{\text{макс}} \approx$

≈ 20 Гс [429]; в нем можно усмотреть некоторую сверхтонкую структуру.

Сигнал I обнаруживает примечательное сходство со светоиндуцированным сигналом фотосинтезирующих бактерий. Кинетически он ведет себя так же, как и обратимое изменение поглощения компоненты хлорофилла a , имеющей максимум поглощения при 700 нм *in vivo*. Наиболее вероятно, что сигнал I обусловлен катион-радикалом хлорофилла a , поскольку при химическом окислении хлорофилла a *in vivo* появляется сигнал ЭПР и возникают изменения поглощения при 700 нм, очень похожие на изменения, наблюдаемые в светоиндуцированном процессе *in vivo*.

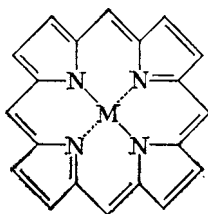
Природа радикала, дающего сигнал II, установлена не столь определенно. Его g -фактор и ширина подходят и для семихинонового радикала и для радикала феноксильного типа. Показано, что замороженные растворы пластохроманоксильного свободного радикала дают сигнал, весьма близкий сигналу II.

Имеются достаточно надежные данные о том, что сигнал I связан с фотосистемой I, а сигнал II — с фотосистемой II. Эти доказательства основаны на опытах с мутантными водорослями, в которых отсутствует та или другая фотосистема.

Детальный механизм световых реакций фотосинтеза нельзя считать твердо установленным. Однако можно утверждать, что в этой области существенную роль уже сыграли и будут играть исследования, проводимые методом ЭПР.

14-5. Гемопротейны

Порфириновое кольцо



где M — обычно двухвалентный металл, широко распространено в биологических системах. Один такой пример уже был рассмотрен: это хлорофилл, в котором $M = Mg$. Гемопротейны составляют весьма важную группу белков, содержащих одно или несколько порфириновых колец, в которых $M = Fe$.

Одно из первых биологических применений ЭПР — анализ спектров монокристаллов ферригемоглобина и метмиоглобина [436]. Эти белки содержат трехвалентное железо. Четыре из шести координационных мест вокруг железа заняты атомами азота порфиринового кольца. Пятое место занято атомом азота гистидинового кольца, через который гемовая группа связывается с глобиновой частью белка. Шестое координационное место могут занимать различные лиганды, например O_2 , CO , H_2O , N_3^- , CN^- или F^- .

Кристаллическое поле, действующее на атом Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии, характеризуется сильной аксиальной компонентой. Поэтому D велико (обычно $20-30 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, система должна вести себя так, как будто $S' = 1/2$, $g_{\parallel} = 2$ и $g_{\perp} = 6$. Этот случай обсуждался в разд. 11-8. Сильная анизотропия g -тензора дает чувствительный метод определения ориентации плоскостей гема относительно осей кристалла. Ориентация плоскости гема установлена путем измерения g -фактора в зависимости от угла поворота кристалла в трех плоскостях. Затем методами, описанными в разд. 7-4, можно определить

главные значения g -фактора и направляющие косинусы для каждой из плоскостей гема. На рис. 14-5 показана ориентация плоскостей гема в кристалле миоглобина А.

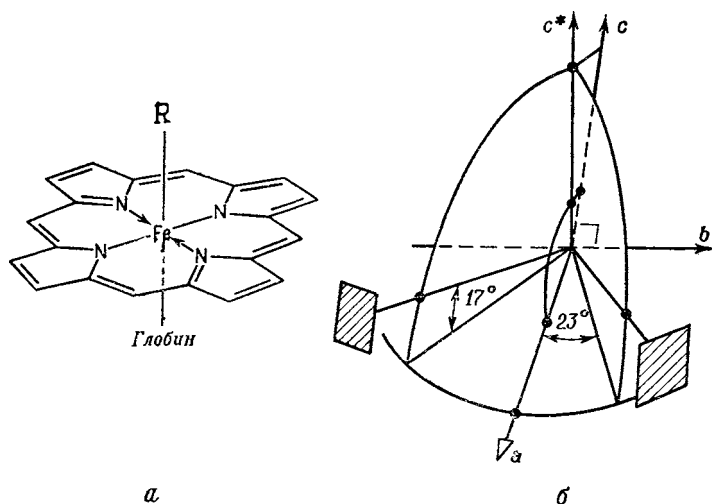


Рис. 14-5. *а* — Структура гемового фрагмента молекулы гемоглобина. *б* — Ориентация плоскостей и нормалей гема относительно кристаллографических осей миоглобина А.

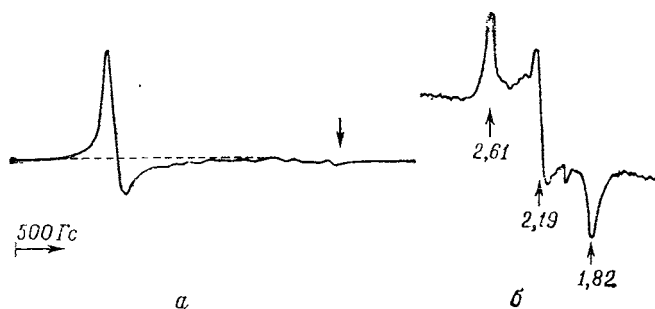


Рис. 14-6. Спектры ЭПР замороженных водных растворов ферримноглобина [437].

Интенсивная линия соответствует $g_{\perp}=6$, слабая линия (отмечена стрелкой) соответствует $g_{\parallel}=2$.

а — кислая форма (рН 6,0) при 167 К; *б* — основная форма (рН 11,0) при 77 К.

Спектры ЭПР можно также зарегистрировать в случае порошковых образцов гемопротеинов [437]. На рис. 14-6, *а* показан спектр кислой формы ферримноглобина при 77 К. Его свойства полностью соответствуют тому, что следует ожидать для акси-

ально-симметричного g -тензора (рис. 7-10). В этом случае шестое координационное место занято молекулой воды. Однако если рН водного раствора миоглобина равен приблизительно 10,5 и раствор заморожен, то получается спектр, изображенный на рис. 14-6, б. Ясно, что здесь анизотропия g -тензора гораздо меньше, и кристаллическое поле не является более аксиально-симметричным. Анион OH^- связывается прочнее, чем молекула H_2O . По-видимому, этого достаточно, чтобы перевести высокоспиновый Fe^{3+} в низкоспиновое состояние. Эти выводы подтверждаются измерениями магнитной восприимчивости.

14-6. Железо-серные белки

Эти белки были открыты как остаточные железосодержащие белки в митохондриях, не обнаруживающие характерных для гема оптических спектров. На самом деле интенсивность спектров поглощения этих белков столь мала, что до 1953 г. о них ничего не было известно [438]. Возможно, что недостаток оптических данных привел к тому, что метод ЭПР оказался основным при их обнаружении, установлении свойств и идентификации активных центров. Кривая a на рис. 14-7 показывает характерный вид спектра ЭПР железо-серных белков. Обычно для его наблюдения требуются низкие температуры (77 К и ниже). Анализ показал, что в этом белке (путидаредоксине) содержится по два атома железа и по два кислотно-лабильных атома серы на моль белка. Белок вступает в одноэлектронную реакцию восстановления, причем сигнал ЭПР наблюдается только в восстановленном состоянии. В изящном исследовании [439] путем замены ^{56}Fe ($I=0$) на ^{57}Fe ($I=1/2$) было показано, что сигнал действительно возникает от иона железа. Спектр изотопно-замещенного белка показан на рис. 14-7 (кривая b). Уширение резонансных линий (определяемое сверхтонким взаимодействием с ^{57}Fe) доказывает, что в парамагнитном центре присутствует железо. Кроме того, разрешение триплета с распределением интенсивностей 1:2:1 для низкочастотной компоненты показывает, что в парамагнитном центре находятся два атома железа.

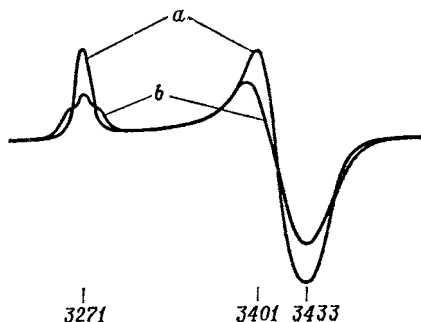
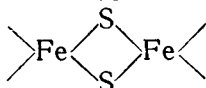


Рис. 14-7. Спектры ЭПР восстановленного путидаредоксина (железо-серного белка).

Кривая a — спектр белка, содержащего ^{56}Fe ; кривая b — спектр белка, содержащего 91% ^{57}Fe ($I=1/2$).

В аналогичных экспериментах с заменой ^{32}S ($I=0$) на ^{33}S ($I=3/2$) было обнаружено уширение резонансных линий [440]. Отсюда следует, что в структуре парамагнитного центра участвуют также атомы серы. Сера не дает разрешенной сверхтонкой структуры, поэтому установить таким путем число атомов серы в комплексе не удастся. Однако оказалось возможным заменить серу на селен с сохранением активности белка. При замещении обычного селена ^{80}Se ($I=0$) на ^{77}Se ($I=1/2$) был получен триплет 1:2:1 на месте низкопольной компоненты, что свидетельствует о наличии двух атомов селена [441]. По данным ЭПР предлагается следующая структура центра:

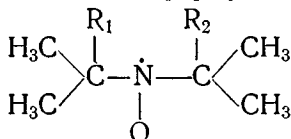


Здесь каждый атом железа находится в тетраэдрическом координационном окружении. Более подробно результаты этого замечательного исследования изложены в обзорной литературе [408, 414, 442—444].

14-7. Спин-метки

Метки уже в течение многих лет применялись при исследовании биологических систем. Природа меток весьма разнообразна: от радиоактивных изотопов до флуоресцирующих или окрашенных молекул. Обычно метки стараются поместить вблизи или непосредственно в активном центре белка. В экспериментах по ЭПР используют свободнорадикальные заместители (спин-метки). Преимущества их таковы: 1) эти метки чувствительны к локальному окружению, 2) с их помощью можно исследовать очень быстрое молекулярное движение, 3) диамагнитное окружение не создает помех при регистрации спектров ЭПР и 4) в настоящее время в продаже имеется большой выбор соединений, которые можно использовать в этом качестве [445].

Большинство спин-меток представляет собой свободные иминоксильные радикалы общей формулы



Здесь R_1 и R_2 — боковые группы, которые придают спин-метке способность вступать в специфические реакции с определенными группами аминокислот. Таким образом, выбор спин-метки диктуется типом центра, который надо пометить.

Со времени первых экспериментов по спин-меткам в 1965 г. [446] эта область вызывала постоянно растущий интерес и усиленно развивалась. Подробности этих работ изложены в обзорах [447—449].

Характер спектра ЭПР спин-метки определяется двумя факторами: 1) относительной легкостью, с которой спин-меченый конец молекулы может вращаться или изменять свою ориентацию, и 2) степенью гидрофобности или гидрофильности окружения.

Мы уже видели на рис. 9-18, как меняется спектр ЭПР имин-оксильного радикала по мере уменьшения скорости вращения. Исходя из параметров спектра ЭПР, можно грубо оценить скорость вращения. Движение спин-метки, связанной с активным центром фермента или находящейся вблизи него, затруднено. Снижение скорости вращения отражается в спектре ЭПР (разд. 9-7). Нанограммовые количества опиума (или продуктов его обмена) в капле мочи смещают равновесие между свободной и связанной спин-метками в такой мере, что это смещение уже можно обнаружить методом ЭПР.

Как константа сверхтонкого расщепления на азоте, так и g -фактор зависят от растворителя. В углеводородных средах обычно расщепление на 1—2 Гс меньше, чем в полярных растворителях. В полярной среде g -фактор примерно на 0,0005 больше, чем в неполярной. Таким образом, измерение этих параметров позволяет установить природу окружения спин-метки в биологической системе.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ

В этом разделе изложен ряд математических методов и приведены некоторые соотношения, используемые в основном тексте книги. Хотя мы стремились достаточно точно описать наиболее употребительные математические приемы, мы не пытались сделать это с исчерпывающей строгостью.

А-1. Комплексные числа

Комплексную величину можно представить в виде

$$u = x + iy = re^{+i\varphi}, \quad (\text{А-1})$$

где $i^2 = -1$, x , y , r и φ — действительные числа и $e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi$; x и y называются соответственно действительной и мнимой частями u ; r — абсолютная величина u , т. е. $r = |u|$; φ называется фазовым углом. Комплексно-сопряженное число u^* получается из u путем изменения знака при i : $u^* = x - iy$. Соотношение между комплексными числами и сопряженными им числами становится ясным при изображении комплексных чисел на так называемой «комплексной плоскости» (рис. А-1). По абсциссе откладывают действительную часть, а по ординате — мнимую. Отметим,

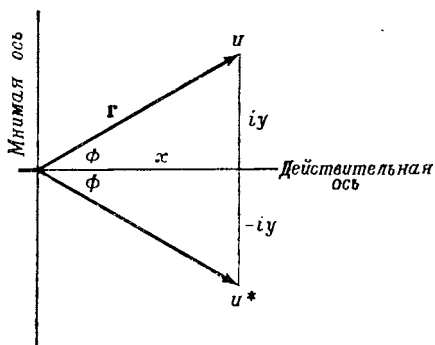


Рис. А-1. Изображение точки u и комплексно-сопряженной точки u^* на «комплексной плоскости».

что действительная часть u равна половине суммы u и u^* . Произведение u на его комплексно-сопряженное число представляет собой квадрат абсолютной величины:

$$u u^* = re^{-i\varphi} re^{+i\varphi} = r^2. \quad (\text{А-2})$$

А-2. Операторная алгебра [473]

А-2а. Свойства операторов. Оператор $\hat{A}$ представляет собой условное обозначение тех заранее оговоренных математических действий, которые надо произвести с некоторой функцией, стоящей под знаком оператора. Мы будем обозначать оператор знаком « $\wedge$ », если только не указан его конкретный вид. Один из простейших операторов — оператор умножения на постоянное число: $\hat{k}\alpha = k\alpha$.

Оператор $\hat{\Omega}$ называется линейным, если результат операции над суммой функций равен сумме результатов операций над каждой из функций, т. е. если $\hat{\Omega}\alpha = \beta$; тогда

$$\hat{\Omega}(\alpha_1 + \alpha_2) = \hat{\Omega}\alpha_1 + \hat{\Omega}\alpha_2 = \beta_1 + \beta_2. \quad (\text{А-3})$$

Если c — постоянная, то

$$\hat{\Omega}(c\alpha) = c\hat{\Omega}\alpha = c\beta. \quad (\text{А-4})$$

Если $\alpha_i = f(q_i)$, то $\partial/\partial q_i$ — линейный оператор. Примером нелинейного оператора является « $\sqrt{\quad}$ ».

Читателю должны быть хорошо известны такие операторы, как оператор суммирования $\sum$:

$$\sum_{i=1}^n a_i \equiv a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n. \quad (\text{А-5})$$

Его применение позволяет кратко записать сумму ряда. Часто бывает нужно сложить в общем виде уравнения с постоянными коэффициентами, например

$$\begin{aligned} \psi_1 &= c_{11}\varphi_1 + c_{12}\varphi_2 + c_{13}\varphi_3 + \dots + c_{1n}\varphi_n, \\ \psi_2 &= c_{21}\varphi_1 + c_{22}\varphi_2 + c_{23}\varphi_3 + \dots + c_{2n}\varphi_n, \\ \psi_3 &= c_{31}\varphi_1 + c_{32}\varphi_2 + c_{33}\varphi_3 + \dots + c_{3n}\varphi_n. \end{aligned} \quad (\text{А-6})$$

Сумму ψ_j можно выразить знаком двойного суммирования:

$$\sum_j \psi_j = \sum_j \sum_k c_{jk} \varphi_k. \quad (\text{А-7})$$

Здесь мы встретились с наложением двух операторов, которое в общем случае обозначается $\hat{A}\hat{B}$. Предполагается, что $\hat{A}\hat{B}$ подразумевает сначала применение оператора $\hat{B}$, а затем оператора

$\hat{A}$. Изменение порядка операторов может привести к результату, отличающемуся от первоначального, например

$$\hat{x} \frac{\hat{d}}{dx} (x^2) = 2x^2, \quad \text{но} \quad \frac{\hat{d}}{dx} \hat{x} (x^2) = 3x^2.$$

Если $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, то $\hat{A}$ и $\hat{B}$ называются коммутирующими операторами. Разность $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ называют *коммутатором* $\hat{A}$ и $\hat{B}$ и обозначают символом $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$. В квантовой механике величина коммутатора имеет глубокий физический смысл. В приложении Б будут рассмотрены коммутаторы операторов углового момента.

Оператор $\hat{\Omega}$ называют эрмитовым, если он подчиняется следующему соотношению:

$$\int \psi_j^* \hat{\Omega} \psi_i d\tau = \int (\hat{\Omega}^* \psi_j^*) \psi_i d\tau. \quad (\text{А-8})$$

Если эрмитовый оператор стоит между двумя функциями, как в уравнении (А-8), то можно (с некоторой осторожностью) применять его «в обратную сторону», т. е. справа налево. В разд. Б-4 нам встретятся такие примеры. Важным свойством эрмитовых операторов является то, что если результат операции над функцией равен самой этой функции, умноженной на постоянное число, то эта постоянная *действительна* (разд. А-26).

Некоторые из важнейших квантовомеханических операторов связаны с наблюдаемыми свойствами физической системы — с ее динамическими переменными. Несколько важных линейных операторов перечислены в табл. А-1. Часть из них совпадает с самими переменными, тогда как в состав других входят производные.

А-26. Собственные значения и собственные функции. Если результат действия оператора $\hat{A}$ на функцию ψ_n равен

$$\hat{A}\psi_n = \lambda_n \psi_n, \quad (\text{А-9})$$

где λ_n — постоянное число, то ψ_n называется *собственной функцией* оператора $\hat{A}$ с *собственным значением* λ_n (совокупность функций ψ_n часто называют «базисным набором»). В частности, спинорные функции ψ_α и ψ_β , введенные в разд. 1-5, являются примером собственных функций — в данном случае собственных функций оператора $\hat{S}_z$, т. е.

$$\hat{S}_z \psi_\alpha = + \frac{1}{2} \psi_\alpha, \quad (\text{А-10a})$$

$$\hat{S}_z \psi_\beta = - \frac{1}{2} \psi_\beta. \quad (\text{А-10б})$$

Таблица А-1

Классические и квантовомеханические динамические переменные

Динамическая переменная	Классическая величина	Квантовомеханический оператор
Координата	q	q
Время	t	t
Импульс	$p_q = m \frac{dq}{dt}$	$\hat{p}_q = -i\hbar \frac{d}{dq}$
Угловой момент	$\mathbf{p}_\varphi = \mathbf{r} \times \mathbf{p}^a)$ $p_{\varphi_z} = (xp_y - yp_x)$	$\hat{\mathbf{p}}_\varphi = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$ $\hat{p}_{\varphi_z} = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) =$ $= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}^b)$
Кинетическая энергия движения по координате q	$T = \frac{p_q^2}{2m}$	$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}_q^2}{2m} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2}^b)$
Потенциальная энергия	$V(q)$	$V(q)$

а) Определение векторного произведения см. в разд. А-4. б) φ — угол поворота вокруг оси z . в) Такой вид гамильтониан кинетической энергии имеет только в декартовой системе координат.

(В разд. Б-4 подробно рассматриваются выражения для оператора углового момента.)

Функции ψ_n из некоторого набора могут одновременно быть собственными функциями нескольких операторов. Операторы с совпадающим набором собственных функций обладают тем весьма важным свойством, что они коммутируют. В случае частицы, движущейся по окружности (разд. 1-3), волновые функции ψ одновременно являются собственными функциями оператора углового момента $\hat{p}_\varphi$ и гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}$. Уравнения для собственных значений таковы:

$$\hat{p}_\varphi \psi = p_\varphi \psi \quad (\text{А-11})$$

и

$$\hat{\mathcal{H}} \psi = W \psi \quad (\text{уравнение Шредингера}). \quad (\text{А-12})$$

В табл. А-1 указано, что $\hat{p}_\varphi = -i\hbar \frac{d}{d\varphi}$, где φ выражает угловую координату частицы. Кинетическая энергия классической

частицы, имеющей угловой момент p_φ и момент инерции I , равна

$$W = \frac{p_\varphi^2}{2I}. \quad (\text{A-13})$$

При $V=0$ квантовомеханический оператор равен

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}_\varphi^2}{2I} = \frac{(-i\hbar)^2}{2I} \frac{d^2}{d\varphi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\varphi^2}. \quad (\text{A-14})$$

Подстановка $\hat{\mathcal{H}}$ из уравнения (A-14) в уравнение (A-12) дает

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi}{d\varphi^2} = W\psi \quad (\text{A-15})$$

или

$$\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} = \frac{-2IW\psi}{\hbar^2} = -M^2\psi. \quad (\text{A-16})$$

Здесь постоянную $2IW/\hbar^2$ мы приняли равной M^2 . Уравнение (A-16) имеет два решения:

$$\psi_1 = Ae^{+iM\varphi} \quad (\text{A-17a})$$

и

$$\psi_2 = Ae^{-iM\varphi}, \quad (\text{A-17б})$$

что легко проверить прямой подстановкой. Из условия нормировки функций

$$\int_0^{2\pi} \psi^* \psi d\varphi = 1 \quad (\text{A-18})$$

находим $A = (2\pi)^{-1/2}$. Следовательно,

$$\psi_1 = (2\pi)^{-1/2} e^{iM\varphi} \quad (\text{A-19a})$$

и

$$\psi_2 = (2\pi)^{-1/2} e^{-iM\varphi}. \quad (\text{A-19б})$$

Введение ψ_1 в уравнение (A-12) дает

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\varphi^2} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\varphi} \right) = \frac{M^2 \hbar^2}{2I} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\varphi} \right). \quad (\text{A-20})$$

Таким образом, собственное значение W оператора $\hat{\mathcal{H}}$, соответствующее собственной функции ψ_1 , равно $M^2 \hbar^2 / 2I$. Такую же энергию получим, взяв функцию ψ_2 .

Операция $\hat{p}_\varphi$ над ψ_1 и ψ_2 приводит к следующим уравнениям:

$$-i\hbar \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\varphi} \right) = M\hbar \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\varphi} \right), \quad (\text{A-21a})$$

$$-i\hbar \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-iM\varphi} \right) = -M\hbar \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-iM\varphi} \right). \quad (\text{A-21б})$$

Следовательно, собственные значения $\hat{p}_\Phi$, отвечающие собственным функциям ψ_1 и ψ_2 , равны $+M\hbar$ и $-M\hbar$ соответственно.

Можно исключить волновые функции из уравнений (А-20) или (А-21) путем умножения слева на комплексно-сопряженную функцию ψ^* и последующего интегрирования. При этом получаются выражения для энергии и углового момента частицы, движущейся по окружности [уравнение (1-21) и задача А-3].

А-3. Определители

Определитель (детерминант) — это скалярная величина, представляющая собой линейную комбинацию из произведений некоторых членов. Его можно представить в виде квадратной таблицы, например

$$|A_2| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}. \quad (\text{А-22a})$$

В нашей книге определители обозначаются жирным шрифтом и вертикальными линиями. В более общем случае определитель k -го порядка имеет вид

$$|A_k| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1k} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & . \\ . & . & \dots & . \\ . & . & \dots & . \\ . & . & \dots & . \\ a_{k1} & . & \dots & a_{kk} \end{vmatrix}. \quad (\text{А-22б})$$

Определитель можно разложить «методом миноров». Минором каждого элемента a_{ij} называется определитель, который остается после исключения столбца и строки элемента a_{ij} . Представление определителя через миноры производится путем умножения элементов некоторой строки или столбца на соответствующие миноры по схеме

$$|A_k| = \sum_{i \text{ или } j} (-1)^{(i+j)} a_{ij} |A_{k-1}|_{ij}, \quad (\text{А-23})$$

где $|A_{k-1}|_{ij}$ — минор, соответствующий элементу a_{ij} .

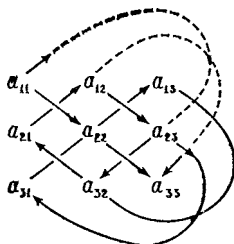
Для определителя третьего порядка это преобразование можно выполнить следующим образом:

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} &= a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} = \\ &= a_{11}a_{22}a_{33} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33} + \\ &+ a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{13}a_{22}a_{31}. \end{aligned} \quad (\text{А-24a})$$

Здесь сначала использовались элементы первой строчки. С таким же успехом можно было бы применять элементы любой другой строчки или столбца. Метод миноров используется для постепенного уменьшения порядка определителя. Например, можно в одно действие выразить определитель четвертого порядка через линейную комбинацию из четырех определителей третьего порядка.

Значение определителя не меняется при сложении (или вычитании) элементов одной строчки с элементами другой. То же справедливо и для столбцов. Таким образом, если элементы некоторой строчки или столбца равны элементам другой строчки или столбца, умноженным на постоянное число, то такой определитель равен нулю.

Для определителей третьего порядка можно использовать приведенную ниже схему умножения по диагоналям. Знак соответствующего члена будет положительным, если диагональ направлена вниз, и отрицательным, если диагональ направлена вверх.



$$|A_3| = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{32}a_{21} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{21}a_{12}a_{33} - a_{31}a_{22}a_{13}. \quad (\text{A-246})$$

Чаще всего определители применяют при решении систем уравнений. Рассмотрим следующую систему уравнений, связывающих зависимые переменные y_1, y_2, y_3 с независимыми переменными x_1, x_2, x_3 :

$$\begin{aligned} y_1 &= c_{11}x_1 + c_{12}x_2 + c_{13}x_3, \\ y_2 &= c_{21}x_1 + c_{22}x_2 + c_{23}x_3, \\ y_3 &= c_{31}x_1 + c_{32}x_2 + c_{33}x_3. \end{aligned} \quad (\text{A-25})$$

Решения можно представить в виде

$$x_1 = \frac{|\Delta_1|}{|\Delta|}, \quad x_2 = \frac{|\Delta_2|}{|\Delta|}, \quad x_3 = \frac{|\Delta_3|}{|\Delta|}. \quad (\text{A-26})$$

Здесь

$$|\Delta| = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{vmatrix} \quad (\text{A-27a})$$

и

$$|\Delta_1| = \begin{vmatrix} y_1 & c_{12} & c_{13} \\ y_2 & c_{22} & c_{23} \\ y_3 & c_{32} & c_{33} \end{vmatrix}, \quad (\text{A-276})$$

а $|\Delta_2|$ или $|\Delta_3|$ получаются тем же путем, если заменить второй или третий столбец в $|\Delta|$ на

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{bmatrix}.$$

Если уравнения не являются независимыми, то $|\Delta|$ будет равен нулю. Одно из важных применений определителей состоит в решении вековых уравнений (разд. 5-2) для энергий квантово-механической системы.

Определители часто используют для изображения антисимметризованных волновых функций, так как обмен двух электронов соответствует перемене местами двух строчек в определителе. При этом знак волновой функции в соответствии с принципом Паули меняется на противоположный. Например, двухэлектронная волновая функция записывается в виде

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi(1)\alpha(1) & \psi(1)\beta(1) \\ \psi(2)\alpha(2) & \psi(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]. \quad (\text{A-28a})$$

Сокращенная форма уравнения (A-28a) обычно такова:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \|\psi(1)\alpha(1)\psi(2)\beta(2)\| \quad (\text{A-28б})$$

или

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \|\psi\bar{\psi}\|, \quad (\text{A-28в})$$

где черточка над знаком функции соответствует спину β .

A-4. Векторы: скалярное, векторное и другие типы произведений [474]

В отличие от скалярных величин векторы характеризуются своей величиной и направлением. Векторы, выражающие одинаковые физические величины, можно складывать, изображая их в виде стрелок и рисуя стрелки таким образом, чтобы начало одной из них исходило из конца другой. Тогда суммарный вектор будет изображаться стрелкой, соединяющей начало первого вектора и конец последнего. Часто бывает целесообразно выразить вектор в аналитической форме через его компоненты. В нашей книге векторы обозначаются жирным шрифтом, например **H**.

Если точка имеет координаты x, y, z , равные соответственно 7, -3 и 4,5, то вектор, указывающий местонахождение точки, записывается в виде

$$\mathbf{r} = 7\mathbf{i} - 3\mathbf{j} + 4,5\mathbf{k}, \quad (\text{A-29a})$$

где $\mathbf{i}, \mathbf{j}$ и $\mathbf{k}$ — *единичные* векторы в направлениях x, y и z соответственно. Сложение векторов предполагает суммирование их x -, y - и z -компонент. Пусть второй вектор будет

$$\mathbf{s} = 3\mathbf{i} + 4\mathbf{j} - 6\mathbf{k}, \quad (\text{A-29б})$$

тогда сумма и разность векторов будут следующими:

$$\mathbf{r} + \mathbf{s} = (7+3)\mathbf{i} + (-3+4)\mathbf{j} + (4,5-6)\mathbf{k} = 10\mathbf{i} + \mathbf{j} - 1,5\mathbf{k}, \quad (\text{A-29в})$$

$$\mathbf{r} - \mathbf{s} = 4\mathbf{i} - 7\mathbf{j} + 10,5\mathbf{k}. \quad (\text{A-29г})$$

При умножении двух векторных величин может получиться *скаляр* (скалярное произведение) или *вектор* (векторное произведение). *Скалярное* произведение $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$ векторов $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$ определяется как $AB \cos \theta_{AB}$, где θ_{AB} — угол между векторами $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$. Если $\mathbf{A} = a_x\mathbf{i} + a_y\mathbf{j} + a_z\mathbf{k}$ и $\mathbf{B} = b_x\mathbf{i} + b_y\mathbf{j} + b_z\mathbf{k}$, то

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z, \quad (\text{A-30})$$

поскольку $\mathbf{i} \cdot \mathbf{i} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = 1$ и $\mathbf{i} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{i} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{k} = 0$. Векторы $\mathbf{i}, \mathbf{j}$ и $\mathbf{k}$ называются *ортогональными*. Если $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$ — комплексные величины, то скалярное произведение определяется как $\mathbf{A}^* \cdot \mathbf{B}$.

Векторное произведение $\mathbf{C} = \mathbf{A} \times \mathbf{B}$ векторов $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$ — это вектор $\mathbf{C}$, перпендикулярный плоскости, проходящей через $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$. Он изображается стрелкой, исходящей из начала $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$, и имеет длину $AB \sin \theta_{AB}$. Направление вектора можно определить по правилу правой руки: если указательный палец правой руки параллелен $\mathbf{A}$, а средний палец параллелен $\mathbf{B}$, то большой палец показывает направление векторного произведения $\mathbf{C}$. Векторные произведения единичных векторов дают: $\mathbf{i} \times \mathbf{i} = \mathbf{j} \times \mathbf{j} = \mathbf{k} \times \mathbf{k} = 0$, $\mathbf{i} \times \mathbf{j} = \mathbf{k}$, $\mathbf{j} \times \mathbf{k} = \mathbf{i}$, $\mathbf{i} \times \mathbf{k} = -\mathbf{j}$ и т. д. Векторное произведение $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$ через компоненты векторов-сомножителей выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{C} = \mathbf{A} \times \mathbf{B} &= (a_x\mathbf{i} + a_y\mathbf{j} + a_z\mathbf{k}) \times (b_x\mathbf{i} + b_y\mathbf{j} + b_z\mathbf{k}) = \\ &= a_x b_y \mathbf{k} - a_x b_z \mathbf{j} - a_y b_x \mathbf{k} + a_y b_z \mathbf{i} + a_z b_x \mathbf{j} - a_z b_y \mathbf{i} = \\ &= \mathbf{i}(a_y b_z - a_z b_y) + \mathbf{j}(a_z b_x - a_x b_z) + \mathbf{k}(a_x b_y - a_y b_x). \end{aligned} \quad (\text{A-31a})$$

Отметим, что конечный результат в уравнении (A-31a) можно было непосредственно получить, если записать *мнемонический «определитель»* с единичными векторами в первой строчке,

а компоненты векторов **A** и **B** — во второй и третьей строчках:

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{vmatrix}. \quad (\text{A-316})$$

Одно из важных применений векторного произведения — описание компонент углового момента (табл. А-1 и приложение Б).

Третий тип произведения двух трехмерных векторов называется *внешним* произведением. Оно представляет собой тензор второго ранга (разд. А-6). Результат такого умножения выглядит следующим образом:

$$(A_1, A_2, A_3)(B_1, B_2, B_3) = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{A-32a})$$

или

$$\mathbf{AB} = \mathbf{C}. \quad (\text{A-326})$$

А-5. Матрицы

Матрица определяется как прямоугольная таблица из $n \times m$ элементов или символов («матричных элементов»), где n — число строчек, m — число столбцов. Матрицы обозначаются жирными прописными буквами, например **B**. При $n=m=1$ матрица представляет собой скалярную величину. При $n=1$ и $m>1$ получается матрица **R** из одной строчки, которую можно рассматривать как представление вектора. При $n>1$ и $m=1$ матрица **C** из одного столбца также представляет вектор:

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix}, \quad \mathbf{R} = [r_1, r_2 \dots r_n]. \quad (\text{A-33})$$

Такие изображения векторов общеприняты. Следовательно, обозначения для векторов и матриц одинаковы.

Квадратной называется матрица, у которой $n=m$. Их называют также матрицами n -го порядка. Квадратную матрицу **B** можно записать так:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} & \dots & b_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{n1} & b_{n2} & \dots & b_{nn} \end{bmatrix}. \quad (\text{A-34})$$

Если $b_{ij} = b_{ji}$, то матрицу называют симметричной.

А-5а. Сложение и вычитание матриц. Операцию

$$D = A + B$$

или

$$E = A - B \quad (\text{А-35})$$

выполняют путем сложения или вычитания соответствующих элементов матриц **A** и **B**, т. е. элемент d_{ij} равен $a_{ij} + b_{ij}$, а элемент e_{ij} равен $a_{ij} - b_{ij}$. Следующие примеры иллюстрируют это правило:

$$\begin{bmatrix} 3 & -2 & 7 \\ -2 & 5 & -4 \\ 7 & -4 & 8 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 6 & 4 & -2 \\ 4 & 2 & 3 \\ -2 & 3 & -5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 9 & 2 & 5 \\ 2 & 7 & -1 \\ 5 & -1 & 3 \end{bmatrix} \quad (\text{А-36})$$

и

$$\begin{bmatrix} 3 & -2 & 7 \\ -2 & 5 & -4 \\ 7 & -4 & 8 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 6 & 4 & -2 \\ 4 & 2 & 3 \\ -2 & 3 & -5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -3 & -6 & 9 \\ -6 & 3 & -7 \\ 9 & -7 & 13 \end{bmatrix}. \quad (\text{А-37})$$

Отметим, что складывать и вычитать можно только матрицы одинаковых размеров.

А-5б. Умножение матриц. Умножение матрицы на скаляр осуществляется путем умножения на этот скаляр каждого элемента, например

$$6 \begin{bmatrix} 3 & -2 & 7 \\ -2 & 5 & -4 \\ 7 & -4 & 8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 18 & -12 & 42 \\ -12 & 30 & -24 \\ 42 & -24 & 48 \end{bmatrix}. \quad (\text{А-38})$$

Правила умножения матриц можно сформулировать так:

1. Две матрицы можно перемножить только в том случае, если первая матрица содержит $z \times n$ элементов, а вторая — $n \times y$ элементов, т. е. если число столбцов в первой матрице равно числу строчек во второй. Матричное произведение будет содержать z строчек и y столбцов.

2. Каждый элемент матричного произведения получается следующим образом:

$$(ab)_{jk} = \sum_i a_{ji} b_{ik}. \quad (\text{А-39})$$

Рассмотрим сначала умножение матрицы из одной строчки на матрицу из одного столбца:

$$\begin{bmatrix} 3 & 5 & -4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} = [(6) + (-5) + (-4)] = [-3] = (-3) [1] = -3.$$

(А-40)

В этом случае ответ представляет собой скаляр. Результат такого типа умножения называется «скалярным произведением» и соответствует скалярному произведению векторов (разд. А-4).

Например, скалярное произведение $\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ двух векторов с компонентами H_x, H_y, H_z и $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ равно

$$\begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{bmatrix} = [H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y + H_z \hat{S}_z]. \quad (\text{A-41})$$

Рассмотрим далее произведение матрицы 1×3 на матрицу 3×3 :

$$\begin{bmatrix} 3 & 5 & -4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 3 & -2 & 7 \\ -2 & 5 & -4 \\ 7 & -4 & 8 \end{bmatrix} = [-29 \quad 35 \quad -31]. \quad (\text{A-42})$$

Произведение матрицы 3×3 на матрицу 3×3 также представляет собой матрицу 3×3 , например

$$\begin{bmatrix} 3 & -2 & 7 \\ (-2) \cdots (5) \cdots (-4) \\ 7 & -4 & 8 \end{bmatrix} \cdots \begin{bmatrix} 6 & 4 & (-2) \\ \cdots (4) \cdots (2) \cdots (3) \\ -2 & 3 & (-5) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -4 & 29 & -47 \\ 16 & -10 & 39 \\ 10 & 44 & -66 \end{bmatrix}. \quad (\text{A-43})$$

Эта операция, вероятно, станет понятнее, если вычислить несколько элементов написанного выше матричного произведения. Например, элемент a_{11} произведения равен $(3)(6) + (-2)(4) + (7)(-2) = -4$, элемент a_{23} равен $(-2)(-2) + (5)(3) + (-4)(-5) = 39$ и т. д. Местонахождение элемента, полученного при перемножении матриц, определяется путем проведения линий (мысленно или реально) через строчку и столбец, которые при этом перемножаются. В матричном произведении (А-43) это показано для элемента a_{23} .

В общем случае $\mathbf{AB} \neq \mathbf{BA}$. Если $\mathbf{AB} = \mathbf{BA}$, то говорят, что $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$ коммутируют. Если, например, переставить местами $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$ в произведении (А-43), то получится совсем другой результат:

$$\begin{bmatrix} 6 & 4 & -2 \\ 4 & 2 & 3 \\ -2 & 3 & -5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 3 & -2 & 7 \\ -2 & 5 & -4 \\ 7 & -4 & 8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -4 & 16 & 10 \\ 29 & -10 & 44 \\ -47 & 39 & -66 \end{bmatrix}. \quad (\text{A-44})$$

Каждая *строчка* в матричном произведении (А-43) совпадает со *столбцом* матричного произведения (А-44). Это получается потому, что каждая из исходных матриц **А** и **В** симметрична. Если бы исходные матрицы не были симметричными, то в общем случае и матричное произведение не было бы симметричным.

Умножение матриц обладает свойством ассоциативности, т. е.

$$\mathbf{ABC} = (\mathbf{AB})\mathbf{C} = \mathbf{A}(\mathbf{BC}). \quad (\text{А-45})$$

Читатель сам может убедиться в справедливости этого утверждения.

В этой книге иногда приходится производить умножение такого типа:

$$[a_1 \ a_2 \ a_3] \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix} = ? \quad (\text{А-46})$$

Результат представляет собой скаляр. При умножении первых двух матриц получается матрица из одной строчки, а умножение ее на матрицу из одного столбца дает скаляр [уравнение (А-40)]. Читателю представляется возможность получить этот результат.

Следующий пример умножения матриц дает операция поворота на произвольный угол φ в плоскости xy . После поворота против часовой стрелки осей x и y на угол φ координаты точки (x_1, y_1) некоего твердого тела станут (x_2, y_2) . Соотношение между новыми и старыми координатами, показанное на рис. А-2, имеет вид

$$x_2 = x_1 \cos \varphi + y_1 \sin \varphi, \quad (\text{А-47a})$$

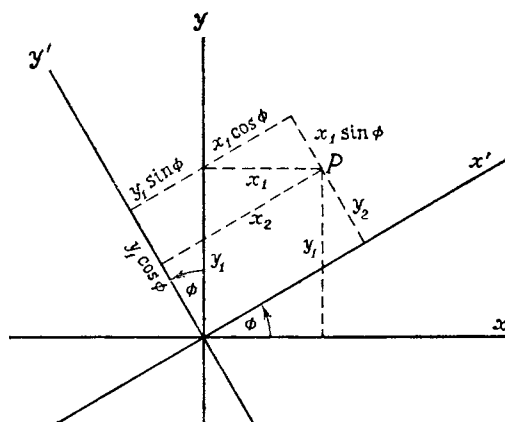
$$y_2 = -x_1 \sin \varphi + y_1 \cos \varphi. \quad (\text{А-47б})$$

С другой стороны, начальные и конечные координаты можно изобразить как векторы:

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 \cos \varphi + y_1 \sin \varphi \\ -x_1 \sin \varphi + y_1 \cos \varphi \end{bmatrix}. \quad (\text{А-48})$$

Ясно, что уравнение (А-48) эквивалентно уравнениям (А-47). Квадратная матрица в уравнении (А-48) называется матрицей поворота координат.

А-5в. Специальные типы матриц и их свойства. Данную матрицу можно преобразовать в различные другие матрицы, некоторые из которых обладают весьма ценными свойствами. В табл. А-2 приведено несколько типов матриц, полученных из матрицы **А**. В третьем столбце даны примеры, иллюстрирующие соотношение между элементами исходной и новых матриц.



Р и с. А-2. Координаты точки P до (x_1, y_1) и после (x_2, y_2) поворота системы координат на угол ϕ .

Таблица А-2

Обозначение матрицы	Матричные элементы	Пример
A	a_{ij}	$\begin{bmatrix} 2 & 3+i \\ 4i & 5 \end{bmatrix}$
Транспонированная $\tilde{A}$	$(\tilde{A})_{ij} = a_{ji}$	$\begin{bmatrix} 2 & 4i \\ 3+i & 5 \end{bmatrix}$
Комплексно-сопряженная A^*	$(A^*)_{ij} = a_{ij}^*$	$\begin{bmatrix} 2 & 3-i \\ -4i & 5 \end{bmatrix}$
Присоединенная A^+	$(A^+)_{ij} = a_{ji}^*$	$\begin{bmatrix} 2 & -4i \\ 3-i & 5 \end{bmatrix}$
Обратная A^{-1}	$(A^{-1})_{ij} = \frac{1}{ A } \frac{\partial A ^{(a)}}{\partial a_{ji}}$	$\frac{14+12i}{340} \begin{bmatrix} 5 & -3-i \\ -4i & 2 \end{bmatrix}$ б)

а) $|A|$ обозначает определитель, элементы которого идентичны матричным элементам. Обратная матрица имеется только для квадратной матрицы A с ненулевым определителем. Символ $\frac{\partial |A|}{\partial a_{ji}}$ означает, что при взятии производной по a_{ji} остальные элементы не меняются. Для определителя 2×2

$$|A| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}.$$

Следовательно, $\frac{\partial |A|}{\partial a_{21}} = -a_{12}$.

б) Для того чтобы сделать знаменатель действительным числом, числитель и знаменатель умножены на $14+12i$.

В табл. А-3 указаны свойства некоторых матриц, играющих особенно важную роль.

Таблица А-3

Матрица	Различные определения	
Единичная	1	$a_{ii} = 1; a_{ij} = 0$ при $i \neq j$
Диагональная	dA	$a_{ij} = 0$ при $i \neq j$
Симметричная	$\tilde{A} = A$	$a_{ij} = a_{ji}$
Антисимметричная	$\tilde{A} = -A$	$a_{ij} = -a_{ji}$
Действительная	$A^* = A$	$a_{ij}^* = a_{ij}$
Ортогональная	$A^{-1} = \tilde{A}$	
Эрмитова	$A^\dagger = A$	$a_{ji}^* = a_{ij}$
Унитарная	$A^{-1} = A^\dagger$	

А-5г. Обозначения Дирака для волновых функций и матричных элементов. В этой книге используются обозначения волновых функций, предложенные Дираком [450]. Например, волновая функция ψ_n обозначается $|n\rangle$, где n — символ, позволяющий идентифицировать функцию; обычно это квантовое число. Функция $|n\rangle$ называется «кет». Уравнение (А-9), например, можно записать в виде

$$\hat{A}|n\rangle = \lambda_n |n\rangle. \quad (\text{А-49})$$

Функцию $|n\rangle$ можно обозначить квантовым числом n , так как собственное значение λ_n зависит только от n . Спинорные функции, соответствующие $M_S = +1/2$ и $M_S = -1/2$, условно обозначаются $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$. Каждой функции «кет» соответствует функция «бра», которую записывают в виде $\langle n|$. Функция «бра» имеет смысл только при совместной записи с функцией «кет». Обозначение $\langle n|m\rangle$ имеет смысл интегрирования по всей области изменения переменных:

$$\langle n|m\rangle = \int \psi_m^* \psi_n d\tau. \quad (\text{А-50})$$

Если $m \neq n$ и $\langle n|m\rangle = 0$, то волновые функции называются *ортогональными*. Если $m = n$ и $\langle m|m\rangle = 1$, то говорят, что волновые функции *нормированы*. Всегда можно (и, как правило, это удобно) так выбрать собственные функции углового момента, чтобы они были ортогональны и нормированы, т. е. *ортонормированы*. В качестве элементов матриц часто встречаются инте-

гралы типа $\int \psi_n^* \hat{B} \psi_m d\tau$ [уравнение (А-57)]. В обозначениях Дирака такие интегралы имеют вид

$$\int \psi_n^* \hat{B} \psi_m d\tau = \langle n | \hat{B} | m \rangle. \quad (\text{А-51})$$

Выражение $\langle n | \hat{B} | m \rangle$ называется «матричным элементом». При $n = m$ это выражение называют диагональным матричным элементом, а при $n \neq m$ — недиагональным матричным элементом.

Среднее (ожидаемое) значение $\langle b \rangle$ любой наблюдаемой величины b для состояния, описываемого ортонормированной волновой функцией ψ_n , получается путем следующей операции:

$$\langle b \rangle = \int \psi_n^* \hat{B} \psi_n d\tau = \langle n | \hat{B} | n \rangle, \quad (\text{А-52})$$

где $\hat{B}$ — оператор, соответствующий наблюдаемой величине b .
Функции «бра» и «кет» обладают важным свойством:

$$\langle n | m \rangle = [\langle m | n \rangle]^*. \quad (\text{А-53})$$

Предполагается, что в матричном элементе $\langle n | \hat{B} | m \rangle$ оператор $\hat{B}$ действует на функцию «кет» $|m\rangle$ справа. Если же нужно подействовать на функцию «бра» $\langle n |$ слева, то следует взять матричный элемент присоединенной матрицы в соответствии с уравнением (А-53):

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{B} | m \rangle &= [\langle n | \hat{B} | m \rangle]^* = [\langle m | \hat{B} | n \rangle]^* = x_n^* [\langle m | n' \rangle]^* = \\ &= x_n^* \langle n' | m \rangle. \end{aligned} \quad (\text{А-54})$$

Здесь x_n может быть комплексным числом.

Если $\hat{B}$ — неэрмитовый оператор (например, операторы повышения и понижения, о которых речь пойдет в последующих разделах), то действие $\hat{B}$ сводится к изменению волновой функции ($|n\rangle \rightarrow |n'\rangle$), а также к умножению ее на постоянное число x_n .

Если оператор $\hat{B}$ соответствует какой-либо наблюдаемой величине и потому является эрмитовым, то x_n должно быть действительным и $n = n'$. Следовательно, в этом случае не имеет значения, действует ли $\hat{B}$ справа или слева в матричном элементе (А-54).

А-5д. Приведение матриц к диагональному виду. В структурных задачах часто встречаются матрицы разного типа, например матрица энергии. Обычно они эрмитовы, но не обязательно

диагональны. Такие матрицы можно привести к диагональному виду.

В качестве примера рассмотрим спиновые операторы $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ и $\hat{S}_z$ для $S=1/2$. Собственные функции $\hat{S}_z$ обычно принимают в качестве базисных (разд. 1-5), т. е.

$$\hat{S}_z |\alpha\rangle = +1/2 |\alpha\rangle, \quad (\text{A-55a})$$

$$\hat{S}_z |\beta\rangle = -1/2 |\beta\rangle. \quad (\text{A-55б})$$

Умножение уравнения (A-55a) слева на $\langle\alpha|$ дает

$$\langle\alpha|\hat{S}_z|\alpha\rangle = +1/2 \langle\alpha|\alpha\rangle = 1/2. \quad (\text{A-56a})$$

Аналогично

$$\langle\beta|\hat{S}_z|\alpha\rangle = +1/2 \langle\beta|\alpha\rangle = 0, \quad (\text{A-56б})$$

$$\langle\alpha|\hat{S}_z|\beta\rangle = -1/2 \langle\alpha|\beta\rangle = 0, \quad (\text{A-56в})$$

$$\langle\beta|\hat{S}_z|\beta\rangle = -1/2 \langle\beta|\beta\rangle = -1/2. \quad (\text{A-56г})$$

В дальнейшем станет ясно, что гораздо удобнее иметь дело с одной матрицей S_z вместо многочисленных операторных уравнений типа (A-56). Эти уравнения можно скомбинировать в матричное уравнение

$$\begin{bmatrix} \langle\alpha|\hat{S}_z|\alpha\rangle & \langle\alpha|\hat{S}_z|\beta\rangle \\ \langle\beta|\hat{S}_z|\alpha\rangle & \langle\beta|\hat{S}_z|\beta\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{bmatrix} = S_z. \quad (\text{A-57})$$

Матрица S_z включает все возможные матричные элементы оператора $\hat{S}_z$ между состояниями α и β . В общем случае, если система может находиться в n состояниях, то S_z будет представлять собой квадратную матрицу n -го порядка. Если эта матрица диагональна, то базисные волновые функции должны быть собственными функциями оператора. Таким образом, $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ являются собственными функциями $\hat{S}_z$. В разд. Б-6 даны примеры спиновых операторов и спиновых матриц.

Действие $\hat{S}_x$ на $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ приводит к следующему результату:

$$\hat{S}_x |\alpha\rangle = 1/2 |\beta\rangle, \quad (\text{A-58a})$$

$$\hat{S}_x |\beta\rangle = 1/2 |\alpha\rangle. \quad (\text{A-58б})$$

Тогда соответствующая матрица будет иметь вид

$$\begin{bmatrix} \langle\alpha|\hat{S}_x|\alpha\rangle & \langle\alpha|\hat{S}_x|\beta\rangle \\ \langle\beta|\hat{S}_x|\alpha\rangle & \langle\beta|\hat{S}_x|\beta\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{bmatrix} = S_x. \quad (\text{A-59})$$

Матрица S_x недиагональна, так как базисные функции не являются собственными функциями $\hat{S}_x$.

Предположим, что неизвестные собственные функции $\hat{S}_x$ можно представить в виде линейной комбинации $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$, т. е.

$$|\varphi_1\rangle = c_{11}|\alpha\rangle + c_{12}|\beta\rangle, \quad (\text{A-60a})$$

$$|\varphi_2\rangle = c_{21}|\alpha\rangle + c_{22}|\beta\rangle, \quad (\text{A-60b})$$

или в матричной форме:

$$\begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix}}_{\mathbf{C}} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}. \quad (\text{A-61})$$

Каждую строчку квадратной матрицы $\mathbf{C}$ в уравнении (A-61) можно рассматривать как вектор $\mathbf{c}$. Эти векторы обладают свойством

$$S_x \mathbf{c} = \lambda \mathbf{c}. \quad (\text{A-62})$$

Следовательно, векторы $\mathbf{c}$ являются *собственными векторами* матрицы S_x с собственными значениями λ .

Введение в уравнение (A-62) единичной матрицы $\mathbf{1}$ после простых преобразований дает

$$(S_x - \lambda \mathbf{1}) \mathbf{c} = 0. \quad (\text{A-63})$$

Уравнение (A-63) представляет собой систему совместных уравнений (называемых *вековыми уравнениями*), которые перестают быть независимыми, если λ — собственное значение. Если $\mathbf{c} \neq 0$, то эти уравнения можно решить, приравняв нулю следующий определитель, часто также называемый *вековым определителем* [451]:

$$|S_x - \lambda \mathbf{1}| = 0. \quad (\text{A-64})$$

Поскольку матрица S_x второго порядка, уравнение (A-64) имеет два корня — два значения λ . В подробной записи (A-64) переходит в

$$\begin{vmatrix} 0 - \lambda & 1/2 \\ 1/2 & 0 - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{A-65})$$

откуда

$$\begin{aligned} \lambda^2 - 1/4 &= 0, \\ \lambda &= \pm 1/2. \end{aligned} \quad (\text{A-66})$$

Для $\lambda = 1/2$ уравнению (A-63) соответствуют два совместных уравнения:

$$\begin{aligned} (0 - 1/2) c_{11} + 1/2 c_{12} &= 0, \\ 1/2 c_{11} + (0 - 1/2) c_{12} &= 0 \end{aligned}$$

или

$$c_{11}=c_{12}. \quad (\text{A-67})$$

Для $\lambda = -1/2$ имеем $c_{21} = -c_{22}$. Если $|\varphi_1\rangle$ и $|\varphi_2\rangle$ нормированы, то $c_{11}^2 + c_{12}^2 = 1$ и $c_{21}^2 + c_{22}^2 = 1$. Следовательно, окончательно собственные функции S_x таковы:

$$\begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}. \quad (\text{A-68})$$

Квадратная матрица C в уравнении (A-68) унитарна, так как $C^{-1} = C^\dagger$. Она обладает дополнительным свойством

$$CS_x C^{-1} = CS_x C^\dagger = \Lambda, \quad (\text{A-69})$$

где Λ — диагональная матрица. Для S_x

$$\begin{aligned} CS_x C^\dagger &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} = \\ &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} = \\ &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{A-70})$$

Этот метод приведения к диагональному виду эрмитовой матрицы (в данном случае она симметрична) с помощью унитарной матрицы и матрицы, обратной ей, имеет общее значение для любых эрмитовых матриц. В этой книге чаще всего встречаются примеры диагонализации матриц гамильтониана (гл. 10—12 и приложение В), а также диагонализации матриц g -тензора и тензора СТВ (гл. 7).

Если C — матрица поворота двумерной системы координат [эта матрица унитарна, см. уравнение (A-48)], то можно развить общий метод приведения к диагональному виду любой матрицы

2×2 . В этом случае диагонализация производится следующим образом:

$$\begin{bmatrix} \cos \omega & \sin \omega \\ -\sin \omega & \cos \omega \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & c \\ c & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \omega & -\sin \omega \\ \sin \omega & \cos \omega \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x & 0 \\ 0 & y \end{bmatrix}. \quad (\text{A-71})$$

После перемножения матриц общие решения для нулевых недиагональных элементов имеют вид

$$\operatorname{tg} 2\omega = \frac{2c}{b-a}, \quad (\text{A-72a})$$

$$\cos^2 \omega = \frac{1}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{4c^2}{(b-a)^2} \right)^{-1/2} \right], \quad (\text{A-72б})$$

$$\sin^2 \omega = \frac{1}{2} \left[1 - \left(1 + \frac{4c^2}{(b-a)^2} \right)^{-1/2} \right], \quad (\text{A-72в})$$

$$\sin \omega \cos \omega = \frac{c}{[(b-a)^2 + 4c^2]^{1/2}}, \quad (\text{A-72г})$$

$$x = a \cos^2 \omega + b \sin^2 \omega + 2c \sin \omega \cos \omega, \quad (\text{A-72д})$$

$$y = a \sin^2 \omega + b \cos^2 \omega - 2c \sin \omega \cos \omega. \quad (\text{A-72е})$$

Преимущество этого метода в том, что при ω , заданном уравнениями (A-72), матрица поворота координат в левой части уравнения (A-71) становится матрицей собственных векторов. Другими словами, два элемента в каждой строчке являются коэффициентами одного из двух собственных векторов.

А-6. Тензоры

В гл. 1 было указано, что простое условие резонанса $H_r = h\nu/g\beta$ справедливо только для систем, которые ведут себя как *изотропные* (т. е. физические свойства этих систем не зависят от ориентации). Такое же ограничение следует наложить на применимость выражений

$$H_r = \frac{h\nu}{g\beta} - aM_I = \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{A_0 h}{g\beta} M_I \quad (\text{A-73})$$

для систем, в которых проявляется сверхтонкое расщепление [уравнение (3-12)]. Существенно, что g и a (или A_0) предполагались скалярными величинами. Отклик анизотропной системы на внешнее воздействие нельзя описать одной постоянной. Для большинства физических свойств описание отклика системы возможно лишь с использованием шести независимых параметров. Основная причина такого большого числа параметров

состоит в том, что для произвольной ориентации *направление отклика системы не совпадает с направлением внешнего воздействия*.

За исключением систем с низкой симметрией, имеется три особых направления («главные оси»), для которых отклик системы *совпадает по направлению* с внешним воздействием. Обычно оказывается, что у анизотропных систем ось симметрии высшего порядка является также главной осью (например, для систем гексагональной симметрии ось симметрии шестого порядка есть главная ось)*.

На примере магнитной восприимчивости твердых тел можно показать поведение изотропных и анизотропных систем. Намагниченность $\mathcal{M}$ (отклик) изотропного твердого тела связана с полем $\mathbf{H}$ (внешнее воздействие) выражением

$$\mathcal{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (\text{A-74})$$

где χ — магнитная восприимчивость. Пусть $\mathbf{H}$ направлено вдоль оси z . Тогда уравнение (A-74) запишется в виде

$$\begin{bmatrix} \mathcal{M}_x \\ \mathcal{M}_y \\ \mathcal{M}_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi & 0 & 0 \\ 0 & \chi & 0 \\ 0 & 0 & \chi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ H_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \chi H_z \end{bmatrix}. \quad (\text{A-75})$$

Физическое свойство χ представлено в виде матрицы. Такое матричное представление физических свойств называется *тензором*. Тензор, изображаемый квадратной матрицей, называется тензором второго ранга** [475].

В дальнейшем под тензорами будут подразумеваться тензоры второго ранга. Тензоры второго ранга обозначаются жирными прописными буквами, например $\mathbf{A}$. Отметим, что в рассмотренном выше случае возникала компонента намагниченности только в направлении магнитного поля. Если поле приложено последовательно в направлении x или y либо в любом другом произвольном направлении, то величина намагниченности $\mathcal{M}$ будет та же в направлении, совпадающем с направлением $\mathbf{H}$.

Рассмотрим далее кристалл с аксиальной, например гексагональной, симметрией. К числу таких кристаллов относится графит. Опыты показывают, что если поле направлено вдоль гексагональной оси, то абсолютная величина диамагнитной восприимчивости намного больше, чем соответствующее значение для

* Это не обязательно для тензора СТВ.

** Векторы являются тензорами первого ранга, а скаляры — тензорами нулевого ранга. Позже будет дано более полное определение тензоров второго ранга.

H, направленного в плоскости слоя. Приняв за направление z направление гексагональной оси кристалла, получим

$$\begin{bmatrix} \mathcal{M}_x \\ \mathcal{M}_y \\ \mathcal{M}_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} H_x \\ \chi_{xx} H_y \\ \chi_{zz} H_z \end{bmatrix}. \quad (\text{A-76})$$

Для каждого элемента тензора магнитной восприимчивости нужны два индекса (отметим, что число индексов равно рангу тензора). Рассмотрим сначала случай, когда поле приложено вдоль одной из главных осей. Тогда намагниченность возникнет в том же направлении. Если кристалл вращать в магнитном

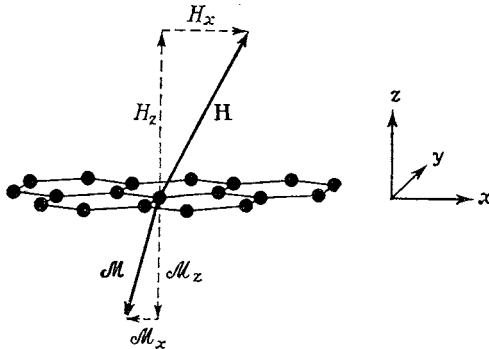


Рис. А-3. Диамагнитная восприимчивость кристалла графита.

Ось z соответствует гексагональной оси кристалла. При **H** в плоскости xz его можно разложить на компоненты H_x и H_z . После умножения H_x и H_z на отрицательные значения χ_{xx} и χ_{zz} соответственно получим компоненты $\mathcal{M}_x$ и $\mathcal{M}_z$. Результирующий вектор **M** явно не параллелен **H**, так как $\chi_{xx} \neq \chi_{zz}$.

поле, то вдоль осей x , y и z будут действовать ненулевые компоненты H_x , H_y и H_z . Следовательно, появятся компоненты $\mathcal{M}_x = \chi_{xx} H_x$, $\mathcal{M}_y = \chi_{xx} H_y$ и $\mathcal{M}_z = \chi_{zz} H_z$, такие, что **M** не будет параллельно **H**. Это показано на рис. А-3 для **H** в плоскости xz . Ясно, что в этом случае **M** и **H** не параллельны. Для аксиально-симметричной системы обычно пишут $\chi_{\perp}$ вместо χ_{xx} или χ_{yy} и $\chi_{\parallel}$ вместо χ_{zz} для обозначения компонент восприимчивости, перпендикулярных и параллельных оси симметрии. Тот же тензор χ можно применить и к системам с осью симметрии третьего или четвертого порядка.

Для рассмотрения систем ромбической или более низкой симметрии надо ввести только условие $\chi_{yy} \neq \chi_{xx}$, т. е.

$$\begin{bmatrix} \mathcal{M}_x \\ \mathcal{M}_y \\ \mathcal{M}_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} H_x \\ \chi_{yy} H_y \\ \chi_{zz} H_z \end{bmatrix}. \quad (\text{A-77})$$

И снова при **H**, параллельном одной из главных осей, намагниченность будет параллельна **H**. При произвольной ориентации поля возникнут компоненты намагниченности, определяемые компонентами поля H_x , H_y , H_z и тензором восприимчивости χ .

Рассмотрим теперь матричное представление χ в случае, когда используемые оси не совпадают с главными осями орторомбического кристалла. На рис. А-4 показано, каким образом связаны между собой координаты x' , y' , z' и x , y , z через так называемые направляющие косинусы l_{ij} . Первый из индексов при

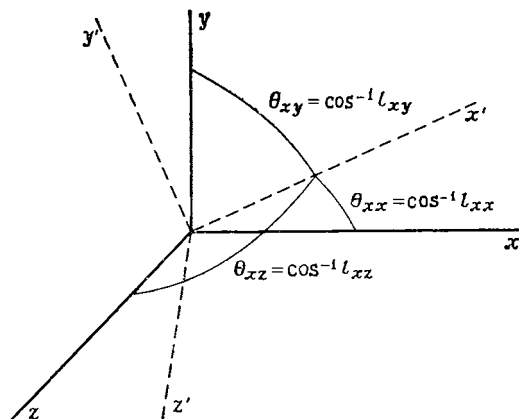


Рис. А-4. Новая система координат x' , y' , z' , полученная путем поворота старых осей x , y , z в произвольном направлении.

символе направляющего косинуса относится к «новым» координатам (со штрихами), а второй индекс — к «старым». В табл. А-4 даны соотношения между старыми и новыми координатами, выраженные через направляющие косинусы.

Таблица А-4

Новые координаты	Старые координаты		
	x	y	z
x'	l_{xx}	l_{xy}	l_{xz}
y'	l_{yx}	l_{yy}	l_{yz}
z'	l_{zx}	l_{zy}	l_{zz}

На рис. А-5 показаны компоненты **H** вдоль, например, x' . Старые оси x , y и z не перпендикулярны x' , поэтому в компо-

ненту поля $H_{x'}$ внесут вклад компоненты H_x , H_y и H_z . Эти вклады соответственно равны $H_x \cos(x', x)$, $H_y \cos(x', y)$ и $H_z \cos(x', z)$. Следовательно,

$$H_{x'} = H_x l_{xx} + H_y l_{xy} + H_z l_{xz}. \quad (\text{A-78a})$$

Точно так же

$$H_{y'} = H_x l_{yx} + H_y l_{yy} + H_z l_{yz} \quad (\text{A-78б})$$

и

$$H_{z'} = H_x l_{zx} + H_y l_{zy} + H_z l_{zz}. \quad (\text{A-78в})$$

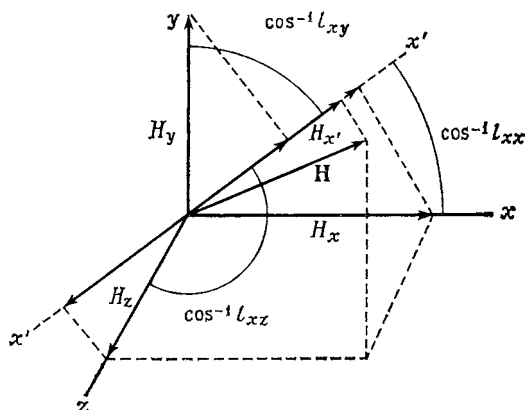


Рис. А-5. Представление компоненты $H_{x'}$ и вклад в эту компоненту от H_x , H_y и H_z .

Результаты удобно выразить в матричной форме:

$$\begin{bmatrix} H_{x'} \\ H_{y'} \\ H_{z'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} l_{xx} & l_{xy} & l_{xz} \\ l_{yx} & l_{yy} & l_{yz} \\ l_{zx} & l_{zy} & l_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} \quad (\text{A-79a})$$

или

$$\mathbf{H}' = \mathcal{L} \mathbf{H}. \quad (\text{A-79б})$$

Соответствующий переход от представления $\mathcal{M}$ к представлению $\mathcal{M}'$ дается выражением

$$\begin{bmatrix} \mathcal{M}_{x'} \\ \mathcal{M}_{y'} \\ \mathcal{M}_{z'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} l_{xx} & l_{xy} & l_{xz} \\ l_{yx} & l_{yy} & l_{yz} \\ l_{zx} & l_{zy} & l_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{M}_x \\ \mathcal{M}_y \\ \mathcal{M}_z \end{bmatrix} \quad (\text{A-80a})$$

или

$$\mathcal{M}' = \mathcal{L} \mathcal{M}. \quad (\text{A-80б})$$

Задача состоит в том, чтобы связать компоненты $\mathcal{M}_{i'}$ с компо-

нентами H_i' . Естественно ожидать, что соответствующий тензор восприимчивости будет сложнее, чем уравнение (А-77). Тогда можно записать

$$\begin{bmatrix} \mathcal{M}_{x'} \\ \mathcal{M}_{y'} \\ \mathcal{M}_{z'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{x'} \\ H_{y'} \\ H_{z'} \end{bmatrix} \quad (\text{А-81a})$$

или

$$\mathcal{M}' = \chi' \mathbf{H}'. \quad (\text{А-81б})$$

В общем случае главные оси системы заранее неизвестны. Поэтому используем некоторую подходящую систему произвольно выбранных осей x' , y' , z' . Тензор χ' представляет собой форму, в которой получены исходные экспериментальные данные. Задача состоит в том, чтобы привести χ' к диагональному виду (этот тензор обозначается ${}^d\chi$). Эта операция эквивалентна повороту осей координат x' , y' и z' таким образом, чтобы они совпадали с главными осями x , y и z .

Подстановка уравнения (А-79б) в уравнение (А-81б) связывает $\mathcal{M}'$ и $\mathbf{H}$ в системе координат, совпадающей с главными осями. Такая же подстановка уравнения (А-80б) в уравнение (А-81б) дает

$$\mathcal{L}\mathcal{M} = \chi' \mathcal{L}\mathbf{H}. \quad (\text{А-82a})$$

После умножения слева на $\mathcal{L}^{-1}$ получим

$$\mathcal{M} = \mathcal{L}^{-1} \chi' \mathcal{L} \mathbf{H}, \quad (\text{А-82б})$$

поскольку $\mathcal{L}^{-1} \mathcal{L} = 1$. Матрица направляющих косинусов унитарна, поэтому $\mathcal{L}^{-1} = \mathcal{L}^\dagger$. Направляющие косинусы действительны, следовательно, $\mathcal{L}^\dagger = \tilde{\mathcal{L}}$. Тогда уравнение (А-82б) приобретает вид

$$\mathcal{M} = \mathcal{L} \chi' \mathcal{L} \mathbf{H} \quad (\text{А-82в})$$

или

$$\begin{bmatrix} \mathcal{M}_x \\ \mathcal{M}_y \\ \mathcal{M}_z \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} l_{xx} & l_{yx} & l_{zx} \\ l_{xy} & l_{yy} & l_{zy} \\ l_{xz} & l_{yz} & l_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_{x'x'} & \chi_{x'y'} & \chi_{x'z'} \\ \chi_{y'x'} & \chi_{y'y'} & \chi_{y'z'} \\ \chi_{z'x'} & \chi_{z'y'} & \chi_{z'z'} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_{xx} & l_{xy} & l_{xz} \\ l_{yx} & l_{yy} & l_{yz} \\ l_{zx} & l_{zy} & l_{zz} \end{bmatrix}}_{{}^d\chi} \times \times \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix}. \quad (\text{А-82г})$$

На этой стадии обсуждения полезно будет произвести умножение матриц, указанное в уравнении (А-82г), чтобы получить уравнения для преобразования χ' в ${}^d\chi$. Например, элемент χ_{xx} тензора ${}^d\chi$ равен

$$\begin{aligned}\chi_{xx} &= \sum_{i=x, y, z} l_{xx} l_{ix} \chi_{ix} + \sum_{i=x, y, z} l_{yx} l_{ix} \chi_{iy} + \sum_{i=x, y, z} l_{zx} l_{ix} \chi_{iz} = \\ &= \sum_{j=x, y, z} \sum_{i=x, y, z} l_{jx} l_{ix} \chi_{ij}.\end{aligned}\quad (\text{А-83})$$

Такое же выражение для преобразования получим для каждого элемента тензора. Таким образом, тензор второго ранга определяется теперь как любое физическое свойство, которое можно трансформировать согласно уравнениям типа (А-83). Если направляющие косинусы таковы, что $\chi_{ij} = 0$ при $i \neq j$, то χ — диагональный тензор, а матрицы направляющих косинусов — это матрицы собственных векторов (разд. А-5д). Тем же способом приводятся к диагональному виду g -тензоры и тензоры СТВ. Эта операция имеет большое значение при изучении анизотропных систем (гл. 7). Тензоры $\mathbf{g}$ и $\mathbf{A}$ должны быть получены при извлечении квадратного корня из тензоров $\mathbf{g}^2$ и $\mathbf{A}^2$. Квадрат тензора $\mathbf{B}$ определяется как $\mathbf{B}^2 = \mathbf{B}\mathbf{B}^+$. Это определение требует, чтобы тензор $\mathbf{B}^2$ был симметричным даже в том случае, когда $\mathbf{B}$ таковым не является. Таким образом, без дополнительных данных невозможно различить элементы $(\mathbf{B})_{yx}$ и $(\mathbf{B})_{xy}^*$.

А-7. Теория возмущений [473]

Во многих структурных задачах имеются готовые решения для основных членов гамильтониана. Так, например, вращательное движение двухатомных молекул хорошо описывается решением задачи о квантовомеханическом жестком ротаторе. Если гамильтониан содержит дополнительный член, который мал по сравнению с основным членом, то для установления его влияния на волновые функции и энергии системы можно применить теорию возмущений. Примером малого возмущения является центробежное растяжение системы в задаче о жестком ротаторе.

Для таких систем гамильтониан обычно записывают в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{\mathcal{H}}', \quad (\text{А-84})$$

где $\hat{\mathcal{H}}_0$ — гамильтониан, для которого решения известны, $\hat{\mathcal{H}}'$ —

* Если истинный спин системы больше $1/2$, то называть $\mathbf{g}$ и $\mathbf{A}$ тензорами не вполне строго [128].

оператор возмущения, а λ — параметр возмущения, принимающий значения от 0 до 1.

Пусть собственные функции и собственные значения $\hat{\mathcal{H}}_0$ задаются уравнениями

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \psi_i^0 = W_i^0 \psi_i^0 \quad (\text{A-85a})$$

или

$$\hat{\mathcal{H}}_0 |i\rangle^0 = W_i^0 |i\rangle^0. \quad (\text{A-85б})$$

Здесь для волновых функций были использованы обозначения Дирака. i варьирует по всему набору собственных функций нулевого приближения $|1\rangle^0, |2\rangle^0, \dots, |n\rangle^0$. Значения W_i^0 называются энергиями нулевого приближения.

Неизвестные собственные функции и собственные значения $\hat{\mathcal{H}}$ задаются уравнением

$$\hat{\mathcal{H}} |i\rangle = W_i |i\rangle. \quad (\text{A-86})$$

Поскольку решения уравнения (A-86) должны непрерывно переходить в решения уравнения (A-85б) при $\lambda \rightarrow 0$, то предполагается, что $|i\rangle$ и W_i можно разложить в ряд по степеням λ :

$$|i\rangle = |i\rangle^0 + \lambda |i\rangle' + \lambda^2 |i\rangle'' + \dots, \quad (\text{A-87})$$

$$W_i = W_i^0 + \lambda W_i' + \lambda^2 W_i'' + \dots \quad (\text{A-88})$$

Подстановка уравнений (A-84), (A-87) и (A-88) в уравнение (A-86) дает

$$\begin{aligned} & (\hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{\mathcal{H}}') (|i\rangle^0 + \lambda |i\rangle' + \lambda^2 |i\rangle'' + \dots) = \\ & = (W_i^0 + \lambda W_i' + \lambda^2 W_i'' + \dots) (|i\rangle^0 + \lambda |i\rangle' + \\ & + \lambda^2 |i\rangle'' + \dots) \end{aligned} \quad (\text{A-89})$$

или

$$\begin{aligned} & \hat{\mathcal{H}}_0 |i\rangle^0 + \lambda (\hat{\mathcal{H}}' |i\rangle^0 + \hat{\mathcal{H}}_0 |i\rangle') + \lambda^2 (\hat{\mathcal{H}}' |i\rangle' + \hat{\mathcal{H}}_0 |i\rangle'') + \dots = \\ & = W_i^0 |i\rangle^0 + \lambda (W_i' |i\rangle^0 + W_i^0 |i\rangle') + \\ & + \lambda^2 (W_i'' |i\rangle^0 + W_i' |i\rangle' + W_i^0 |i\rangle'') + \dots \end{aligned} \quad (\text{A-90})$$

Уравнение (A-90) справедливо для всех возможных значений λ . Это возможно только в том случае, если коэффициенты при оди-

наковых степенях λ по обе стороны равенства совпадают. Таким образом, можно записать

$$\widehat{\mathcal{H}}_0 |i\rangle^0 = W_i^0 |i\rangle^0, \quad (\text{A-91a})$$

$$\widehat{\mathcal{H}}' |i\rangle^0 + \widehat{\mathcal{H}}_0 |i\rangle' = W_i' |i\rangle^0 + W_i^0 |i\rangle', \quad (\text{A-91б})$$

$$\widehat{\mathcal{H}}' |i\rangle' + \widehat{\mathcal{H}}_0 |i\rangle'' = W_i'' |i\rangle^0 + W_i' |i\rangle' + W_i^0 |i\rangle''. \quad (\text{A-91в})$$

Предполагается, что решения уравнения (A-91a) известны.

В уравнении (A-91б) функции $|i\rangle'$ неизвестны. Неизвестен также результат действия $\widehat{\mathcal{H}}'$ на $|i\rangle^0$. Положим, что эти функции из нулевого базисного набора можно представить в виде

$$|i\rangle' = A_1 |1\rangle^0 + A_2 |2\rangle^0 + \dots + A_j |j\rangle^0 + \dots, \quad (\text{A-92})$$

$$\widehat{\mathcal{H}}' |i\rangle^0 = H_{1i} |1\rangle^0 + H_{2i} |2\rangle^0 + \dots + H_{ji} |j\rangle^0. \quad (\text{A-93})$$

Умножение уравнения (A-93) слева на $\langle j|$ дает

$$H_{ji} = \langle j | \widehat{\mathcal{H}}' | i \rangle^0, \quad (\text{A-94})$$

так как функции «кет» предполагаются ортонормированными. Уравнение (A-91б) преобразуется к виду

$$(\widehat{\mathcal{H}}_0 - W_i^0) |i\rangle' = (W_i' - \widehat{\mathcal{H}}') |i\rangle^0. \quad (\text{A-95})$$

Подставляя уравнения (A-92) и (A-93) в уравнение (A-95), получим

$$\sum_j (W_j^0 - W_i^0) A_j |j\rangle^0 = W_i' |i\rangle^0 - H_{1i} |1\rangle^0 - H_{2i} |2\rangle^0 - \dots \\ \dots - H_{ji} |j\rangle^0 - \dots \quad (\text{A-96})$$

Умножение слева на $\langle i|$ дает

$$W_i' - H_{ii} = \langle i | \widehat{\mathcal{H}}' | i \rangle^0. \quad (\text{A-97})$$

Величина W_i' — поправка первого порядка к энергии. Умножение уравнения (A-96) слева на $\langle j|$ дает

$$A_j = \frac{-H_{ji}}{W_j^0 - W_i^0} \text{ при } i \neq j. \quad (\text{A-98})$$

Остается определить коэффициент A_i [поскольку при $i=j$ уравнение (A-98) не имеет смысла]. Исходя из требования нормировки $|i\rangle$, легко показать, что $A_i = 0$ [456]. Следовательно, поправка первого порядка к волновой функции равна

$$|i\rangle' = - \sum_j' \frac{H_{ji}}{W_j^0 - W_i^0} |j\rangle^0, \quad (\text{A-99})$$

где штрих при знаке суммирования означает, что член $i=j$ исключается.

При таком же подходе к уравнению (А-91в) получим поправки второго порядка к энергии и волновой функции:

$$W_i'' = - \sum_j' \frac{H_{ij}H_{ji}}{W_j^0 - W_i^0}, \quad (\text{А-100})$$

$$|i\rangle'' = \sum_k' \left[\sum_j' \frac{H_{kj}H_{ji}}{(W_i^0 - W_k^0)(W_i^0 - W_j^0)} - \frac{H_{ii}H_{ki}}{(W_i^0 - W_k^0)^2} \right] |k\rangle^0. \quad (\text{А-101})$$

В разд. В-7 и 11-6 встречаются примеры поправок к энергиям системы и волновым функциям в первом и втором приближениях теории возмущений.

Поскольку в знаменателе уравнения (А-98) или (А-100) встречаются разности энергий, описанный выше метод теории возмущений следует видоизменить, если система имеет вырожденные уровни энергии [456].

А-8. Углы Эйлера

Некоторые экспериментаторы предпочитают указывать ориентацию осей X, Y, Z относительно осей x, y, z при помощи углов

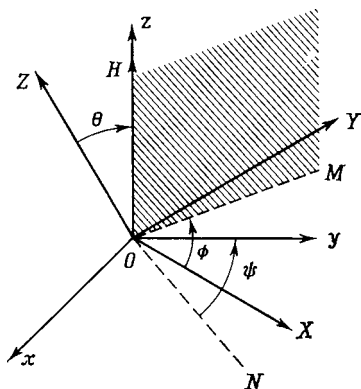


Рис. А-6. Углы Эйлера ϕ , θ и ψ .

Линия OM проходит через плоскость XU и представляет собой проекцию оси z на эту плоскость; ON — линия пересечения плоскостей xOy и XOY .

x, y, z — оси лабораторной системы координат; X, Y, Z — оси молекулярной системы координат.

Эйлера, показанных на рис. А-6. Проекция оси z на плоскость XU определяет линию OM ; ON — линия пересечения плоскостей xOy и XOY . Если магнитное поле направлено вдоль z , то энергии си-

стемы электронных спинов зависят только от углов θ и φ , так как φ является мерой поворота вокруг z , а такой поворот не влияет на энергию системы.

Задачи

А-1. Запишите сумму $S=A+B$, разность $D=A-B$, произведения $P=AB$ и $Q=BA$ матриц

$$A = \begin{bmatrix} 3 & 1 & -2 \\ 4 & -2 & 3 \\ -2 & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad B = \begin{bmatrix} 2 & 0 & -1 \\ -4 & 1 & 2 \\ 1 & -1 & 0 \end{bmatrix}.$$

А-2. Пусть

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 3 \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad B = \begin{bmatrix} -1 & 2 \\ 3 & -2 \end{bmatrix}.$$

Покажите, что $(A+B)(A-B) \neq A^2 - B^2$.

А-3. Умножьте волновые функции в уравнениях (А-20) и (А-21) слева на комплексно-сопряженные функции, затем произведите интегрирование по всем возможным значениям φ и определите энергию и угловой момент частицы, движущейся по окружности заданного радиуса.

А-4. Найдите такие x , y и z , что

$$\begin{bmatrix} 2 & -1 & 3 \\ 1 & 2 & -4 \\ -1 & 3 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -3 \\ 6 \end{bmatrix}.$$

А-5. С помощью определителя найдите собственные значения матрицы

$$\begin{bmatrix} 5 & 0 & -2 \\ 0 & -3 & 0 \\ -2 & 0 & 2 \end{bmatrix}.$$

А-6. Приведите к диагональному виду матрицу

$$A = \begin{bmatrix} 5 & 1 & -1 \\ 1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & 3 \end{bmatrix},$$

используя матрицу собственных векторов

$$C = \begin{bmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \end{bmatrix}.$$

А-7. Произведите умножение следующих матриц:

$$\begin{bmatrix} H_x & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{xy} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{xz} & g_{yz} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{bmatrix}.$$

А-8. Координаты вершин прямоугольного основания параллелепипеда равны: (2,191, 0,448, 0); (−1,673, 1,484, 0); (−2,191, −0,448, 0); (1,673, −1,484, 0).

(а) Определите угол между осью x и длинной стороной основания.

(б) Подберите матрицу поворота (А-48) таким образом, чтобы в новой системе координат длинная сторона была параллельна оси x .

А-9. Радикал R получается в монокристалле вещества RH при облучении. Оси x , y и z радикала R и вещества RH выбраны в соответствии с геометрией граней монокристалла. Направляющие косинусы главных осей 1, 2 и 3 по отношению к осям x , y и z равны соответственно: (0,48, 0,88, 0,05), (0,06, −0,10, 0,99) и (0,89, −0,44, −0,10). Элементы g -тензора таковы: $g_{xx}=2,0039$, $g_{yy}=2,0030$, $g_{zz}=2,0035$, $g_{xy}=−0,0007$, $g_{xz}=−0,0001$ и $g_{yz}=0$. Найдите главные значения g_{11} , g_{22} и g_{33} .

А-10. Покажите, что матрица поворота

$$\begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

унитарна.

А-11. Проверьте путем перемножения матриц (А-71), что уравнение (А-72) выражает условие диагонализации симметричной матрицы 2×2 .

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА УГЛОВОГО МОМЕНТА

Б-1. Введение

Свойства, которые сохраняются неизменными в изолированной системе (такие, как полная энергия или угловой момент), называются «постоянными движениями». Эти свойства и соответствующие им операторы играют важную роль в квантовой механике. Рассмотрим оператор полной энергии $\hat{\mathcal{H}}$, т. е. гамильтониан. Если $\hat{\mathcal{H}}$ действует на собственную функцию $\psi_n(x, y, z)$ некоторой системы, то получается

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_n(x, y, z) = W_n\psi_n(x, y, z), \quad (\text{Б-1})$$

где W_n — точное значение полной энергии n -го состояния системы. Выражение (Б-1) называется уравнением Шредингера, а точные значения W_n — «собственными значениями». Операторы, не соответствующие никаким постоянным движениям, не дают собственных значений. Пусть λ_n — другая постоянная движения, которой соответствует оператор $\hat{\Lambda}$. Фундаментальный результат квантовой механики состоит в том, что $\psi_n(x, y, z)$, собственные функции оператора $\hat{\mathcal{H}}$, всегда можно подобрать таким образом, чтобы они были и собственными функциями оператора $\hat{\Lambda}$. Угловой момент также представляет собой постоянную движения изолированной системы. Это означает, что оператор полного момента (или, точнее, квадрата полного момента), действуя на соответствующим образом выбранные функции $\psi_n(x, y, z)$, также дает точные значения. Если этот оператор обозначить $\hat{J}^2$, то

$$\hat{J}^2\psi_n(x, y, z) = \lambda_j\psi_n(x, y, z), \quad (\text{Б-2})$$

где λ_j — собственное значение $\hat{J}^2$, выраженное в единицах $\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 = \hbar^2$. Путем надлежащего выбора системы координат функцию $\psi_n(x, y, z)$ можно сделать собственной функцией любой из компонент $\hat{\mathbf{J}}$, т. е. $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$ или $\hat{J}_z$. При этом она

одновременно будет и собственной функцией $\hat{J}^2$ и $\hat{\mathcal{H}}$. Однако $\psi_n(x, y, z)$ не может быть одновременно собственной функцией двух и более компонент $\hat{J}$. Если $\psi_n(x, y, z)$ будет одновременно собственной функцией какой-либо группы операторов, каждый из которых соответствует некоторой постоянной движения, то все операторы указанной группы должны коммутировать. Если, например, $\psi_n(x, y, z)$ будет одновременно собственной функцией $\hat{\mathcal{H}}$, $\hat{J}^2$ и $\hat{J}_z$, то должны выполняться следующие соотношения:

$$(\hat{\mathcal{H}}\hat{J}^2 - \hat{J}^2\hat{\mathcal{H}})\psi_n(x, y, z) = 0, \quad (\text{Б-3а})$$

$$(\hat{\mathcal{H}}\hat{J}_z - \hat{J}_z\hat{\mathcal{H}})\psi_n(x, y, z) = 0 \quad (\text{Б-3б})$$

и

$$(\hat{J}^2\hat{J}_z - \hat{J}_z\hat{J}^2)\psi_n(x, y, z) = 0. \quad (\text{Б-3в})$$

λ_j , собственное значение $\hat{J}^2$, имеет одно важное свойство: его величина определяется только *свойствами симметрии* ψ_n . Таким образом, λ_j будет одинаково для всех волновых функций одинаковой симметрии, тогда как W_n меняется в зависимости от волновой функции. Так, для всех сферически-симметричных волновых функций $\lambda_j = 0$. Следовательно, если удалось получить решения уравнения (Б-2), то собственные значения будут применимы ко всем волновым функциям той же симметрии.

Функция $\psi_n(x, y, z)$ была представлена как трехмерная волновая функция. Показано, что в этом случае λ_j является функцией квантового числа j , принимающего целые значения. Например, j может быть квантовым числом орбитального момента электрона l или вращательным квантовым числом молекулы J . Однако у электронов и ядер есть еще и собственный механический момент (называемый спиновым моментом), который нельзя описать с помощью пространственных волновых функций $\psi_n(x, y, z)$. Чтобы учесть этот спиновый момент, надо включить в волновую функцию «спиновую координату». Показано, что квантовое число j может принимать также и полуцелые значения (т. е. $j = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$). Этот спиновый момент не имеет классического аналога. Его приходится вводить в квантовой механике путем обобщения понятия углового момента (разд. Б-3).

Б-2. Операторы углового момента

Для получения квантовомеханических операторов углового момента сначала придется рассмотреть классические выражения для углового момента $\mathbf{p}_\varphi$ частицы, движущейся относительно начала координат 0:

$$\mathbf{p}_\varphi = \mathbf{r} \times \mathbf{p}. \quad (\text{Б-4})$$

Здесь $\mathbf{r}$ — вектор, указывающий положение частицы, $\mathbf{p}$ — вектор импульса (количество движения). Векторное произведение в уравнении (Б-4) можно рассчитать так же, как и для выражения (А-31б). Компоненты $\mathbf{p}_\varphi$ равны

$$p_{\varphi x} = y p_z - z p_y, \quad (\text{Б-5})$$

$$p_{\varphi y} = z p_x - x p_z, \quad (\text{Б-6})$$

$$p_{\varphi z} = x p_y - y p_x. \quad (\text{Б-7})$$

В квантовой механике оператор $\hat{\mathbf{r}}$ остается равным $\mathbf{r}$, однако $\mathbf{p}$ следует заменить на $-i\hbar \hat{\nabla}$, где $\hat{\nabla} = \mathbf{i} \partial/\partial x + \mathbf{j} \partial/\partial y + \mathbf{k} \partial/\partial z$. Таким образом, в квантовой механике компоненты $\hat{\mathbf{p}}_\varphi$ переходят в следующие выражения:

$$\hat{p}_{\varphi x} = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (\text{Б-8})$$

$$\hat{p}_{\varphi y} = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (\text{Б-9})$$

и

$$\hat{p}_{\varphi z} = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (\text{Б-10})$$

Оператор углового момента удобнее представить через оператор $\hat{\mathbf{J}}$, который измеряется в единицах $\hbar$, т. е. $\hat{\mathbf{p}}_\varphi = \hat{\mathbf{J}}\hbar$, а следовательно,

$$\hat{J}_x = -i \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (\text{Б-11})$$

$$\hat{J}_y = -i \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (\text{Б-12})$$

и

$$\hat{J}_z = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (\text{Б-13})$$

Так же как и в классической механике, квадрат векторного оператора равен сумме квадратов трех операторов компонент, т. е.

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2. \quad (\text{Б-14})$$

В классической механике точно определяются величина и направление вектора углового момента. В квантовой механике одновременно можно определить величину полного момента и

только одну из его компонент. Две величины можно наблюдать одновременно лишь в том случае, когда соответствующие им операторы коммутируют (разд. Б-1).

В разд. Б-3 мы увидим, что $\hat{J}^2$ коммутирует с $\hat{J}_z$. Однако $\hat{J}_z$ не коммутирует ни с $\hat{J}_x$, ни с $\hat{J}_y$.

Б-3. Коммутативные соотношения для операторов углового момента

Можно показать, что $\hat{J}^2$ коммутирует с любым из операторов компонент $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$ или $\hat{J}_z$, т. е.

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0. \quad (\text{Б-15})$$

Здесь $[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}^2 \hat{J}_x - \hat{J}_x \hat{J}^2]$ и т. д. Однако операторы любых двух компонент не коммутируют, например

$$\begin{aligned} \hat{J}_x \hat{J}_y &= - \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = \\ &= - \left[y \frac{\partial}{\partial x} + yz \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + xz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right], \end{aligned} \quad (\text{Б-16})$$

$$\begin{aligned} \hat{J}_y \hat{J}_x &= - \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = \\ &= - \left[yz \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} + xz \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} + x \frac{\partial}{\partial y} \right], \end{aligned} \quad (\text{Б-17})$$

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = \hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x = \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = i \hat{J}_z. \quad (\text{Б-18})$$

Аналогичные выражения справедливы и для других компонент. Поэтому нельзя одновременно определить три или даже две компоненты оператора углового момента. Однако можно определить квадрат величины $\hat{\mathbf{J}}$ и одну из компонент $\hat{\mathbf{J}}$, например $\hat{J}_z$. Ниже приведены эти важные коммутативные соотношения:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i \hat{J}_z, \quad (\text{Б-19a})$$

$$[\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i \hat{J}_x, \quad (\text{Б-19б})$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i \hat{J}_y, \quad (\text{Б-19в})$$

и

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = [\hat{J}^2, \hat{J}_x] = 0. \quad (\text{Б-15})$$

Обобщенный угловой момент (т. е. такой, в который включен также спин) определяется как любая функция, которая подчиняется коммутативным соотношениям (Б-19) и (Б-15).

Далее удобно ввести вспомогательные операторы, представляющие собой линейные комбинации $\hat{J}_x$ и $\hat{J}_y$:

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y$$

и

$$\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y, \quad (\text{Б-20})$$

где $\hat{J}_+$ называется «повышающим», а $\hat{J}_-$ — «понижающим» оператором. Смысл этих названий станет ясен из дальнейшего. Путем подстановки в уравнения (Б-21) выражений (Б-20) нетрудно убедиться в том, что выполняются следующие коммутативные соотношения:

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{J}_+] &= [\hat{J}^2, \hat{J}_-] = 0, \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_-] &= -\hat{J}_-, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_+] = \hat{J}_+ \end{aligned}$$

и

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hat{J}_z. \quad (\text{Б-21})$$

Б-4. Собственные значения $\hat{J}^2$ и $\hat{J}_z$

Пусть собственные значения $\hat{J}^2$ и $\hat{J}_z$ равны λ_j и λ_m соответственно. Собственные значения углового момента зависят только от квантовых чисел j и m ; j характеризует полный момент, а m — его z -компоненту. Следовательно, пока мы рассматриваем свойства, определяемые угловым моментом, собственные функции будут функциями только j и m .

Поскольку свойства волновых функций, связанные с угловыми моментами, зависят только от j и m , функции можно представить в виде $|j, m\rangle$ (разд. А-5г). Тогда уравнения для собственных значений $\hat{J}^2$ и $\hat{J}_z$ можно записать в виде

$$\hat{J}^2|j, m\rangle = \lambda_j|j, m\rangle \quad (\text{Б-22})$$

и

$$\hat{J}_z|j, m\rangle = \lambda_m|j, m\rangle, \quad (\text{Б-23})$$

где λ_j и λ_m — собственные значения $\hat{J}^2$ и $\hat{J}_z$ соответственно. Отметим, что функции $|j, m\rangle$ ортонормированы. Это значит, что

$$\begin{aligned} \langle j', m' | j, m \rangle &= 1 && \text{при } j' = j \quad \text{и} \quad m' = m, \\ &= 0 && \text{при } j' \neq j \quad \text{или} \quad m' \neq m. \end{aligned} \quad (\text{Б-24})$$

Оператор $\hat{J}^2$ можно представить в виде

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2, \quad (\text{Б-14})$$

$$\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2. \quad (\text{Б-25})$$

Таким образом, оператор $(\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2)$ также имеет дискретные собственные значения:

$$(\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2) |j, m\rangle = (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) |j, m\rangle = (\lambda_j - \lambda_m^2) |j, m\rangle. \quad (\text{Б-26})$$

Поскольку при действии на $|j, m\rangle$ операторы $\hat{J}_x^2$ и $\hat{J}_y^2$ соответствуют наблюдаемым величинам (а следовательно, эрмитовы), они должны приводить к действительным числам. Таким образом, собственные значения $(\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2)$ должны быть действительны и положительны, т. е.

$$\lambda_j - \lambda_m^2 \geq 0. \quad (\text{Б-27})$$

Чтобы установить точный вид собственных значений λ_m , удобно рассмотреть матричные элементы коммутатора $[\hat{J}_z, \hat{J}_+] = \hat{J}_+$ из уравнения (Б-21):

$$\langle j, m' | \hat{J}_z \hat{J}_+ - \hat{J}_+ \hat{J}_z | j, m \rangle = \langle j, m' | \hat{J}_+ | j, m \rangle. \quad (\text{Б-28})$$

Рассмотрение левой части уравнения (Б-28) показывает, каким образом $\hat{J}_+$ действует на волновые функции $|j, m\rangle$. Матричный элемент левой матрицы можно разложить на два матричных элемента:

$$\langle j, m' | \hat{J}_z \hat{J}_+ | j, m \rangle - \langle j, m' | \hat{J}_+ \hat{J}_z | j, m \rangle.$$

При помощи уравнения (Б-23) второй из них приводится к виду

$$\langle j, m' | \hat{J}_+ \hat{J}_z | j, m \rangle = \lambda_m \langle j, m' | \hat{J}_+ | j, m \rangle.$$

Первый матричный элемент при помощи уравнения (А-54) можно также привести к виду

$$\langle j, m' | \hat{J}_z \hat{J}_+ | j, m \rangle = \lambda_{m'}^* \langle j, m' | \hat{J}_+ | j, m \rangle. \quad (\text{Б-29})$$

Поскольку $\hat{J}_z$ — эрмитовый оператор, значения $\lambda_{m'}$ должны быть действительными и $\lambda_{m'}^* = \lambda_{m'}$. Таким образом, уравнение (Б-28) сводится к виду

$$(\lambda_{m'} - \lambda_m) \langle j, m' | \hat{J}_+ | j, m \rangle = \langle j, m' | \hat{J}_+ | j, m \rangle. \quad (\text{Б-30})$$

Это означает, что ненулевыми матричными элементами $\hat{J}_+$ будут лишь те, для которых $\lambda_{m'} - \lambda_m = +1$. Следовательно,

$$\hat{J}_+ |j, m\rangle = x_m |j, m+1\rangle. \quad (\text{Б-31})$$

Такой вывод легко сделать на основе того, что при $\lambda_{m'} - \lambda_m \neq +1$ уравнение (Б-30) выполняется, только если $\langle j, m' | \hat{J}_+ | j, m \rangle = 0$. Аналогично рассмотрение матричных элементов $\hat{J}_-$ показывает, что ненулевыми элементами $\hat{J}_-$ будут лишь те, для которых $\lambda_{m'} - \lambda_m = -1$, т. е.

$$\hat{J}_- |j, m\rangle = y_m |j, m-1\rangle. \quad (\text{Б-32})$$

В уравнениях (Б-31) и (Б-32) x_m и y_m могут быть комплексными числами. В x_m и y_m может появиться множитель $e^{i\varphi}$, где φ — фазовый угол (разд. А-1). Из уравнений (Б-31) и (Б-32) видно, почему $\hat{J}_+$ и $\hat{J}_-$ называются соответственно операторами повышения и понижения.

Анализ показывает, что для данного значения λ_j можно получить целый ряд состояний $|j, m\rangle$ с собственными значениями

$$\dots \lambda_{m-2}, \lambda_{m-1}, \lambda_m, \lambda_{m+1}, \lambda_{m+2} \dots$$

Этот ряд должен быть конечным как справа, так и слева, поскольку, согласно уравнению (Б-27), $\lambda_m^2 \leq \lambda_j$. Значения λ_m отличаются на целое число, а для квантового числа m предполагалось, что для данного значения j оно возрастает также на целое число, поэтому λ_m можно приравнять m .

Обозначим низшее собственное значение $\hat{J}_z$ символом $\underline{m}$, а высшее — $\overline{m}$. Тогда

$$\hat{J}_+ |j, \overline{m}\rangle = 0, \quad (\text{Б-33})$$

$$\hat{J}_- |j, \underline{m}\rangle = 0. \quad (\text{Б-34})$$

В противном случае нашлось бы значение $\overline{m}$, большее $\lambda_j^{1/2}$, и значение $\underline{m}$, меньшее $-\lambda_j^{1/2}$, что противоречит ограничению, которое содержится в уравнении (Б-27).

Подеиствуем далее оператором $\hat{J}_-$ на функцию (Б-33). Если развернуть $\hat{J}_- \hat{J}_+$, то получим

$$\begin{aligned} \hat{J}_- \hat{J}_+ &= (\hat{J}_x - i\hat{J}_y)(\hat{J}_x + i\hat{J}_y) = \\ &= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hat{J}_z. \end{aligned} \quad (\text{Б-35})$$

Поэтому

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ |j, \bar{m}\rangle = (\lambda_j - \bar{m}^2 - \bar{m}) |j, \bar{m}\rangle = 0, \quad (\text{Б-36})$$

$$\lambda_j = \bar{m}(\bar{m} + 1). \quad (\text{Б-37})$$

Действуя аналогично оператором $\hat{J}_+$ на функцию (Б-34), получим

$$\lambda_j = \underline{m}(\underline{m} - 1). \quad (\text{Б-38})$$

Уравнения (Б-37) и (Б-38) совместны только при $\bar{m} = -\underline{m}$.

Поскольку последовательные значения m отличаются на единицу, разность $(\bar{m} - \underline{m})$ представляет собой положительное число, обозначаемое $2j$. Следовательно, j может принимать следующие значения:

$$j = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$$

Далее из $\bar{m} - \underline{m} = 2j$ и $\bar{m} = -\underline{m}$ находим

$$\bar{m} = j \text{ и } \underline{m} = -j. \quad (\text{Б-39})$$

Таким образом, $m = j, j-1, \dots, -j+1, -j$ и для каждого значения j допускаются $2j+1$ значения m . Из уравнений (Б-37) и (Б-38) следует, что

$$\lambda_j = \bar{m}(\bar{m} + 1) = j(j+1). \quad (\text{Б-40})$$

Тогда собственными значениями $\hat{J}^2$ и $\hat{J}_z$ будут

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle \quad (\text{Б-41})$$

и

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle^*. \quad (\text{Б-42})$$

Б-5. Матричные элементы $\hat{J}_+$, $\hat{J}_-$, $\hat{J}_x$ и $\hat{J}_y$

Нам осталось определить величины x_m и y_m в уравнениях (Б-31) и (Б-32). Рассмотрим матричный элемент

$$\begin{aligned} \langle j, m | \hat{J}_- \hat{J}_+ |j, m\rangle &= x_m \langle j, m | \hat{J}_- |j, m+1\rangle = \\ &= x_m y_{m+1} \langle j, m | j, m\rangle = x_m y_{m+1}. \end{aligned} \quad (\text{Б-43})$$

* Отметим, что если бы к j было приравнено целое число $(\bar{m} - \underline{m})$, то собственными значениями $\hat{J}^2$ были бы $\frac{j}{2} \left(\frac{j}{2} + 1 \right)$. Следовательно, при таком подходе вполне естественным путем появляются полуцелые квантовые числа. Полуцелые j действительно появляются при рассмотрении спиновых моментов электрона и ядер.

Однако из уравнения (Б-36) следует, что

$$\langle j, m | \hat{J}_- \hat{J}_+ | j, m \rangle = j(j+1) - m^2 - m. \quad (\text{Б-44})$$

Таким образом,

$$x_m y_{m+1} = j(j+1) - m(m+1). \quad (\text{Б-45})$$

Матричный элемент (Б-43) можно оценить еще и третьим способом:

$$\begin{aligned} \langle j, m | \hat{J}_- \hat{J}_+ | j, m \rangle &= x_m [\langle j, m | \hat{J}_- | j, m+1 \rangle]^\dagger = \\ &= x_m [\langle j, m+1 | \hat{J}_+ | j, m \rangle]^* = \\ &= x_m x_m^* \langle j, m+1 | j, m+1 \rangle = x_m x_m^*. \end{aligned} \quad (\text{Б-46})$$

Здесь снова было использовано уравнение (А-54) одновременно с учетом того, что $\hat{J}_-^* = \hat{J}_+$. Таким образом, из уравнений (Б-43) и (Б-44) находим

$$y_{m+1} = x_m^*$$

и

$$x_m x_m^* = |x_m|^2 = j(j+1) - m(m+1)$$

или

$$x_m = [j(j+1) - m(m+1)]^{1/2}. \quad (\text{Б-47})$$

Значение x_m в уравнении (Б-47) следовало бы умножить на $e^{i\varphi}$, где φ — фазовый угол, такой, что $|e^{i\varphi}|^2 = 1$. По условию φ выбран равным нулю. Если последовательно применять это условие, то такой выбор не оказывает влияния на конечные результаты, поскольку экспериментально наблюдаемые величины соответствуют действительным числам. Аналогично из матричного элемента $\hat{J}_+ \hat{J}_-$ получим

$$y_m = [j(j+1) - m(m-1)]^{1/2}. \quad (\text{Б-48})$$

Следовательно, действие операторов $\hat{J}_+$ и $\hat{J}_-$ на $|j, m\rangle$ дает

$$\hat{J}_+ |j, m\rangle = [j(j+1) - m(m+1)]^{1/2} |j, m+1\rangle \quad (\text{Б-49})$$

и

$$\hat{J}_- |j, m\rangle = [j(j+1) - m(m-1)]^{1/2} |j, m-1\rangle. \quad (\text{Б-50})$$

Теперь можно записать ненулевые матричные элементы $\hat{J}_+$, $\hat{J}_-$, $\hat{J}_x$ и $\hat{J}_y$ в виде

$$\langle j, m+1 | \hat{J}_+ | j, m \rangle = [j(j+1) - m(m+1)]^{1/2}, \quad (\text{Б-51})$$

$$\langle j, m-1 | \hat{J}_- | j, m \rangle = [j(j+1) - m(m-1)]^{1/2}, \quad (\text{Б-52})$$

$$\langle j, m+1 | \hat{J}_x | j, m \rangle = \frac{1}{2} [j(j+1) - m(m+1)]^{1/2}, \quad (\text{Б-53})$$

$$\langle j, m-1 | \hat{J}_x | j, m \rangle = \frac{1}{2} [j(j+1) - m(m-1)]^{1/2}, \quad (\text{Б-54})$$

$$\langle j, m+1 | \hat{J}_y | j, m \rangle = -\frac{i}{2} [j(j+1) - m(m+1)]^{1/2} \quad (\text{Б-55})$$

и

$$\langle j, m-1 | \hat{J}_y | j, m \rangle = \frac{i}{2} [j(j+1) - m(m-1)]^{1/2}. \quad (\text{Б-56})$$

Уравнения (Б-53)—(Б-56) следуют из уравнения (Б-20), т. е. $\hat{J}_x = \frac{1}{2}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-)$ и $\hat{J}_y = \frac{1}{2}i(\hat{J}_+ - \hat{J}_-)$.

Б-6. Матрицы углового момента

Для данного значения j матричные элементы такого типа, как в уравнениях (Б-51)—(Б-56), удобно расположить в виде квадратной матрицы. Порядок матрицы будет равен $2j+1$ в соответствии с возможным числом значений m . Рассмотрим спиновые матрицы для $j = \frac{1}{2}$. Их можно будет непосредственно использовать для электронного спина при $S = \frac{1}{2}$ и ядерного спина при $I = \frac{1}{2}$.

$$\mathbf{J}_x = \begin{matrix} & | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \\ \begin{matrix} \langle \frac{1}{2}, \\ \langle \frac{1}{2}, \end{matrix} & \begin{matrix} \frac{1}{2} | \\ -\frac{1}{2} | \end{matrix} \end{matrix} \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{Б-57})$$

Элементы, которые появляются в матрице $\mathbf{J}_x$ (Б-57), получаются путем включения оператора $\hat{J}_x$ между соответствующей функцией «бра» слева от данного матричного элемента и функцией «кет» над данным элементом. Например, можно рассчитать, что элемент a_{12} в уравнении (Б-57) равен

$$\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \hat{J}_x | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{2} [\frac{1}{2}(\frac{3}{2}) - (-\frac{1}{2})(\frac{1}{2})]^{1/2} = \frac{1}{2}.$$

Точно так же $\mathbf{J}_y$ и $\mathbf{J}_z$ записываются в форме

$$\mathbf{J}_y = \begin{bmatrix} 0 & -i/2 \\ i/2 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{Б-58})$$

$$\mathbf{J}_z = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (\text{Б-59})$$

Матрицы в правой части уравнений (Б-57)—(Б-59) часто называют спиновыми матрицами Паули и обозначают σ_x , σ_y и σ_z . Следовательно,

$$\mathbf{J}_i = \frac{1}{2} \tau_i, \quad i = x, y, z. \quad (\text{Б-60})$$

Матрицы $\mathbf{J}_+$ и $\mathbf{J}_-$ можно получить или из уравнений (Б-51) и (Б-52), или путем сложения матриц, т. е.

$$\mathbf{J}_+ = \mathbf{J}_x + i\mathbf{J}_y = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{Б-61})$$

и

$$\mathbf{J}_- = \mathbf{J}_x - i\mathbf{J}_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{Б-62})$$

Поскольку собственное значение $\hat{J}^2$ для каждой спиновой функции в случае $j = 1/2$ должно быть равно $1/2(1/2+1) = 3/4$, матрица $\mathbf{J}^2$ имеет вид

$$\mathbf{J}^2 = \begin{bmatrix} 3/4 & 0 \\ 0 & 3/4 \end{bmatrix}. \quad (\text{Б-63})$$

В этом нетрудно убедиться, если рассчитать

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{J}_x^2 + \mathbf{J}_y^2 + \mathbf{J}_z^2. \quad (\text{Б-64})$$

В частности, умножение матрицы $\mathbf{J}_x$ самой на себя дает

$$\begin{bmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/4 & 0 \\ 0 & 1/4 \end{bmatrix}.$$

Такой же результат получится и для $\mathbf{J}_y^2$ и $\mathbf{J}_z^2$. Сложение матриц в уравнении (Б-64) приводит к искомому результату (Б-63).

Б-7. Сложение угловых моментов

Часто встречаются задачи, в которых имеется или отсутствует взаимодействие между двумя угловыми моментами. Необходимость в рассмотрении взаимодействия между угловыми моментами возникает в следующих случаях:

1. Взаимодействие между электронным спиновым и орбитальным угловыми моментами.

2. Взаимодействие между угловыми моментами двух различных частиц.

Начнем с рассмотрения двух угловых моментов $\mathbf{J}_1$ и $\mathbf{J}_2$, которые первоначально между собой не взаимодействуют. В качестве собственных функций $\mathbf{J}_1$ и $\mathbf{J}_2$ возьмем соответственно $|j_1, m_1\rangle$ и $|j_2, m_2\rangle$. Таким образом,

$$\begin{aligned} \hat{J}_1^2 |j_1, m_1\rangle &= j_1(j_1+1) |j_1, m_1\rangle, & \hat{J}_2^2 |j_2, m_2\rangle &= \\ &= j_2(j_2+1) |j_2, m_2\rangle, \\ \hat{J}_{1z} |j_1, m_1\rangle &= m_1 |j_1, m_1\rangle, & \hat{J}_{2z} |j_2, m_2\rangle &= m_2 |j_2, m_2\rangle. \end{aligned} \quad (\text{Б-65})$$

Если в качестве базисных функций выбрать прямые произведения вида $|j_1, m_1\rangle|j_2, m_2\rangle \equiv |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$, то такое представление мы будем называть *разобщиенным*. Полный угловой момент $\mathbf{J}$ определяется как

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2. \quad (\text{Б-66})$$

Если $\mathbf{J}$ — угловой момент, то его компоненты должны удовлетворять коммутативным соотношениям (Б-19). Например:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= [\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y}] = \\ &= [\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{1y}] + [\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{2y}] + [\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1y}] + [\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{2y}]. \end{aligned} \quad (\text{Б-67})$$

Каждый из двух средних коммутаторов в уравнении (Б-67) равен нулю, так как угловые моменты в различных пространствах коммутируют. Следовательно,

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hat{J}_{1z} + i\hat{J}_{2z} = i\hat{J}_z. \quad (\text{Б-68})$$

Представление $|j_1, j_2, j, m\rangle$ собственных функций $\hat{J}_1^2$, $\hat{J}_2^2$ и $\hat{J}_z$ называется *сопряженным* представлением. Таким образом,

$$\begin{aligned} \hat{J}_1^2 |j_1, j_2, j, m\rangle &= j_1(j_1+1) |j_1, j_2, j, m\rangle, \\ \hat{J}_2^2 |j_1, j_2, j, m\rangle &= j_2(j_2+1) |j_1, j_2, j, m\rangle, \\ \hat{J}_z^2 |j_1, j_2, j, m\rangle &= j_2(j_2+1) |j_1, j_2, j, m\rangle, \\ \hat{J}_z |j_1, j_2, j, m\rangle &= m |j_1, j_2, j, m\rangle. \end{aligned} \quad (\text{Б-69})$$

Сопряженное и разобщиенное представления связаны между собой преобразованием

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle^*. \quad (\text{Б-70})$$

Коэффициенты $C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)$ называют по-разному: коэффициенты сопряжения векторов, коэффициенты Клебша—Жордана или коэффициенты Вигнера.

Если на уравнение (Б-70) подействовать оператором $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$, то получим

$$m |j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} (m_1 + m_2) C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$$

или

$$\sum_{m_1, m_2} (m - m_1 - m_2) C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = 0. \quad (\text{Б-71})$$

* Функция с левой стороны уравнения дана в сопряженном представлении, тогда как функции справа — в разобщиенном представлении. Знак «равенство» здесь означает эквивалентность.

Поскольку функции $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ линейно независимы, сумма в уравнении (Б-71) может обращаться в нуль, только если коэффициенты при каждом из слагаемых равны нулю. Следовательно,

$$(m - m_1 - m_2) C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) = 0$$

и

$$C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) = 0, \quad (\text{Б-72})$$

в противном случае $m_1 + m_2 = m$. Таким образом, m , m_1 и m_2 не являются независимыми, и сумму в уравнении (Б-70) можно заменить на сумму по m_1 , так как $m_2 = m - m_1$. Тогда

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1} C(j_1 j_2 j; m_1, m - m_1) |j_1, j_2, m_1, m - m_1\rangle. \quad (\text{Б-73})$$

Дальнейшие ограничения, накладываемые на коэффициенты сопряжения векторов, можно вывести исходя из того, что собственные функции $|j_1, j_2, j, m\rangle$ ортонормированы, т. е.

$$\begin{aligned} \langle j_1, j_2, j', m' | j_1, j_2, j, m \rangle &= \delta_{jj'} \delta_{mm'} = \\ &= \sum_{m_1'} \sum_{m_1} C(j_1 j_2 j; m_1, m - m_1) C(j_1 j_2 j; m_1', m' - m_1') \langle j_1, j_2, m_1, m - m_1 | j_1, j_2, m_1', m' - m_1' \rangle. \end{aligned} \quad (\text{Б-74})$$

В уравнении (Б-74) предполагалось, что коэффициенты сопряжения векторов действительны. Отметим, что j и j' получены из одних и тех же значений j_1 и j_2 .

Таким образом, уравнение (Б-74) ограничивает суммирование в уравнении (Б-73) лишь по тем функциям, которые имеют одинаковые j и m . Поскольку значения j_1 и j_2 также должны совпадать, запись уравнения (Б-74) можно упростить:

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1} C(j_1 j_2 j; m_1, m - m_1) |m_1, m_2\rangle, \quad (\text{Б-75})$$

где $m = m_1 + m_2$.

Еще ничего не было сказано о пределах изменения j и m . Поскольку $\mathbf{J}$ представляет собой обобщенный угловой момент, действуют ограничения уравнения (Б-39), т. е.

$$\overline{m} = j \quad \text{и} \quad \underline{m} = -j. \quad (\text{Б-39})$$

Здесь $\overline{m}$ и $\underline{m}$ — максимальное и минимальное значения m соответственно. Поскольку $m = m_1 + m_2$, максимальное значение m

при всех j равно $j_1 + j_2$. Таким же будет и максимальное значение j . В противном случае нашлось бы значение m , превышающее $\bar{m}$. Таким образом,

$$\bar{j} = j_1 + j_2, \quad (\text{Б-76})$$

где $\bar{j}$ — максимальное значение j . Особенно просто выглядит соотношение между сопряженным и разобренным представлениями при максимальных значениях j и m , поскольку в этом случае имеется лишь одно допустимое значение m_1 (и, следовательно, m_2). Таким образом, из уравнения (Б-75) получим

$$|\bar{j}, \bar{m}\rangle = C(j_1 j_2, j_1 + j_2; j_1 j_2) |\bar{m}_1, \bar{m}_2\rangle = |\bar{m}_1, \bar{m}_2\rangle. \quad (\text{Б-77a})$$

В качестве стандартного условия принимаем $C(j_1 j_2, j_1 + j_2; j_1 j_2) = 1$. Точно так же имеем

$$|\bar{j}, \underline{m}\rangle = |\underline{m}_1, \underline{m}_2\rangle. \quad (\text{Б-77б})$$

Функции (Б-77a) и (Б-77б) — две из $2j+1$ функций из набора с $j = \bar{j}$. Другие функции из этого набора можно получить, действуя оператором $\hat{J}_- = \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}$ на функцию (Б-77a) или оператором $\hat{J}_+ = \hat{J}_{1+} + \hat{J}_{2+}$ на функцию (Б-77б).

Например:

$$\hat{J}_- |\bar{j}, \bar{m}\rangle = (\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}) |\bar{m}_1, \bar{m}_2\rangle$$

или

$$y_{\bar{m}} |\bar{j}, \bar{m}-1\rangle = y_{\bar{m}_1} |\bar{m}_1-1, \bar{m}_2\rangle + y_{\bar{m}_2} |\bar{m}_1, \bar{m}_2-1\rangle. \quad (\text{Б-78})$$

Коэффициенты y получены из уравнения (Б-48). Следовательно,

$$C(j_1 j_2, j_1 + j_2; \bar{m}_1-1, \bar{m}_2) = \frac{y_{\bar{m}_1}}{y_{\bar{m}}} \quad (\text{Б-79a})$$

и

$$C(j_1 j_2, j_1 + j_2; \bar{m}_1, \bar{m}_2-1) = \frac{y_{\bar{m}_2}}{y_{\bar{m}}}. \quad (\text{Б-79б})$$

Последовательное действие $\hat{J}_-$ на уравнение (Б-78) дает все $2j+1$ функций из набора с $j = \bar{j}$.

Набор функций, соответствующих $j = \bar{j}-1$, содержит на две функции меньше, чем набор с $j = \bar{j}$, и ограничивается справа и слева функциями $|\bar{j}-1, \bar{m}-1\rangle$ и $|\bar{j}-1, \underline{m}+1\rangle$. С помощью

уравнения (Б-75) можно показать, что $|\bar{j}-1, \bar{m}-1\rangle$ связана с теми же разобщенными функциями, что и $|\bar{j}, \bar{m}-1\rangle$. Кроме того, не может быть никаких других функций с $m=\bar{m}-1$. Если записать

$$|\bar{j}, \bar{m}-1\rangle = C_1 |\bar{m}_1-1, \bar{m}_2\rangle + C_2 |\bar{m}_1, \bar{m}_2-1\rangle \quad (\text{Б-80а})$$

и

$$|\bar{j}-1, \bar{m}-1\rangle = C'_1 |\bar{m}_1-1, \bar{m}_2\rangle + C'_2 |\bar{m}_1, \bar{m}_2-1\rangle, \quad (\text{Б-80б})$$

то из условия ортонормированности функций следует, что $C'_1 = C_2$ и $C'_2 = -C_1$.

После определения функции $|\bar{j}-1, \bar{m}-1\rangle$ все другие члены этого набора можно найти, используя оператор $\hat{J}_-$. Функция $|\bar{j}-2, \bar{m}-2\rangle$ получается из условия, что она должна быть ортогональна $|\bar{j}-1, \bar{m}-2\rangle$ и $|\bar{j}, \bar{m}-2\rangle$. Указанную выше последовательность действий можно продолжить, пока не будут установлены все функции набора.

Число разобщенных состояний должно совпадать с числом сопряженных состояний, т. е.

$$\sum_{\bar{j}} (2\bar{j}+1) = (2j_1+1)(2j_2+1). \quad (\text{Б-81})$$

Вычисление этого выражения дает $\underline{j}$, так как $\bar{j} = j_1 + j_2$. Левую часть уравнения (Б-81) можно определить, применяя соотношение

$$\sum_{\alpha} j = \frac{1}{2} [\beta(\beta+1) - \alpha(\alpha-1)], \quad (\text{Б-82})$$

где j , α и β — целые или полуцелые числа. Следовательно,

$$(j_1+j_2)(j_1+j_2+1) - \underline{j}(\underline{j}-1) + j_1+j_2 - \underline{j} = \\ = (2j_1+1)(2j_2+1)$$

или

$$\underline{j}^2 = (j_1 - j_2)^2.$$

Если $j \geq 0$, то

$$\underline{j} = |j_1 - j_2|. \quad (\text{Б-83})$$

Таким образом, j может принимать только значения

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|. \quad (\text{Б-84})$$

Коэффициенты сопряжения векторов связаны некоторыми соотношениями симметрии. Для них можно вывести также общее

соотношение [452, 453]. Однако часто проще определить коэффициенты векторов из соотношений типа (Б-79). Этот метод можно продемонстрировать на следующем примере.

Рассмотрим два угловых момента, таких, что $j_1 = j_2 = 1$. Из уравнения (Б-77а) имеем

$$|2, 2\rangle = |1, 1\rangle. \quad (\text{Б-85а})$$

Действуя оператором $\hat{J}_-$, получим

$$|2, 1\rangle = 1/\sqrt{2} (|1, 0\rangle + |0, 1\rangle). \quad (\text{Б-85б})$$

Для определения коэффициентов сопряжения векторов было использовано уравнение (Б-79). Вторично действуя оператором

$\hat{J}_-$, найдем

$$|2, 0\rangle = 1/\sqrt{6} (2|0, 0\rangle + |1, -1\rangle + |-1, 1\rangle). \quad (\text{Б-85в})$$

Дальнейшее действие $\hat{J}_-$ или использование $\hat{J}_+$ с $|2, -2\rangle$ дает

$$|2, -1\rangle = 1/\sqrt{2} (|-1, 0\rangle + |0, -1\rangle) \quad (\text{Б-85г})$$

и

$$|2, -2\rangle = |-1, -1\rangle. \quad (\text{Б-85д})$$

Вообще

$$|j, \pm m\rangle = \sum_{m_1} C(j_1 j_2 j; m_1, m_2) |\pm m_1, \pm m_2\rangle. \quad (\text{Б-86})$$

Таким образом, надо определить только первые $j+1$ членов j -го набора.

Члены набора с $j=1$ определяются из условия, что $|2, 1\rangle$ и $|1, 1\rangle$ должны быть ортогональны. Отсюда следует, что

$$|1, 1\rangle = 1/\sqrt{2} (|1, 0\rangle - |0, 1\rangle). \quad (\text{Б-87а})$$

Действуя оператором $\hat{J}_-$ на функцию (Б-87а), находим

$$|1, 0\rangle = 1/\sqrt{2} (|1, -1\rangle - |-1, 1\rangle). \quad (\text{Б-87б})$$

Третьим членом этого набора является

$$|1, -1\rangle = 1/\sqrt{2} (|-1, 0\rangle - |0, -1\rangle). \quad (\text{Б-87в})$$

Единственная функция $|0, 0\rangle$ из набора с $j=0$ получается из соотношения ортогональности с $|2, 0\rangle$ и $|1, 0\rangle$:

$$|0, 0\rangle = 1/\sqrt{3} (|0, 0\rangle - |1, -1\rangle - |-1, 1\rangle). \quad (\text{Б-88})$$

Использование сопряженного представления становится особенно удобным, когда угловые моменты $\mathbf{J}_1$ и $\mathbf{J}_2$ связаны в гамильтониане членом, выражающим их взаимодействие. Так,

например, $\hat{\mathbf{L}}$ и $\hat{\mathbf{S}}$ связаны членом $\lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$. При этом функции $|j, m\rangle$ в сопряженном представлении остаются собственными функциями $\hat{J}^2$, $\hat{J}_z$, $\hat{J}_1^2$ и $\hat{J}_2^2$, тогда как функции $|m_1, m_2\rangle$ в разобобщенном представлении уже не являются собственными функциями $\hat{J}_{1z}$ и $\hat{J}_{2z}$. В гл. 12 и приложении В приведены примеры применения методов, описанных в этом разделе.

Б-8. Вывод

Для удобства ниже перечислены некоторые основные результаты этой главы. Соответствующие выражения для орбитального и спинового моментов электрона, а также моментов ядер получаются из приведенных здесь соотношений путем замены j на L , S или I соответственно. В этих случаях квантовое число, обозначаемое здесь m , заменяется на M_L , M_S или M_I .

1. Операции, приводящие к ненулевым значениям:

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle, \quad (\text{Б-41})$$

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle, \quad (\text{Б-42})$$

$$\hat{J}_+ |j, m\rangle = [j(j+1) - m(m+1)]^{1/2} |j, m+1\rangle, \quad (\text{Б-49})$$

$$\hat{J}_- |j, m\rangle = [j(j+1) - m(m-1)]^{1/2} |j, m-1\rangle. \quad (\text{Б-50})$$

2. Матричные элементы:

$$\begin{aligned} \langle j', m' | j, m \rangle &= 1 && \text{при } j' = j \text{ и } m' = m, \\ &= 0 && \text{при } j' \neq j \text{ или } m' \neq m, \end{aligned} \quad (\text{Б-24})$$

$$\langle j, m | \hat{J}_z | j, m \rangle = m \text{ [из уравнения (Б-42)]}, \quad (\text{Б-89})$$

$$\langle j, m | \hat{J}^2 | j, m \rangle = j(j+1) \text{ [из уравнения (Б-41)]}, \quad (\text{Б-90})$$

$$\langle j, m+1 | \hat{J}_+ | j, m \rangle = [j(j+1) - m(m+1)]^{1/2}, \quad (\text{Б-51})$$

$$\langle j, m-1 | \hat{J}_- | j, m \rangle = [j(j+1) - m(m-1)]^{1/2}. \quad (\text{Б-52})$$

Матричные элементы $\hat{J}_x$ и $\hat{J}_y$, которые используются не столь часто, даны в уравнениях (Б-53) — (Б-56).

3. Матрицы угловых моментов:

$$\begin{aligned} j = 1/2: \quad \mathbf{J}_x &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{J}_y = 1/2 \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{J}_z = 1/2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \\ \mathbf{J}_+ &= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{J}_- = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}; \end{aligned} \quad (\text{Б-91})$$

$$\begin{aligned}
 j=1: \quad \mathbf{J}_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{J}_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}, \\
 \mathbf{J}_z &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \\
 \mathbf{J}_+ &= \sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{J}_- = \sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{Б-92})
 \end{aligned}$$

Задачи

Б-1. Покажите, что $[\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hat{J}_x$.

Б-2. Выведите коммутативные соотношения (Б-21).

Б-3. Покажите, что матричный элемент $\langle j, m' | \hat{J}_- | j, m \rangle$ не равен нулю только при $m' = m - 1$.

Б-4. Найдите матрицы угловых моментов $\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_y, \mathbf{J}_z, \mathbf{J}_+, \mathbf{J}_-$ и $\mathbf{J}^2$ для $j=3/2$.

Б-5. Покажите, что $\mathbf{J}_x^2 + \mathbf{J}_y^2 + \mathbf{J}_z^2 = \mathbf{J}^2$ для $j=3/2$.

Б-6. Произведя операции сложения и умножения матриц, найдите коммутаторы $[\mathbf{J}_+, \mathbf{J}_-]$, $[\mathbf{J}_+, \mathbf{J}^2]$ и $[\mathbf{J}_-, \mathbf{J}^2]$ для $j=1$.

Б-7. При $j=1/2$ справедливо $\mathbf{J}_x^2 = \mathbf{J}_y^2 = \mathbf{J}_z^2$. Путем расчета соответствующих матриц для $j=1$ и $j=3/2$ покажите, что эти равенства не выполняются при $j \geq 1$. Покажите, что все эти матрицы имеют одинаковый след (сумму диагональных элементов) при данном значении j .

Б-8. Произведя умножение матриц, проверьте уравнение (10-96).

Б-9. Покажите для $j_1=2, j_2=1$, что

$$|3, \pm 3\rangle = |\pm 2, \pm 1\rangle,$$

$$|3, \pm 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (2|\pm 1, \pm 1\rangle + \sqrt{2}|\pm 2, 0\rangle),$$

$$|3, \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{30}} (2\sqrt{3}|0, \pm 1\rangle + 4|\pm 1, 0\rangle + \sqrt{2}|\pm 2, \mp 1\rangle),$$

$$|3, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{15}} (\sqrt{3}|1, -1\rangle + 3|0, 0\rangle + \sqrt{3}|-1, -1\rangle),$$

$$|2, \pm 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{2}|\pm 1, \pm 1\rangle - 2|\pm 2, 0\rangle),$$

$$|2, \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{3}|0, \pm 1\rangle - |\pm 1, 0\rangle - \sqrt{2}|\pm 2, \mp 1\rangle),$$

$$|2, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|-1, +1\rangle - |+1, -1\rangle),$$

$$|1, \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} (|0, \pm 1\rangle - \sqrt{3}|\pm 1, 0\rangle + \sqrt{6}|\pm 2, \mp 1\rangle),$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} (\sqrt{3}|1, -1\rangle - 2|0, 0\rangle + \sqrt{3}|-1, 1\rangle).$$

РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СВЕРХТОНКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АТОМЕ ВОДОРОДА И РАДИКАЛАХ ТИПА $\bullet\text{RN}_2$

В гл. 3 мы приближенно рассмотрели сверхтонкое взаимодействие в атоме водорода. Здесь приводится полный расчет.

В-1. Гамильтониан для атома водорода

Более точный, чем (3-8), спин-гамильтониан для изотропной системы из одного протона ($I=1/2$) и одного электрона ($S=1/2$) в магнитном поле $\mathbf{H}$ имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}} + hA_0\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} - g_N\beta_N\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{I}}. \quad (\text{В-1})$$

При $\mathbf{H}$, параллельном оси z , уравнение (В-1) переходит в

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H\hat{S}_z + hA_0(\hat{S}_z\hat{I}_z + \hat{S}_x\hat{I}_x + \hat{S}_y\hat{I}_y) - g_N\beta_N H\hat{I}_z. \quad (\text{В-2})$$

Используя операторы $\hat{S}_+$, $\hat{S}_-$, $\hat{I}_+$ и $\hat{I}_-$, определение которых было дано в уравнениях (Б-20), можно увидеть, что величина $\hat{S}_+\hat{I}_- + \hat{S}_-\hat{I}_+$ равна $2(\hat{S}_x\hat{I}_x + \hat{S}_y\hat{I}_y)$. Следовательно, уравнение (В-2) можно преобразовать к виду

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H\hat{S}_z + hA_0\left[\hat{S}_z\hat{I}_z + \frac{1}{2}(\hat{S}_+\hat{I}_- + \hat{S}_-\hat{I}_+)\right] - g_N\beta_N H\hat{I}_z. \quad (\text{В-3})$$

В-2. Собственные спиновые функции и матрицы энергии для атома водорода

Для собственных спиновых функций будем пользоваться обозначениями Дирака, т. е. $|M_S, M_I\rangle$ (разд. А-5г). Как и в разд. 3-3, у нас будут четыре независимые собственные функции.

Матрица энергии состоит из матричных элементов спин-гамильтониана для всех собственных спиновых функций (т. е. $\langle M_S, M_I | \hat{\mathcal{H}} | M'_S, M'_I \rangle$). Таким образом, эта матрица будет содержать 4×4 элемента. Использование матриц углового момента для $S=1/2$ (рассчитанных в разд. Б-6)

$$\mathbf{S}_z = \begin{bmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{S}_x = \begin{bmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{bmatrix}$$

и

$$\mathbf{S}_y = \begin{bmatrix} 0 & -i/2 \\ i/2 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{S}_+ = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{S}_- = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

позволяет вычислить эти матричные элементы. Матрицы I_z , I_+ и I_- в точности совпадают с матрицами, соответствующими электронному спину, так как они применимы к любой системе с полным угловым моментом $\langle J \rangle = \sqrt{J(J+1)}$ при $J = 1/2$.

Матричные элементы распадаются на два класса:

1. *Диагональные матричные элементы.* Диагональный элемент — это такой элемент, для которого индексы векторов «бра» и «кет» совпадают. Рассмотрение спиновых матриц показывает, что ненулевые диагональные элементы имеются только у S_z и I_z . Следовательно, ненулевыми диагональными элементами будут лишь

$$\langle M_S, M_I | \hat{S}_z \hat{I}_z | M_S, M_I \rangle, \quad \langle M_S, M_I | \hat{S}_z | M_S, M_I \rangle$$

и

$$\langle M_S, M_I | \hat{I}_z | M_S, M_I \rangle.$$

Типичный диагональный элемент имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \alpha_e, \alpha_n | g\beta H \hat{S}_z + hA_0 \hat{S}_z \hat{I}_z - g_N \beta_N H \hat{I}_z | \alpha_e, \alpha_n \rangle = \\ = \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{4} hA_0 - \frac{1}{2} g_N \beta_N H, \quad (B-4) \end{aligned}$$

где α_e и α_n соответствуют $M_S = 1/2$ и $M_I = 1/2$, β_e и β_n соответствуют $M_S = -1/2$ и $M_I = -1/2$.

2. *Недиагональные матричные элементы.* Рассмотрение спиновых матриц показывает, что только S_+ , S_- , I_+ и I_- содержат ненулевые недиагональные элементы. Следовательно, для операторов $\hat{S}_+ \hat{I}_-$ и $\hat{S}_- \hat{I}_+$ ненулевые недиагональные элементы гамильтониана в уравнении (B-3) будут иметь вид

$$\langle (M_S+1), (M_I-1) | \hat{S}_+ \hat{I}_- | M_S, M_I \rangle$$

и

$$\langle (M_S-1), (M_I+1) | \hat{S}_- \hat{I}_+ | M_S, M_I \rangle.$$

Например:

$$\langle \alpha_e, \beta_n | \hat{S}_+ \hat{I}_- | \beta_e, \alpha_n \rangle = 1.$$

Таким образом получится матрица энергии (B-5) (стр. 473). Отметим, что эту матрицу можно разбить на блоки, прилегающие к ее главной диагонали, причем все остальные элементы равны нулю. Если такое разбиение на блоки возможно, то далее можно рассматривать отдельно каждую из получившихся субматриц, что приводит к существенному упрощению расчетов. Это относится также к определителям.

	$ \alpha_e, \alpha_n\rangle$	$ \alpha_e, \beta_n\rangle$	$ \beta_e, \alpha_n\rangle$	$ \beta_e, \beta_n\rangle$
$\langle \alpha_e, \alpha_n $	$(\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{4}hA_0 - \frac{1}{2}g_N\beta_N H)$	0	0	0
$\langle \alpha_e, \beta_n $	0	$(\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{4}hA_0 + \frac{1}{2}g_N\beta_N H)$	$\frac{1}{2}hA_0$	0
$\langle \beta_e, \alpha_n $	0	$\frac{1}{2}hA_0$	$(-\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{4}hA_0 - \frac{1}{2}g_N\beta_N H)$	0
$\langle \beta_e, \beta_n $	0	0	0	$(-\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{4}hA_0 + \frac{1}{2}g_N\beta_N H)$

. (B-5)

В-3. Точное решение векового уравнения

Чтобы получить значения энергии всех четырех состояний, матрицу энергии (В-5) следует привести к диагональному виду. Диагонализация осуществляется путем вычитания некоторого варьируемого параметра (назовем его W) из каждого диагонального элемента и приравнивания полученного определителя (векового определителя) нулю. Четыре корня этого уравнения четвертой степени относительно параметра W и будут значениями энергии состояний. Легко видеть, что два из этих значений равны

$$W_{\alpha_e \alpha_n} = \frac{1}{2} g \beta H + \frac{1}{4} h A_0 - \frac{1}{2} g_N \beta_N H, \quad (\text{В-6a})$$

$$W_{\beta_e \beta_n} = -\frac{1}{2} g \beta H + \frac{1}{4} h A_0 + \frac{1}{2} g_N \beta_N H. \quad (\text{В-6б})$$

Два других значения можно получить из оставшегося определителя 2×2 :

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} g \beta H - \frac{1}{4} h A_0 + \frac{1}{2} g_N \beta_N H - W & \frac{1}{2} h A_0 \\ \frac{1}{2} h A_0 & -\frac{1}{2} g \beta H - \frac{1}{4} h A_0 - \frac{1}{2} g_N \beta_N H - W \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{В-7})$$

При этом получится:

$$W_{(\alpha_e \beta_n)} = \frac{1}{2} [(g \beta + g_N \beta_N)^2 H^2 + h^2 A_0^2]^{1/2} - \frac{1}{4} h A_0 \quad (\text{В-8a})$$

и

$$W_{(\beta_e \alpha_n)} = -\frac{1}{2} [(g \beta + g_N \beta_N)^2 H^2 + h^2 A_0^2]^{1/2} - \frac{1}{4} h A_0. \quad (\text{В-8б})$$

Скобки при индексах $\alpha_e \beta_n$ и $\beta_e \alpha_n$ введены для того, чтобы подчеркнуть, что соответствующие состояния — это *смешанные* состояния $\alpha_e \beta_n$ и $\beta_e \alpha_n$. Собственные значения $W_{(\alpha_e \beta_n)}$ и $W_{(\beta_e \alpha_n)}$ обозначены такими нижними индексами потому, что состояния $\alpha_e \beta_n$ и $\beta_e \alpha_n$ представляют собой точные собственные функции в предельном случае магнитного поля очень высокой напряженности.

Уравнения (В-6) и (В-8) называются уравнениями Брейта—Раби [454—455]. На рис. В-1 показана зависимость энергий Брейта—Раби от напряженности магнитного поля. В разд. В-8 рассматриваются некоторые особенности этой диаграммы при малых напряженностях магнитного поля.

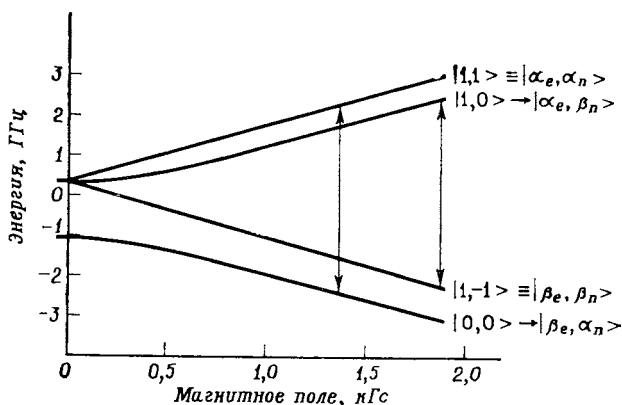


Рис. В-1. Энергетические уровни атома водорода в слабых и средних магнитных полях (диаграмма Брейта—Раби).

Показаны разрешенные переходы в средних магнитных полях.

В-4. Правила отбора для дипольных переходов в атоме водорода в сильных магнитных полях

Взаимодействие электромагнитного излучения с атомом водорода может приводить к переходам между некоторыми уровнями энергии. Вероятность перехода между состояниями $|M'_S, M'_I\rangle$ и $|M_S, M_I\rangle$ пропорциональна [456]

$$|\langle M'_S, M'_I | \hat{\mathcal{H}}' | M_S, M_I \rangle|^2$$

при выполнении резонансного условия $h\nu = W_{M'_S M'_I} - W_{M_S M_I}$.

Здесь ν — частота электромагнитного излучения, $\hat{\mathcal{H}}'$ — оператор возмущения, отражающий влияние приложенного электрода магнитного поля. Для магнитных дипольных переходов

$$\hat{\mathcal{H}}' = -\hat{\mu} \cdot \mathbf{H}_1, \quad (\text{В-9})$$

где $\hat{\mu}$ — оператор магнитного диполя для системы, H_1 — амплитуда осциллирующего магнитного поля. Это соотношение аналогично уравнению (1-1).

Для переходов в электронном парамагнитном резонансе

$$\hat{\mathcal{H}}' = g\beta \mathbf{H}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}. \quad (\text{В-10})$$

При $\mathbf{H}_1$, параллельном z , т. е. направлению приложенного постоянного магнитного поля $\mathbf{H}$, уравнение (В-10) переходит в

$$\hat{\mathcal{H}}' = g\beta H_1 \cdot \hat{S}_z. \quad (\text{В-11})$$

Матричный элемент $\hat{\mathcal{H}}'$ имеет общий вид

$$\begin{aligned}\langle M'_S, M'_I | \hat{\mathcal{H}}' | M_S, M_I \rangle &= g\beta H_1 \langle M'_S, M'_I | \hat{S}_z | M_S, M_I \rangle = \\ &= g\beta H_1 \langle M'_S | \hat{S}_z | M_S \rangle \langle M'_I | M_I \rangle = \\ &= g\beta H_1 M_S \langle M'_S | M_S \rangle \langle M'_I | M_I \rangle. \quad (\text{B-12})\end{aligned}$$

В силу ортогональности волновых функций этот матричный элемент будет отличаться от нуля только при $M'_S = M_S$ и $M'_I = M_I$. Таким образом, можно записать следующие правила отбора:

$$\Delta M_S = 0, \quad \Delta M_I = 0, \quad \mathbf{H}_1 \parallel z. \quad (\text{B-13})$$

При таких условиях никакого поглощения ожидать не приходится, потому что все переходы запрещены.

При $\mathbf{H}_1 \parallel x$

$$\hat{\mathcal{H}}' = g\beta H_1 \hat{S}_x. \quad (\text{B-14})$$

Общий вид матричного элемента $\hat{\mathcal{H}}'$ таков:

$$\begin{aligned}\langle M'_S, M'_I | \hat{\mathcal{H}}' | M_S, M_I \rangle &= g\beta H_1 \langle M'_S, M'_I | \hat{S}_x | M_S, M_I \rangle = \\ &= g\beta H_1 \langle M'_S | \hat{S}_x | M_S \rangle \langle M'_I | M_I \rangle. \quad (\text{B-15})\end{aligned}$$

Из уравнений (B-53) и (B-54) заключаем, что матричный элемент $\hat{S}_x$ отличается от нуля только при $M'_S = M_S = \pm 1$. Следовательно, правила отбора следующие:

$$\Delta M_S = \pm 1, \quad \Delta M_I = 0, \quad \mathbf{H}_1 \parallel x. \quad (\text{B-16})$$

Аналогичный результат получается при $\mathbf{H}_1 \parallel y$.

Эти правила отбора действуют только в том случае, когда функции $|M_S, M_I\rangle$ являются собственными функциями спин-гамильтониана (B-3), т. е. когда членом

$$\frac{\hbar A_0}{2} (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+)$$

можно пренебречь. Это приближение допустимо при $g\beta H \gg \hbar A_0$. Случай очень низких магнитных полей будет рассмотрен в разд. В-8.

Желательно установить метод оценки относительной интенсивности возможных переходов между энергетическими уровнями. Уравнение (B-15) показывает, что для осуществления пе-

перехода $\mathbf{H}_1$ должно быть перпендикулярно оси z . Вероятность перехода пропорциональна квадрату матричного элемента $\hat{\mathcal{H}}'$ между начальным и конечным состояниями. Следовательно, относительные интенсивности различных переходов можно получить, сравнивая квадраты соответствующих матричных элементов $\hat{S}_x$. Таким образом, интенсивности будут пропорциональны

$$|\langle M'_S, M'_I | \hat{S}_x | M_S, M_I \rangle|^2.$$

Поскольку $\hat{S}_x = \frac{1}{2} [\hat{S}_+ + \hat{S}_-]$, матричные элементы $\hat{S}_+$ и $\hat{S}_-$ также можно использовать для этой цели. В любом конкретном примере только один из этих матричных элементов будет соответствовать переходу. При $\Delta M_S = +1$ интенсивность перехода пропорциональна

$$|\langle (M_S + 1), M_I | \hat{S}_+ | M_S, M_I \rangle|^2.$$

При $\Delta M_S = -1$ интенсивность пропорциональна

$$|\langle (M_S - 1), M_I | \hat{S}_- | M_S, M_I \rangle|^2.$$

В-5. Частоты переходов в постоянном магнитном поле при варьировании частоты микроволнового излучения

Если H постоянно, то фиксировано и расстояние между уровнями энергии. При сканировании частоты излучения резонанс будет наблюдаться при условии $\Delta W = h\nu$. В силу правил отбора $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$ этому условию будут удовлетворять две частоты [уравнения (В-6) и (В-8)]:

$$\begin{aligned} \nu_k = \frac{W_{\alpha_e \alpha_n} - W_{(\beta_e \alpha_n)}}{h} = \frac{1}{2} (g\beta - g_N \beta_N) h^{-1} H + \frac{1}{2} A_0 + \\ + \frac{1}{2} [(g\beta + g_N \beta_N)^2 h^{-2} H^2 + A_0^2]^{1/2}, \end{aligned} \quad (\text{В-17a})$$

$$\begin{aligned} \nu_m = \frac{W_{(\alpha_e \beta_n)} - W_{\beta_e \beta_n}}{h} = \frac{1}{2} (g\beta - g_N \beta_N) h^{-1} H - \frac{1}{2} A_0 + \\ + \frac{1}{2} [(g\beta + g_N \beta_N)^2 h^{-2} H^2 + A_0^2]^{1/2}. \end{aligned} \quad (\text{В-17б})$$

Разность частот $(\nu_k - \nu_m)$ точно равна A_0 — константе сверхтонкого взаимодействия.

В-6. Резонансные магнитные поля при постоянной частоте микроволнового излучения

Более распространены экспериментальные методы, в которых частота излучения поддерживается постоянной, а сканируется магнитное поле. Этот случай несколько сложнее, чем предыдущий, так как для каждого из переходов будет свое значение магнитного поля. Пусть H_k — резонансное поле для перехода $|\beta_e, \alpha_n\rangle \rightarrow |\alpha_e, \alpha_n|$, а H_m — резонансное поле для перехода $|\beta_e, \beta_n\rangle \rightarrow |\alpha_e, \beta_n|$. Если $A_0^2 \ll (g\beta + g_N\beta_N)^2 h^{-2} H^2$, то можно разложить член, находящийся под квадратным корнем, в биномиальный ряд*:

$$\begin{aligned} [(g\beta + g_N\beta_N)^2 h^{-2} H^2 + A_0^2]^{1/2} = & h^{-1} (g\beta + g_N\beta_N) H + \\ & + \frac{1}{2} \frac{A_0^2 h}{(g\beta + g_N\beta_N) H} - \\ & - \frac{1}{8} \frac{A_0^4 h^3}{(g\beta + g_N\beta_N)^3 H^3} + \dots \end{aligned} \quad (\text{В-18})$$

Из этого ряда будут учитываться только первые два члена. При $\nu_k = \nu_m = \nu_0$ (частота микроволнового излучения фиксирована) уравнения (В-17) можно преобразовать подстановкой уравнения (В-18) и умножением на H_k и H_m соответственно к виду

$$h^{-1} g\beta H_k^2 - \left(\nu_0 - \frac{1}{2} A_0 \right) H_k + \frac{1}{4} \frac{A_0^2 h}{g\beta} = 0 \quad (\text{В-19a})$$

и

$$h^{-1} g\beta H_m^2 - \left(\nu_0 + \frac{1}{2} A_0 \right) H_m + \frac{1}{4} \frac{A_0^2 h}{g\beta} = 0. \quad (\text{В-19б})$$

Поскольку $g_N\beta_N \sim 10^{-3} g\beta$, членом $g_N\beta_N$ можно пренебречь по сравнению с членом $g\beta$ в уравнении (В-19). Решение уравнений (В-19a) и (В-19б) дает

$$H_k = \frac{h}{4g\beta} \left(2\nu_0 - A_0 + \sqrt{4\nu_0^2 - 4A_0\nu_0 - 3A_0^2} \right) \quad (\text{В-20a})$$

и

$$H_m = \frac{h}{4g\beta} \left(2\nu_0 + A_0 + \sqrt{4\nu_0^2 + 4A_0\nu_0 - 3A_0^2} \right). \quad (\text{В-20б})$$

Ясно, что $a = H_m - H_k \neq hA_0/g\beta$; a называется *константой сверхтонкого расщепления* (т. е. расстояние в гауссах между экспериментально наблюдаемыми линиями в спектре ЭПР) в отли-

* $(a+b)^{1/2} = a^{1/2} + \frac{1}{2} a^{-1/2} b - \frac{1}{8} a^{-3/2} b^2 + \dots$

чие от A_0 — константы сверхтонкого взаимодействия (в мегагерцах).

Для атома водорода $A_0 = 1420, 40573$ МГц и $g = 2,002256$ [457, 458]. Подстановка $\nu_0 = 9500$ МГц в уравнения (В-20) дает

$$H_k = 3115,93 \text{ Гс} \quad \text{и} \quad H_m = 3625,67 \text{ Гс}.$$

Следовательно, $a = H_m - H_k = 509,74$ Гс. Поскольку $hA_0/g\beta = 506,86$ Гс, видно, что a отличается от $hA_0/g\beta$ на 2,88 Гс. Эта разница невелика, но заметна. Интересно отметить, что среднее значение поля $(H_m + H_k)/2 = 3370,80$ Гс на 19,18 Гс ниже, чем поле $H_I = h\nu_0/g\beta$ (рис. 3-5, б). Таким образом, при определении g -фактора по среднему значению резонансного поля получилась бы большая ошибка. Для π -электронных свободных радикалов этот эффект гораздо меньше.

В-7. Расчет энергетических уровней атома водорода с помощью теории возмущений

Гамильтониан (В-3) можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}', \quad (\text{В-21})$$

где

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = g\beta H \hat{S}_z + hA_0 \hat{S}_z \hat{I}_z - g_N \beta_N H \hat{I}_z \quad (\text{В-22})$$

и

$$\hat{\mathcal{H}}' = -\frac{hA_0}{2} (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+). \quad (\text{В-23})$$

Если $\hat{\mathcal{H}}' \ll \hat{\mathcal{H}}_0$, то в качестве базисных можно использовать собственные функции $\hat{\mathcal{H}}_0$ для последующего определения поправок к энергии, связанных с влиянием $\hat{\mathcal{H}}'$.

Энергии нулевого порядка $W^{(0)}$ представляют собой точно матричные элементы $\hat{\mathcal{H}}_0$ (разд. А-7), а именно

$$W_{\alpha_e \alpha_n}^{(0)} = \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{4} hA_0 - \frac{1}{2} g_N \beta_N H, \quad (\text{В-24a})$$

$$W_{\alpha_e \beta_n}^{(0)} = \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{4} hA_0 + \frac{1}{2} g_N \beta_N H, \quad (\text{В-24б})$$

$$W_{\beta_e \beta_n}^{(0)} = -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{4} hA_0 + \frac{1}{2} g_N \beta_N H, \quad (\text{В-24в})$$

$$W_{\beta_e \alpha_n}^{(0)} = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{4} hA_0 - \frac{1}{2} g_N \beta_N H. \quad (\text{В-24г})$$

Отметим, что эти энергии являются диагональными элементами $\hat{\mathcal{H}}_0$ в матрице энергии (В-5). На рис. В-2 указано влияние каждого из членов в уравнениях (В-24) на уровни энергии. Добавление ядерного зеемановского взаимодействия в атоме водорода не влияет на энергию переходов нулевого порядка.

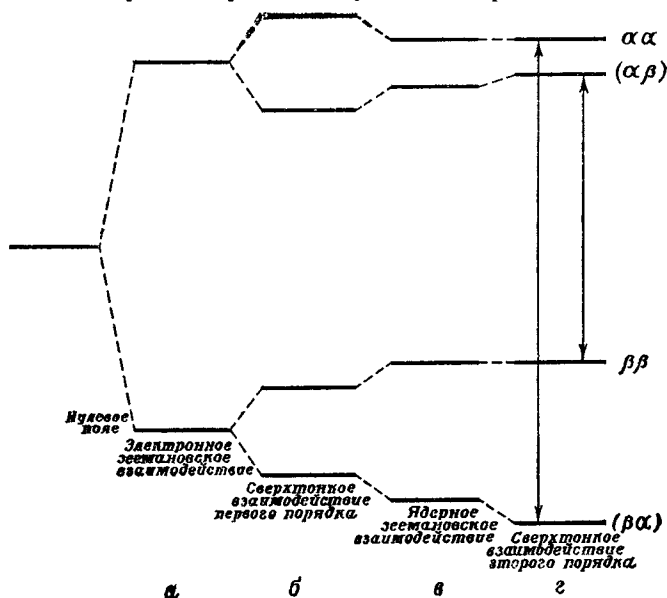


Рис. В-2. Уровни энергии и разрешенные переходы в атоме водорода (при постоянном магнитном поле), показывающие влияние отдельных членов гамильтониана [уравнение (В-3)].

а — электронное зеемановское взаимодействие ($g\beta H \hat{S}_z$); *б* — сверхтонкое взаимодействие первого порядка с протоном ($hA_0 \hat{S}_z \hat{I}_z$); *в* — ядерное зеемановское взаимодействие ($-g_N \beta_N H \hat{I}_z$); *г* — сверхтонкое взаимодействие второго порядка [$1/2 (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+)$].

Независимо от вида $\hat{\mathcal{H}}'$ для энергии, определяемой возмущением, можно использовать общие выражения (А-88), (А-97) и (А-100):

$$W = W^{(0)} + \langle i | \hat{\mathcal{H}}' | i \rangle + \sum_n' \frac{\langle i | \hat{\mathcal{H}}' | n \rangle \langle n | \hat{\mathcal{H}}' | i \rangle}{W_i^{(0)} - W_n^{(0)}} + \dots \quad (\text{В-25})$$

Второй член в уравнении (В-25) представляет собой поправку первого порядка к энергии $W^{(1)}$. Он определяется диагональным матричным элементом $\hat{\mathcal{H}}'$, взятым по волновым функциям нулевого порядка. Однако, поскольку $\hat{\mathcal{H}}'$ включает только операторы повышения и понижения, все диагональные элементы

$\hat{\mathcal{H}}'$ будут равны нулю. Таким образом, энергии состояний, рассчитанные ранее с помощью $\hat{\mathcal{H}}_0$, остаются верными и в первом приближении. Следовательно, нужно использовать третий член уравнения (В-25) для получения поправки второго порядка к энергии $W^{(2)}$. Штрих при знаке $\sum$ означает, что суммирование производится по всем состояниям нулевого порядка $|n\rangle$, кроме состояния $|i\rangle$; $W_i^{(0)}$ и $W_n^{(0)}$ — энергии состояний $|i\rangle$ и $|n\rangle$ в нулевом приближении.

Выражая состояния в уравнении (В-25) через значения M_S и M_I , получим поправку второго порядка к энергии:

$$W_{M_S M_I}^{(2)} = \sum_{M'_S M'_I} \frac{\langle M_S, M_I | \hat{\mathcal{H}}' | M'_S, M'_I \rangle \langle M'_S, M'_I | \hat{\mathcal{H}}' | M_S, M_I \rangle}{W_{M_S M_I}^{(0)} - M_{M_S M_I}^{(0)}}. \quad (\text{В-26})$$

Как и при точном рассмотрении (разд. В-3), ненулевыми недиагональными элементами $\hat{\mathcal{H}}'$ являются только

$$\langle \beta_e, \alpha_n | \hat{S}_- \hat{I}_+ | \alpha_e, \beta_n \rangle = 1$$

и

$$\langle \alpha_e, \beta_n | \hat{S}_+ \hat{I}_- | \beta_e, \alpha_n \rangle = 1.$$

Поэтому изменяются лишь энергии состояний $|\alpha_e, \beta_n\rangle$ и $|\beta_e, \alpha_n\rangle$. Поправки к энергии во втором приближении теории возмущений для этих состояний равны

$$W_{\alpha_e \beta_n}^{(2)} = -\frac{\hbar^2 A_0^2}{4} \frac{1}{g\beta H} \quad \text{и} \quad W_{\beta_e \alpha_n}^{(2)} = -\frac{\hbar^2 A_0^2}{4} \frac{1}{g\beta H}. \quad (\text{В-27})$$

Энергии во втором приближении показаны на рис. В-2. Частоты переходов в постоянном магнитном поле равны

$$\nu_k = \hbar^{-1} g\beta H + \frac{1}{2} A_0 + \frac{\hbar A_0^2}{4g\beta H} \quad (\text{В-28a})$$

и

$$\nu_m = \hbar^{-1} g\beta H - \frac{1}{2} A_0 + \frac{\hbar A_0^2}{4g\beta H}. \quad (\text{В-28б})$$

Мы пренебрегли членом $g_N \beta_N H$ по сравнению с членом $g\beta H$. Как и прежде, $\nu_k - \nu_m = A_0$. Если ν поддерживать постоянной при ν_0 и сканировать поле, то при решении уравнений (В-28) относительно H_k и H_m получаются выражения, в точности совпадающие с уравнениями (В-20).

В-8. Волновые функции и разрешенные переходы для атома водорода в слабых магнитных полях

Появление недиагональных элементов в матрице энергии (В-5) означает, что базисные спиновые функции не являются собственными функциями гамильтониана (В-3). Желательно было бы найти набор таких спиновых функций, которые были бы собственными функциями $\hat{\mathcal{H}}$. Прежде всего отметим, что $|\alpha_e, \alpha_n\rangle$ и $|\beta_e, \beta_n\rangle$ уже являются собственными функциями $\mathcal{H}$. Таким образом, надо привести к диагональному виду только матрицу 2×2 .

Четыре собственные функции $\mathcal{H}$ можно выразить в сопряженном представлении $|F, M_F\rangle$ (разд. Б-7), где

$$F = |S+I|, |S+I-1|, \dots, |S-I|. \quad (\text{В-29})$$

Для атома водорода $F=0,1$. Если $F=1$, то $M_F=0, \pm 1$; если $F=0$, то $M_F=0$. Тогда собственные функции $|\alpha_e, \alpha_n\rangle$ и $|\beta_e, \beta_n\rangle$ переходят в функции $|1, 1\rangle$ и $|1, -1\rangle$ соответственно.

Оставшиеся две собственные функции $|1, 0\rangle$ и $|0, 0\rangle$ получаются путем диагонализации матрицы 2×2 в уравнении (В-5). Эту операцию лучше всего произвести путем поворота системы координат, как описано в разд. А-5д. Обе собственные функции выражаются как линейные комбинации вида

$$|1, 0\rangle = \cos \omega |\alpha_e, \beta_n\rangle + \sin \omega |\beta_e, \alpha_n\rangle, \quad (\text{В-30})$$

$$|0, 0\rangle = -\sin \omega |\alpha_e, \beta_n\rangle + \cos \omega |\beta_e, \alpha_n\rangle. \quad (\text{В-31})$$

Согласно уравнениям (А-72), получим

$$\cos^2 \omega = \frac{1}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{2h^2 A_0^2}{g^2 \beta^2 H^2} \right)^{-1/2} \right], \quad (\text{В-32a})$$

$$\sin^2 \omega = \frac{1}{2} \left[1 - \left(1 + \frac{2h^2 A_0^2}{g^2 \beta^2 H^2} \right)^{-1/2} \right]. \quad (\text{В-32б})$$

Если теперь $H \rightarrow \infty$, то $|1, 0\rangle \rightarrow |\alpha_e, \beta_n\rangle$ и $|0, 0\rangle \rightarrow |\beta_e, \alpha_n\rangle$. Однако при $H=0$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha_e, \beta_n\rangle + |\beta_e, \alpha_n\rangle], \quad (\text{В-33})$$

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha_e, \beta_n\rangle - |\beta_e, \alpha_n\rangle]. \quad (\text{В-34})$$

Из-за смешивания состояний в слабых магнитных полях возможны четыре перехода. Их относительные интенсивности можно

оценить исходя из матричных элементов $\hat{S}_x$. Например, матричный элемент $\hat{S}_x$ для перехода $|1, -1\rangle \rightarrow |1, 0\rangle$ равен

$$\cos \omega \langle \beta_e, \beta_n | \hat{S}_x | \alpha_e, \beta_n \rangle = \cos \omega. \quad (\text{B-35})$$

Ниже даны рассчитанные таким путем относительные интенсивности всех четырех переходов:

$$\begin{aligned} |0, 0\rangle &\rightarrow |1, -1\rangle \quad (\text{интенсивность} \sim \sin^2 \omega), \\ |0, 0\rangle &\rightarrow |1, 1\rangle \quad (\text{интенсивность} \sim \cos^2 \omega), \\ |1, -1\rangle &\rightarrow |1, 0\rangle \quad (\text{интенсивность} \sim \cos^2 \omega), \\ |1, 0\rangle &\rightarrow |1, 1\rangle \quad (\text{интенсивность} \sim \sin^2 \omega). \end{aligned} \quad (\text{B-36})$$

Из уравнения (B-36) видно, что резонанс может наблюдаться и при нулевом магнитном поле. Такие измерения были проведены с исключительно высокой точностью в пучках атомов водорода [459]. Имеются также сообщения о наблюдении резонансных сигналов в нулевом поле для ионов Cr^{3+} в MgO [460].

В-9. Уровни энергии для радикала типа $\cdot\text{RH}_2$

Если с электроном взаимодействуют несколько магнитных ядер, то, прежде чем пытаться определять энергии различных состояний, необходимо тщательно рассмотреть спинные волновые функции. Если ядра эквивалентны, то, как правило, удобнее пользоваться «сопряженным» представлением для спинных состояний ядер (разд. Б-7). Ядерные спины обоих протонов радикала $\cdot\text{RH}_2$ складываются как векторы и дают один набор волновых функций для полного ядерного спина $J=1$, а другой набор — для полного спина $J=0$. Новые ядерные спинные функции могут быть записаны в виде $|J, M_J\rangle$. Они связаны с волновыми функциями $|M_{I_1}, M_{I_2}\rangle$ соотношениями

$$|1, 1\rangle \equiv |1/2, 1/2\rangle \quad \left. \begin{aligned} |1, 0\rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [|1/2, -1/2\rangle + |-1/2, 1/2\rangle] \\ |1, -1\rangle &\equiv |-1/2, -1/2\rangle \end{aligned} \right\} J=1 \quad (\text{B-37a})$$

$$|1, 0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [|1/2, -1/2\rangle + |-1/2, 1/2\rangle] \quad J=1 \quad (\text{B-37б})$$

$$|1, -1\rangle \equiv |-1/2, -1/2\rangle \quad J=1 \quad (\text{B-37в})$$

и

$$|0, 0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [|1/2, -1/2\rangle - |-1/2, 1/2\rangle], J=0. \quad (\text{B-37г})$$

Поскольку постоянной движения является *квадрат* полного углового момента [он определяется выражением $J(J+1)$], смешанные состояния с различными значениями J не допускаются.

Следовательно, состояния $J=0$ и $J=1$ не связаны ненулевыми матричными элементами. С учетом электронного спина полные спиновые волновые функции обозначаются $|M_S, J, M_J\rangle$.

Спин-гамильтониан для фрагмента $\cdot\text{RH}_2$ снова можно разделить на две части таким образом, что окажется применимой теория возмущений:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = g\beta H \hat{S}_z + hA_0 \hat{S}_z \hat{J}_z \quad (\text{B-38a})$$

и

$$\hat{\mathcal{H}}' = -\frac{hA_0}{2} (\hat{S}_+ \hat{J}_- + \hat{S}_- \hat{J}_+). \quad (\text{B-38б})$$

Здесь опущены ядерные зеемановские члены, так как они не влияют на энергии переходов. Эти выражения аналогичны уравнениям (B-22) и (B-23), в которых, однако, операторы отдельных ядерных спинов $\hat{I}$ заменяются оператором полного ядерного спина $\hat{J}$.

Энергии в нулевом приближении вновь определяются как диагональные матричные элементы $\hat{\mathcal{H}}_0$:

$$\begin{aligned} W_{1/2, 1, 1}^{(0)} &= \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} hA_0, & W_{-1/2, 1, -1}^{(0)} &= -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} hA_0, \\ W_{1/2, 1, 0}^{(0)} &= \frac{1}{2} g\beta H, & W_{-1/2, 0, 0}^{(0)} &= -\frac{1}{2} g\beta H, \\ W_{1/2, 0, 0}^{(0)} &= \frac{1}{2} g\beta H, & W_{-1/2, 1, 0}^{(0)} &= -\frac{1}{2} g\beta H, \\ W_{1/2, 1, -1}^{(0)} &= \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} hA_0, & W_{-1/2, 1, 1}^{(0)} &= -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} hA_0. \end{aligned} \quad (\text{B-39})$$

Поскольку правила отбора $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_J = 0$, спектр при постоянной частоте микроволнового излучения будет состоять из трех линий, наблюдаемых при резонансных значениях поля:

$$\begin{aligned} H_k &= \frac{h\nu_0}{g\beta} - \frac{hA_0}{g\beta}, \\ H_l &= \frac{h\nu_0}{g\beta}, \\ H_m &= \frac{h\nu_0}{g\beta} + \frac{hA_0}{g\beta}. \end{aligned} \quad (\text{B-40})$$

Линия при H_l в два раза интенсивнее линий при H_h или H_m , так как состояния, дающие вклад в линию при H_l , дважды вырождены (рис. 4-1, а).

Как и прежде [уравнение (В-27)], поправки к энергии во втором приближении теории возмущений включают только недиагональные матричные элементы. Из выражений (Б-51) и

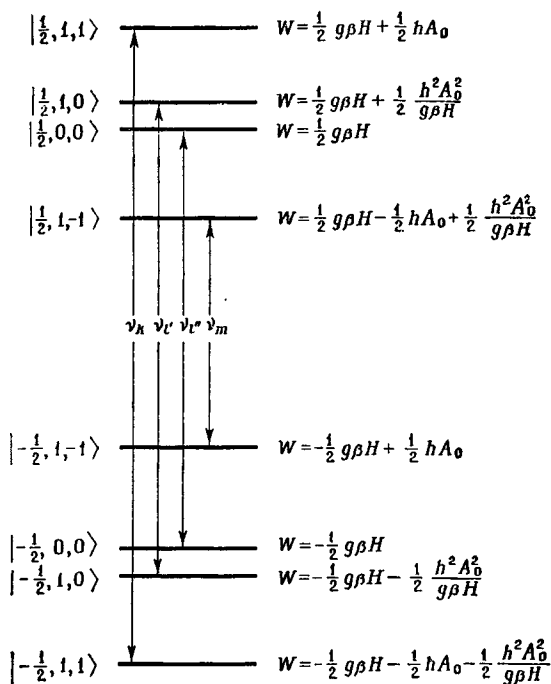


Рис. В-3. Энергетические уровни фрагмента $\cdot\text{RH}_2$ во втором приближении (в поправке второго порядка членом hA_0 можно пренебречь по сравнению с членом $g\beta H$).

(Б-52) не обращаются в нуль только четыре следующих элемента:

$$\begin{aligned} \langle +1/2, 1, -1 | \hat{S}_+ \hat{J}_- | -1/2, 1, 0 \rangle &= \sqrt{2}, \\ \langle +1/2, 1, 0 | \hat{S}_+ \hat{J}_- | -1/2, 1, 1 \rangle &= \sqrt{2}, \\ \langle -1/2, 1, 0 | \hat{S}_- \hat{J}_+ | 1/2, 1, -1 \rangle &= \sqrt{2} \end{aligned} \quad (\text{Б-41})$$

и

$$\langle -1/2, 1, 1 | \hat{S}_- \hat{J}_+ | 1/2, 1, 0 \rangle = \sqrt{2}.$$

На рис. В-3 показаны уровни энергии во втором приближении. Частоты переходов при *постоянном поле* равны

$$\nu_k = h^{-1} g\beta H + A_0 + \frac{1}{2} \frac{hA_0^2}{g\beta H}, \quad (\text{В-42a})$$

$$\nu'_l = h^{-1} g\beta H + \frac{hA_0^2}{g\beta H}, \quad (\text{В-42б})$$

$$\nu''_l = h^{-1} g\beta H, \quad (\text{В-42в})$$

$$\nu_m = h^{-1} g\beta H - A_0 + \frac{1}{2} \frac{hA_0^2}{g\beta H}. \quad (\text{В-42г})$$

Если hA_0 мало по сравнению с $g\beta H$, то последнюю величину можно приравнять к $h\nu_0$, а следовательно, резонансные значения поля при постоянной частоте ν_0 равны

$$H_k = \frac{h\nu_0}{g\beta} - \frac{hA_0}{g\beta} - \frac{1}{2} \frac{hA_0^2}{g\beta\nu_0}, \quad (\text{В-43a})$$

$$H'_l = \frac{h\nu_0}{g\beta} - \frac{hA_0^2}{g\beta\nu_0}, \quad (\text{В-43б})$$

$$H''_l = \frac{h\nu_0}{g\beta} \quad (\text{В-43в})$$

и

$$H_m = \frac{h\nu_0}{g\beta} + \frac{hA_0}{g\beta} - \frac{1}{2} \frac{hA_0^2}{g\beta\nu_0}. \quad (\text{В-43г})$$

Таким образом, спектр будет состоять из четырех линий, причем все линии, кроме одной, наблюдаемой при H''_l , сдвинуты от положений, следующих из нулевого приближения, в сторону слабого поля. Эти положения показаны на рис. 4-29, а.

Задачи

В-1. Рассмотрите спектр атома водорода (рис. 3-1). Используя выражения, полученные в этом приложении, рассчитайте точное значение константы сверхтонкого взаимодействия A_0 (в МГц) и g -фактора. Объясните различия в соответствующих значениях для каждого из трех атомов водорода.

В-2. Используйте методы, развитые для радикала $\cdot\text{RN}_2$, для расчета энергий состояний во втором приближении теории возмущений в случае радикала, содержащего три эквивалентных протона. Рассчитайте положение и относительные интенсивности всех разрешенных переходов для $A_0 = 100$ МГц, $g = 2,00232$ и частоты микроволнового излучения 9500 МГц.

В-3. По сдвигам энергетических уровней атома дейтерия (система с $I = 1$) в неоднородном электрическом поле можно видеть влияние квадрупольного момента ядра на уровни энергии. Эти уровни задаются уравнением (3-13). Опе-

ратор квадрупольного момента для случая аксиально-симметричного электрического поля имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{quad}} = Q' \left[\hat{I}_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right], \quad Q' = \frac{3eQ}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2},$$

где e — заряд ядра, Q — квадрупольный момент, $\partial^2 V / \partial Z^2$ — градиент электрического поля dV/dZ , в которое помещен квадруполь, и V — потенциальная энергия.

(а) Определите энергию каждого из шести уровней по уравнению (3-13).

(б) Определите сдвиг каждого из уровней под влиянием $\hat{\mathcal{H}}_{\text{quad}}$, выразив его через Q' .

(в) Укажите разрешенные переходы (и в этом случае правила отбора $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$).

(г) Можно ли по спектру ЭПР обнаружить квадрупольное взаимодействие? В этом случае сдвиги уровней следует учитывать при интерпретации спектров ДЭЯР (гл. 13).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ. УСТРОЙСТВО СПЕКТРОМЕТРОВ

В этом приложении рассмотрены некоторые технические приемы и методы, которые позволяют добиться оптимальных результатов при работе на спектрометрах ЭПР. Подробное изложение целого ряда экспериментальных аспектов измерений методом ЭПР читатель может найти в нескольких книгах и руководствах [461—463].

Г-1. Чувствительность

Очень часто для успешного выполнения экспериментов по ЭПР необходимо оптимизировать отношение сигнал/шум. Эта процедура требует понимания различных факторов, влияющих как на уровень шума, так и на величину сигнала. Наименьшее обнаруживаемое число парамагнитных центров $N_{\min}$ в резонаторе ЭПР (отношение сигнал/шум равно единице) дается выражением

$$N_{\min} = \frac{3V_C k T_s \Gamma}{2\pi g^2 \beta^2 S (S+1) H_r Q'_u} \left(\frac{F k T_d b}{P_0} \right)^{1/2}, \quad (\text{Г-1})$$

где V_C — объем резонатора (предполагается тип колебаний H_{102}); k — постоянная Больцмана; T_s — температура образца; Γ — полуширина линии поглощения (в гауссах); H_r — магнитное поле в центре линии поглощения; Q'_u — эффективная добротность ненагруженного резонатора (разд. Д-2д); T_d — температура детектора; b — ширина полосы (в с^{-1}) всей системы детектирования и усиления; P_0 — мощность СВЧ-поля (в эрг/с), подаваемого в резонатор; F — фактор шума (>1), создаваемого любыми другими источниками, кроме шума детектора (в идеальном спектрометре $F=1$).

При выводе [461, 464] уравнения (Г-1) предполагается, что линия поглощения имеет лоренцеву форму, выполняется закон Кюри и нет насыщения мощностью СВЧ-поля. Все величины выражены в системе СГС.

Оценить $N_{\min}$ можно, если принять следующие типичные значения указанных выше параметров:

$$Q_u' = 5000, \quad T_s = T_d = 300\text{ К}, \quad H_r = 3400 \text{ Гс}, \quad \Gamma = 1 \text{ Гс}, \\ g = 2,00, \quad S = 1/2, \quad V_c = 11 \text{ см}^3 \quad (\text{для резонатора с рабочей} \\ \text{модой } H_{102} \text{ в 3-см диапазоне)}, \quad F = 100, \quad b = 1 \text{ с}^{-1}, \\ P_0 = 10^6 \text{ эрг/с} = 100 \text{ мВт}.$$

Тогда $N_{\min} \approx 10^{11}$. Таким образом минимально обнаруживаемая концентрация парамагнитных центров в образцах обычного размера составляет около 10^{-9} М. Именно такие данные, как правило, приводятся в техническом описании спектрометров ЭПР. Однако без указания условий эксперимента приводимая в описании величина $N_{\min}$ может ввести в заблуждение. В частности, многие образцы так легко насыщаются, что невозможно работать при мощности СВЧ-поля выше 1 мВт. Следовательно, $N_{\min}$ в действительности будет примерно в 10 раз больше.

Если спектр ЭПР имеет сверхтонкую структуру, то интенсивность данной линии составляет лишь некоторую часть от общей интенсивности спектра. Таким образом, сверхтонкое расщепление увеличивает $N_{\min}$ пропорционально

$$\mathcal{R} = \frac{\sum_j D_j}{D_k}, \quad (\Gamma-2)$$

где D_k — кратность вырождения для наиболее интенсивной линии, $\sum_j D_j$ — сумма кратностей вырождения для всех линий спектра*. Для анион-радикала *n*-бензосемихинона (рис. 4-6) $\mathcal{R} = 2,67$, для анион-радикала нафталина (рис. 4-16) $\mathcal{R} = 7,11$.

Г-2. Факторы, влияющие на чувствительность и разрешающую способность спектрометров

До сих пор мы рассматривали главным образом чувствительность. Однако многие спектры содержат столько линий сверхтонкой структуры, что существенной характеристикой, которую тоже надо оптимизировать, становится разрешающая способность. Улучшение разрешающей способности часто приводит к ухудшению чувствительности. Приходится жертвовать до некоторой степени чувствительностью, чтобы получить выигрыш в разрешающей способности. В этом разделе будут рассмотрены шесть факторов, влияющих на чувствительность и разрешающую способность.

* При этом предполагается, что все линии СТС имеют одинаковую ширину и форму.— *Прим. ред.*

Г-2а. Амплитуда модуляции. В гл. 2 было отмечено, что для повышения чувствительности в спектрометрах используется метод низкоамплитудной модуляции (амплитуда модуляции меньше ширины линии). Однако в этом случае при слишком большой амплитуде или частоте модуляции линии спектра могут искажаться.

Амплитуда модуляции H_m^* должна быть мала по сравнению с шириной линии первой производной поглощения $\Delta H_{\text{макс}}$

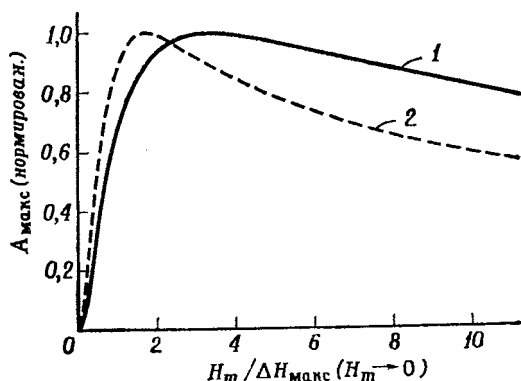


Рис. Г-1. Нормированная амплитуда между точками максимального наклона ($A_{\text{макс}}$) для первой производной лоренцевой (1) и гауссовой (2) линий в зависимости от амплитуды модуляции H_m .

$\Delta H_{\text{макс}} (H_m \rightarrow 0)$ — амплитуда производной при H_m , стремящейся к нулю.

(между точками максимального наклона). Та часть линии поглощения, которая сканируется за время одного полупериода колебания модулирующего поля, должна быть примерно линейной для получения отклика, представляющего собой первую производную поглощения (рис. 2-8). Если H_m приближается к $\Delta H_{\text{макс}}$ или превосходит ее, то амплитуда первой производной поглощения сначала линейно растет одновременно с H_m , достигает максимума, а затем медленно уменьшается (рис. Г-1). Однако еще задолго до достижения максимума амплитуды ширина линии $\Delta H_{\text{макс}}$ существенно увеличивается (рис. Г-2). Анализ этого явления был проведен как для гауссовой, так и для лоренцевой линий [465, 466]. Результаты приведены в табл. Г-1 и на рис. Г-1 и Г-2. Очевидно, что максимум амплитуды производной поглощения $A_{\text{макс}}$ достигается при $H_m \approx 3,5 \Delta H_{\text{макс}}$ для лоренце-

* Амплитуда модуляции H_m на частоте ω_m определяется соотношением

$$H = H_0 + \frac{1}{2} H_m \sin \omega_m t.$$

вой и при $H_m \cong 1,8 \Delta H_{\text{макс}}$ для гауссовой линии. При этом линии уже значительно уширены (лоренцева — в 3, гауссова — в 1,6 раза).

Оптимальное значение H_m зависит от того, какой долей чувствительности можно пожертвовать для получения надежных данных о форме линии и наоборот. Если важно получить высокое разрешение и правильную форму линии, то амплитуда модуляции должна удовлетворять условию $H_m \leq 0,2 \Delta H_{\text{макс}}$. Однако

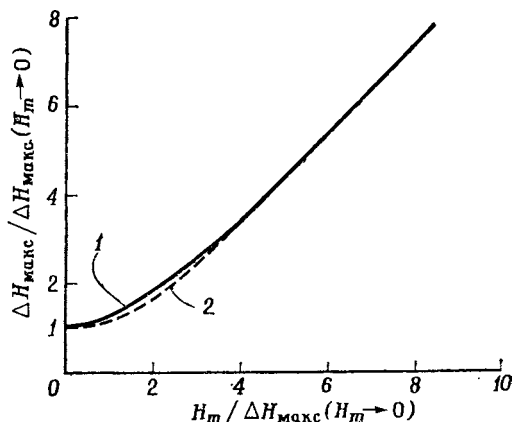


Рис. Г-2. Зависимость ширины линии первой производной (1 — лоренцева линия; 2 — гауссова линия) от относительной амплитуды модуляции $H_m / \Delta H_{\text{макс}} (H_m \rightarrow 0)$.

если нас прежде всего интересует чувствительность и можно примириться с некоторым искажением линии, то следует увеличить H_m до достижения максимальной амплитуды производной поглощения. Разумный компромисс между чувствительностью и разрешающей способностью состоит в уменьшении H_m в 4—5 раз по сравнению с тем его значением, которое обеспечивает максимальную амплитуду линии. Так, при $\Delta H_{\text{макс}} < 0,1$ Гс искажение линии будет наблюдаться до тех пор, пока H_m не достигнет очень малых значений. На рис. Г-3 показано влияние увеличения H_m для узких линий. Если $H_m \gg \Delta H_{\text{макс}}$ (истинная ширина линии при очень низкой амплитуде модуляции), то H_m можно определить непосредственно из расстояния между максимумами (рис. Г-3).

Г-26. Частота модуляции. Линия искажается также в том случае, когда частота модуляции приближается к ширине линии, выраженной в герцах, т. е. при $\omega_m = (g\beta/h) \Delta H_{\text{макс}}$. Поскольку кристаллический детектор представляет собой нелинейное устройство, его отклик содержит сумму и разность частот

Таблица Г-1

Зависимость параметров лоренцевой и гауссовой линий первой производной поглощения от относительной амплитуды модуляции

Лоренцева линия			Гауссова линия		
$\frac{H_m}{\Delta H_{\text{макс}}}$	$\frac{\Delta H_{\text{макс}} (\text{набл.})}{\Delta H_{\text{макс}} (H_m \rightarrow 0)}$	$A_{\text{макс}} (\text{нормирован.})$	$\frac{H_m}{\Delta H_{\text{макс}}}$	$\frac{\Delta H_{\text{макс}} (\text{набл.})}{\Delta H_{\text{макс}} (H_m \rightarrow 0)}$	$A_{\text{макс}} (\text{нормирован.})$
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			

микроволнового излучения и модуляции. Это приводит к появлению боковых резонансных линий, удаленных на расстояние ω_m/γ_e и занимающих интервал порядка H_m Гс. При частоте модуляции 100 кГц $\omega_m/\gamma_e = 36$ мГц. На рис. Г-4 показано появление этих линий при увеличении амплитуды модуляции для линии шириной менее 20 мГц (F -центры в кристалле СаО, разд. 8-5в). Боковые линии отличаются по фазе от центральной линии на 180° . При подходящем выборе фазы на фазовом детекторе центральная линия может вообще исчезнуть (как на рис. Г-4, г). Как и следует ожидать, расстояние между боковыми линиями равно 36 мГц.

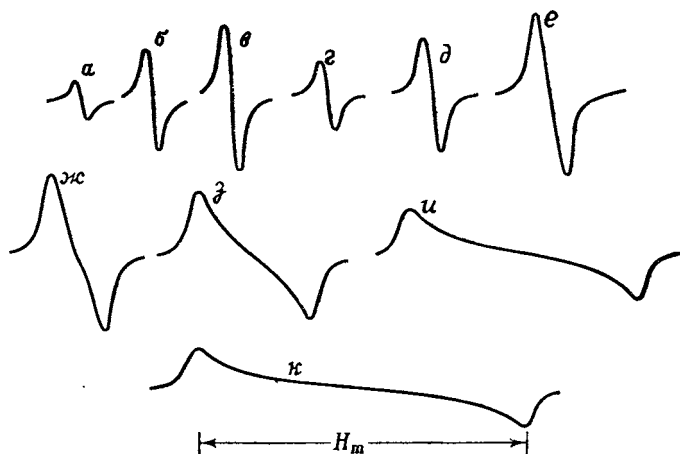


Рис. Г-3. Широкие линии ЯМР протонов в водных растворах $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ($\Delta H_{\text{макс}} = 0,19$ Гс) при различных амплитудах H_m [466].

Во всех случаях поле сканируется одинаково. Значения $H_m/\Delta H_{\text{макс}}$ ($H_m \rightarrow 0$) таковы: а — 0,150; б — 0,398; в — 0,552; г — 0,552; д — 1,052; е — 2,28; ж — 4,94; з — 10,14; и — 20,6; κ — 28,8. Усиление для линий а–е в два раза больше, чем для линий з–κ.

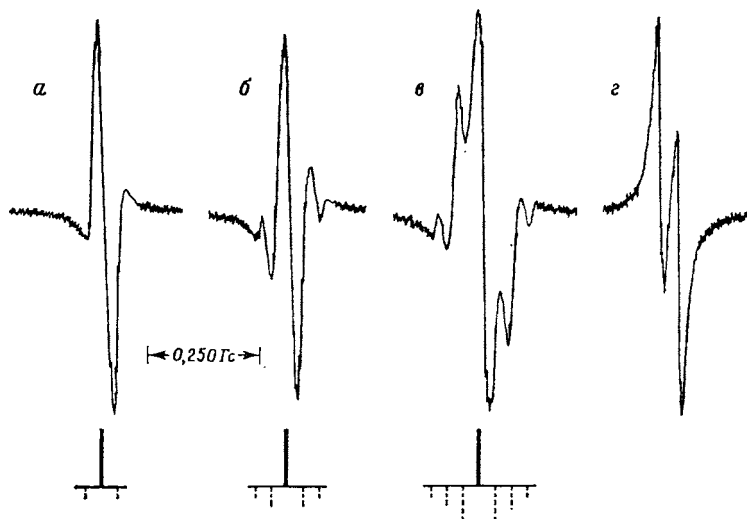


Рис. Г-4. Модуляционные боковые линии в спектре ЭПР F -центров в CaO , для которого ширина линии менее 20 мГс.

а — амплитуда модуляции 4 мГс; б — 20 мГс; в — 50 мГс; г — фаза подобрана так, что центральная линия не наблюдается. Обе линии — первые модуляционные линии, противоположные по фазе центральной линии. Пунктиром указаны их положения. Расстояние

между боковыми линиями соответствует $\frac{\omega_m}{\gamma_e}$ и при 100 кГц равно 36 мГс.

Г-2в. Уровень мощности СВЧ-поля. При уровнях мощности, превышающих 10^{-4} Вт, сигнал на выходе кристаллического детектора в спектрометрах с отражательным резонатором будет пропорционален $P_0^{1/2}$, т. е. корню квадратному из мощности, подаваемой на образец. При этом предполагается, что мощность СВЧ-поля достаточно мала, чтобы не наступало насыщение.

Однородно уширенные линии обычно бывают лоренцевой формы. Если учитывать влияние насыщения мощностью СВЧ-

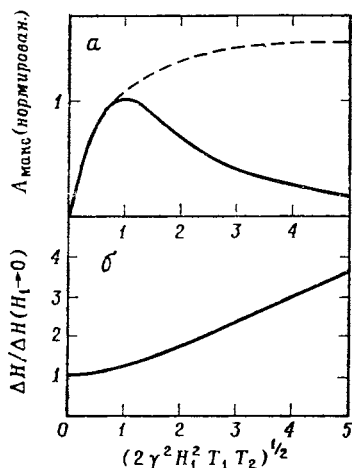


Рис. Г-5. а — Зависимость нормированной амплитуды первой производной от H_1^2 (пропорционального $P_0^{1/2}$) для однородно уширенной линии ЭПР. Пунктирная кривая относится к неоднородно уширенной линии ЭПР. б — Зависимость нормированной ширины линии (между точками максимального наклона) от H_1 для однородно уширенной линии.

поля H_1^* и если выразить полуширину линии Γ через T_2 , то функция формы линии поглощения и ее первой производной приобретает вид (табл. 2-1)

$$Y = \frac{1}{\pi} \frac{H_1 T_2}{1 + (H - H_r)^2 \gamma^2 T_2^2 + H_1^2 \gamma^2 T_1 T_2}, \quad (\text{Г-3})$$

$$Y' = -\frac{2}{\pi} \frac{H_1 T_2^3 \gamma^2 (H - H_r)}{[1 + (H - H_r)^2 \gamma^2 T_2^2 + H_1^2 \gamma^2 T_1 T_2]^2}. \quad (\text{Г-4})$$

Пока $H_1^2 \gamma^2 T_1 T_2 \ll 1$, этим членом, определяющим насыщение, можно пренебречь, и как Y , так и Y' будут пропорциональны H_1 (или $P_0^{1/2}$). Если же линия поглощения сильно насыщается ($H_1^2 \gamma^2 T_1 T_2 \gg 1$), то Y' уменьшается с ростом мощности СВЧ-поля (рис. Г-5, а). Путем расчета амплитуды производной по-

* H_1 определяется выражением $H(\omega) = 2H_1 \cos \omega t$, где ω равна частоте микроволнового излучения, умноженной на 2π . Уравнения (Г-3) и (Г-4) получены из уравнений Блоха. Особенно хорошо этот вопрос разобран в книге [467].

глощения $2Y'_{\text{макс}}$ и дифференцирования можно показать, что для P_0 , обеспечивающей максимальную амплитуду производной поглощения, время спин-решеточной релаксации задается соотношением

$$T_1 = \frac{1}{2H_1^2 T_2}. \quad (\Gamma-5)$$

Далее, вычислив ширину линии между точками максимального наклона, получим

$$(\Delta H_{\text{макс}})^2 = \frac{4}{3T_1^2 T_2^2} + \frac{4H_1^2 T_1}{3T_2}. \quad (\Gamma-6)$$

Уширение линии при насыщении можно объяснить на основе принципа неопределенности. При более высоких уровнях мощности СВЧ-поле вызывает переходы с большей скоростью и, следовательно, уменьшает время жизни спинового состояния. Это приводит к неопределенности в энергии и, таким образом, — к увеличению ширины линии.

Отметим, что для тех значений H_1 , при которых амплитуда производной поглощения максимальна (рис. Г-5, а), ширина линии всего в 1,2 раза больше, чем в отсутствие насыщения (рис. Г-5, б). Следовательно, при максимальной амплитуде производной насыщение СВЧ-мощностью значительно меньше уширяет линии, чем избыточная амплитуда модуляции. Практически бывает полезно сначала получить максимальную амплитуду производной. Если необходимо добиться наилучшего разрешения, то P_0 следует уменьшить примерно на 25% по сравнению с той мощностью, которая обеспечивала максимальную амплитуду.

Для неоднородно уширенных линий (обычно гауссовой формы) амплитуда производной теоретически монотонно увеличивается до некоторого предельного значения с ростом мощности. На рис. Г-5, а этот случай показан пунктирной кривой. Однако на практике даже для линий, которые считаются неоднородно уширенными, амплитуда производной проходит через максимум. Это означает, что имеется также и вклад от однородного уширения, связанного, возможно, с обменным взаимодействием между спинами парамагнитных центров и окружающей матрицы.

С помощью некоторых спектрометров можно получить также сигнал дисперсии* (т. е. действительной части магнитной вос-

* Явление дисперсии всегда сопровождает резонансное поглощение энергии СВЧ-поля — в действительности дисперсия сопутствует поглощению в любой области спектра. Дисперсия представляет действительную часть радиочастотной магнитной восприимчивости, тогда как поглощение является мерой

приимчивости в радиочастотном диапазоне), сопровождающей поглощение. Сигнал дисперсии не насыщается так легко, как сигнал поглощения. Следовательно, при работе с легко насыщаемыми сигналами желательно регистрировать сигнал дисперсии. Это особенно важно, когда работают при температуре жидкого гелия и T_1 может быть очень большим.

Г-2г. Концентрация парамагнитных центров. В гл. 9 было отмечено, что межмолекулярное обменное спин-спиновое взаимодействие дает вклад в $1/T_2$. При умеренной концентрации парамагнитных частиц этот вклад в ширину линии прямо пропорционален концентрации. Однако амплитуда первой производной обратно пропорциональна *квадрату* ширины линии (табл. 2-1). Следовательно, пока амплитуда модуляции поддерживается постоянной и ширина линии в основном определяется спиновым обменом, амплитуда производной действительно будет увеличиваться с уменьшением концентрации. Разумеется, может быть достигнут такой момент, когда дальнейшее уменьшение концентрации приведет к снижению амплитуды сигнала. Тогда становятся существенными другие механизмы уширения, не зависящие от концентрации. Для спектров ЭПР свободных радикалов в жидких растворах ширины линии около 50 мГс довольно обычны. Для работы с такими линиями приходится ограничиваться концентрациями, не превышающими 10^{-4} М во избежание обменного уширения.

Для свободных радикалов в растворе часто бывает удобно установить в пределах образца некоторый градиент концентрации. Тогда можно легко подобрать концентрацию в резонаторе, двигая трубку с образцом вверх или вниз вдоль оси резонатора.

Основным источником уширения в твердых телах является диполь-дипольное взаимодействие между соседними спинами электронов. Чтобы уменьшить этот вклад, приходится разбавлять парамагнитные центры, закладывая их в диамагнитные матрицы. Поскольку предельные ширины линий в твердых телах обычно ≥ 1 Гс, допустимы концентрации 10^{-2} — 10^{-3} М, если только парамагнитные центры не склонны к образованию пар или к агрегации.

Г-2д. Температура. Даже если ширина линии не зависит от температуры образца, то следует работать при возможно более

мнимой части восприимчивости. Дисперсия проявляется в сдвиге резонансной частоты резонатора. Когда магнитное поле приближается к области поглощения, смещение частоты резонатора сначала отрицательно, затем быстро возрастает, проходит через нуль в центре линии поглощения, достигает максимума, наконец асимптотически стремится к нулю. В большинстве типов спектрометров частота клистрона согласована с частотой резонатора. Любое устройство, регистрирующее сдвиг частоты, можно использовать для наблюдения сигнала дисперсии.

низкой температуре, так как амплитуда сигнала обратно пропорциональна абсолютной температуре (закон Кюри). Однако во многих случаях температура влияет также на ширину линии. Обычно для каждой системы имеется оптимальная температура, при которой ширина линии минимальна (рис. 9-20). Как правило, эта температура ниже комнатной. Следовательно, понижая температуру образца, можно улучшить вид спектра.

Если ширина линии определяется малым T_1 , как, например, для ионов переходных металлов, то сильное понижение температуры образца может кординально изменить вид спектра. Причина этого состоит в сильной зависимости T_1 от температуры (в некоторых случаях T_1 обратно пропорционально седьмой степени температуры или даже растет по экспоненте при снижении температуры). Для некоторых образцов нужны температуры жидкого гелия (4 К и ниже) для получения достаточно узких линий. В особенности это относится к ионам многих редкоземельных металлов и актиноидов.

Г-2е. Добротность резонатора. В гл. 2 добротность была определена соотношением

$$Q = \frac{2\pi \text{ (максимальная энергия СВЧ-поля в резонаторе)}}{\text{энергия, рассеиваемая в течение 1 периода}}. \quad (\Gamma-7)$$

Значение Q в условиях, когда все потери происходят в самом резонаторе (например, потери на активном сопротивлении стенок), называется *добротностью ненагруженного резонатора* Q_u . С помощью согласующего отверстия резонатор согласуется с волноводной системой. Поскольку при этом возникают дополнительные потери, добротность еще несколько снижается. Эта согласованная добротность измеряется отношением

$$\frac{1}{Q_r} = \frac{\text{потери энергии при согласовании за 1 период}}{2\pi \text{ (запасенная энергия)}}.$$

Отношение

$$\beta = Q_u / Q_r \quad (\Gamma-8)$$

называется коэффициентом согласования.

При оптимальном согласовании (т. е. когда в резонатор поступает максимальная мощность) $\beta = 1$. Полная или нагруженная добротность резонатора Q_L определяется соотношением

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_u}. \quad (\Gamma-9)$$

Следовательно, $Q_L = 1/2 Q_u$ при $\beta = 1$.

Если внутри резонатора находятся материалы, имеющие заметную мнимую часть диэлектрической проницаемости, то

могут возникать дополнительные потери. Для учета этих потерь используется диэлектрическая добротность Q_ϵ , определяемая как

$$Q_\epsilon = \frac{2\pi (\text{максимальная энергия СВЧ-поля в резонаторе})}{\text{диэлектрические потери энергии за 1 период}}. \quad (\text{Г-10})$$

Удобно ввести коэффициент Q'_u :

$$\frac{1}{Q'_u} = \frac{1}{Q_\epsilon} + \frac{1}{Q_u}. \quad (\text{Г-11})$$

При расчете чувствительности следует пользоваться коэффициентом Q'_u . Большая часть диэлектрических потерь обычно возникает внутри образца или трубки с образцом. Следовательно, важно так разместить образец в резонаторе, чтобы он попал в область минимального электрического поля. Для образцов с высокими диэлектрическими потерями (например, водных) размещение образца имеет решающее значение. Для них лучше всего пользоваться плоской кюветой из кварца высокой чистоты, которую следует точно ориентировать вдоль узловой плоскости поля Е. Показано, что оптимальная чувствительность достигается при $Q_u = Q_\epsilon$, т. е. при уменьшении Q_L до половины его значения в отсутствие диэлектрических потерь [461]. В случае водных образцов отсюда вытекает ограничение толщины кюветы: расстояние между кварцевыми пластинками не должно превышать 0,3 мм (в 3-см диапазоне). На более высоких частотах диэлектрические потери еще больше. Для органических растворителей с $\epsilon < 10$ пригодны цилиндрические ампулы с внутренним диаметром ≈ 3 мм.

Поскольку многие сорта стекла и кварца дают сильные сигналы ЭПР, они не пригодны для изготовления ампул. Плавленный кварц высокой чистоты позволяет решить эту проблему. Этот материал имеет еще и то преимущество, что у него низкие диэлектрические потери, поэтому из него можно делать дьюаровские подводящие трубки. Следует также отметить, что многие материалы, в том числе и плавленный кварц, при облучении ультрафиолетовыми, рентгеновскими и γ -лучами дают сигналы ЭПР вследствие образования в них различных дефектов.

Добротность цилиндрических резонаторов, работающих на моде H_{011} (рис. 2-4), обычно значительно выше, чем добротность прямоугольных резонаторов на H_{102} . Поэтому для образцов с низкими диэлектрическими потерями может быть выгоднее использовать цилиндрические резонаторы.

Г-2ж. Частота СВЧ-поля. В большинстве работ по ЭПР очень редко варьируют рабочую частоту спектрометра. Основная причина этого в том, что для большинства спектрометров частоту

можно изменять лишь в пределах $\pm 10\%$ от центра зоны клистрона. Однако во многих случаях определенные неудобства и затраты, которые требуются для более значительного изменения частоты (обычно для увеличения), могут привести к весьма существенному повышению чувствительности. Рассмотрим несколько таких случаев.

1. *Постоянные факторы: фактор заполнения, мощность СВЧ-поля и диэлектрические потери.* Если рабочая частота увеличивается, то размеры резонатора (при сохранении типа колебания) должны уменьшаться. При изменении размеров образца пропорционально размерам резонатора фактор заполнения остается постоянным. Если, кроме того, образец имеет низкие диэлектрические потери, то чувствительность будет расти пропорционально $\nu_0^{3/2}$, где ν_0 — рабочая частота. Если же диэлектрические потери велики, то фактор заполнения, как правило, уменьшается, и даже возможен отрицательный показатель степени. В этом случае увеличение частоты не дает особых преимуществ, тем более что в маленьком резонаторе труднее манипулировать с образцом. Незначительный выигрыш получится лишь тогда, когда образец легко насыщается. При постоянном H_1 на образце чувствительность возрастает только пропорционально $\nu_0^{3/4}$.

2. *Постоянные факторы: размер образца и мощность СВЧ-поля при условии пренебрежимо малых потерь мощности СВЧ.* Если размеры образца ограничены, как это имеет место, например, для монокристаллов, то увеличение рабочей частоты может привести к резкому повышению чувствительности. В этом случае чувствительность возрастает пропорционально $\nu_0^{3/2}$. Здесь существенно то, что при постоянном объеме образца фактор заполнения растет пропорционально ν_0^3 . При прочих равных условиях переход от 3-см к 8-мм диапазону дает 500-кратное повышение чувствительности.

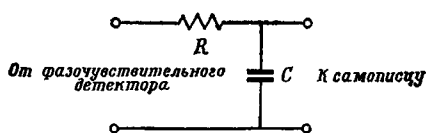
3. *Водные образцы.* К сожалению, диэлектрические потери водных образцов при переходе от 3-см к 8-мм диапазону сильно возрастают. Связанное с этим падение добротности в значительной мере компенсирует выигрыш в чувствительности, который можно было бы получить для образцов с низкими потерями. Поэтому водные образцы почти всегда изучают в 3-см или более длинноволновом диапазоне.

Г-23. Усреднение сигнала. Если отношение сигнал/шум мало, то существует два способа его повышения путем усреднения сигнала. Первый способ состоит в том, что выходной сигнал фазочувствительного детектора пропускают через фильтр из емкости и сопротивления (рис. Г-6).

Если R измеряется в мегомах, C — в микрофарадах, то произведение RC измеряется в секундах. Фильтр ослабляет

компоненты шума с частотой выше, чем $\sim (RC)^{-1}$. Однако применение таких фильтров ограничивает скорость сканирования линии спектра. Скорость сканирования надо подбирать так, чтобы время τ , за которое линия прописывается от одного экстремума до другого, было больше $10 RC$. Если время сканирования меньше этого τ , то линия искажается. Если, однако, важнее всего повысить чувствительность, то наивысшая чувствительность достигается при $\tau \sim RC$. Желательно, чтобы в спектрометре были предусмотрены различные комбинации RC (например, от 10^{-3} до 100 с), которыми можно было бы пользоваться в зависимости от требуемого отношения сигнал/шум и скорости, с которой надо сканировать спектр.

Использование RC -фильтров улучшает отношение сигнал/шум пропорционально $\sqrt{RC}$, так как эффективная полоса пропускания спектрометра обычно определяется постоянной времени



Р и с. Г-6. RC -фильтр.

выходного фильтра, т. е. $b = (RC)^{-1}$. Однако по ряду причин технического характера величина RC ограничена.

К этим причинам относятся 1) ограниченное время жизни

парамагнитного центра и 2) нестабильность отдельных элементов прибора (дрейф нуля, дрейф частоты или выходной мощности клистрона).

Другой метод усреднения сигнала включает сложение спектров, полученных путем повторного сканирования. При этом спектр разбивается на равные интервалы (обычно на 512 или 1024 интервала). Каждая часть спектра хранится в отдельном канале памяти вычислительной машины. Когерентные сигналы в каждом из каналов будут расти пропорционально числу сканирований n , тогда как шум благодаря своему случайному характеру будет постепенно компенсироваться. На самом деле компонента шума также растет, но пропорционально $\sqrt{n}$. Таким образом, отношение сигнал/шум возрастает пропорционально $\sqrt{n}$.

Если образец и параметры прибора достаточно стабильны, то усреднение с помощью компьютера имеет лишь незначительное преимущество перед RC -фильтрами. Однако при исследовании короткоживущих парамагнитных частиц или в кинетических исследованиях быстрых процессов усреднение с применением компьютера позволяет решать задачи, к которым было бы невозможно подойти, не располагая этой техникой.

Г-3. Измерение абсолютной интенсивности

Во многих аналитических приложениях нужно знать количество парамагнитных центров, которые дают наблюдаемый сигнал ЭПР. Абсолютная интенсивность сигнала определяется следующими факторами:

1. Площадь под кривой поглощения. В случае первой производной поглощения необходимо произвести двойное интегрирование.

2. Амплитуда модуляции на образце.

3. Амплитуда СВЧ-поля H_1 на образце. Для ее установления надо знать P_0 , Q'_u и распределение H_1 в резонаторе.

4. Суммарное усиление спектрометра.

5. Температура образца.

6. Спин парамагнитной частицы.

7. g -Фактор.

8. Частота СВЧ-поля.

9. Фактор заполнения η . Для малых образцов в резонаторе типа H_{102} $\eta \sim 2V_s/V_c$, где V_s — объем образца, V_c — объем резонатора.

Практически довольно редко проводят измерения абсолютного количества парамагнитных центров на одном образце, поскольку такие измерения неизбежно включают много ошибок. Чтобы свести к минимуму эти ошибки, используют стандарты, которые бывают двух типов: стандарты концентрации и стандарты абсолютного количества спинов.

Если нужно знать только концентрацию парамагнитных центров в жидком растворе или твердом теле, то применяется стандарт концентрации. Для стандартного и исследуемого образцов должны выполняться следующие условия:

1. Растворители или матрицы у стандарта и образца, а также их геометрические формы должны быть одинаковыми, для того чтобы СВЧ-поле H_1 было одно и то же в образце и стандарте.

2. Амплитуда сигнала ЭПР должна быть пропорциональна $P_0^{1/2}$, т. е. ни стандарт, ни образец не должен насыщаться. В принципе в образце и стандарте P_0 должна быть одинакова.

3. Амплитуда модуляции должна быть достаточно велика [$H_m \sim (2 - 4) \Delta H_{\text{макс}}$], чтобы можно было определить площадь под кривой поглощения. Это особенно важно для слабых сигналов, причем для достижения необходимой чувствительности допускается перемодулирование сигнала.

4. Исследуемый и стандартный образцы должны находиться при одинаковой температуре.

При соблюдении этих условий концентрация парамагнитных частиц в исследуемом образце определяется по уравнению

$$[X] = \frac{[\text{стд}] A_x \mathcal{R}_x (\text{скан}_x)^2 G_{\text{стд}} M_{\text{стд}} (g_{\text{стд}})^2 [S(S+1)]_{\text{стд}}}{A_{\text{стд}} \mathcal{R}_{\text{стд}} (\text{скан}_{\text{стд}})^2 G_x M_x (g_x)^2 [S(S+1)]_x}, \quad (\Gamma-12)$$

где A — площадь под кривой поглощения (ее можно выражать в относительных единицах, одинаковых для стандарта (стд) и образца), скан — цена деления в гауссах на миллиметровку по

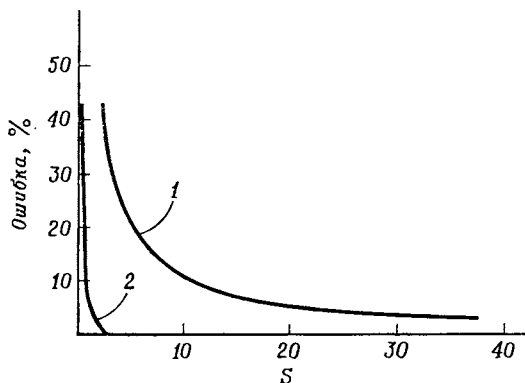


Рис. Г-7. Ошибка (в %) при определении площади под кривой поглощения, возникающая вследствие отбрасывания крыльев линии первой производной за пределами $\pm S$ от центра спектра (S измеряется в единицах ширины линии $\Delta H_{\text{макс}}$) [469].

1 — лоренцева линия; 2 — гауссова линия.

горизонтали, G — относительное усиление усилителя сигнала, M — амплитуда модуляции в гауссах, $\mathcal{R}$ определяется по уравнению (Г-2).

Площадь под кривой поглощения можно получить путем расчета первого момента* [461], использования электронных аналоговых или цифровых вычислительных машин для интегрирования [468] или, наконец, путем взвешивания кусков бумаги, вырезанных из ленты самописца под кривой поглощения. При этом необходимо, чтобы нулевая линия не смещалась, в противном случае следует вводить поправку на это смещение после каждого интегрирования.

Особенно тщательно нужно оценивать площадь под кривой поглощения. Большие ошибки могут возникнуть, если не измерять площадь достаточно далеко от центра спектра [469].

* Первый момент равен интегралу $\int_{-\infty}^{\infty} Y'(H - H') dH$, где Y' — амплитуда первой производной, H — произвольное значение магнитного поля, H' — значение поля в центре кривой поглощения.

На рис. Г-7 показано, какой процент ошибки возникает, если крылья спектра первой производной поглощения отсекаются на различных расстояниях от центра линии. Этот рисунок можно использовать для введения поправок. Ошибки особенно велики в случае лоренцевых линий.

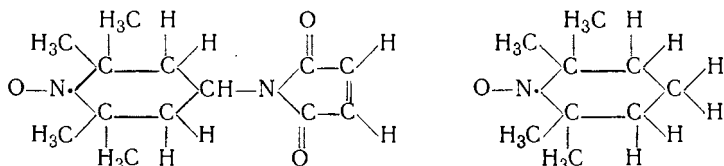
Наиболее практичны следующие стандарты концентраций:

1. α, α' -Дифенил- β -пикрилгидразил (ДФПГ). Это вещество можно взвесить и растворить в бензоле. Однако такие растворы не могут сохраняться в течение длительного времени.

2. Пероксиламиндисульфонат калия $[K_2NO(SO_3)_2]$. Это хороший стандарт для водных образцов, так как его концентрацию можно определить оптическими методами [470]. Водные растворы следует готовить в 10% Na_2CO_3 , но они устойчивы лишь в течение одного дня.

3. $MnSO_4 \cdot H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Это хорошие стандарты интенсивности, так как их легко получить в чистом виде. Однако они дают довольно широкие линии (отметим, что для Mn^{2+} $S = 5/2$).

4. Во многих отношениях удобными оказались нитроксильные радикалы



Они получают в чистом виде и легко растворяются во многих растворителях, включая воду. Кроме того, их растворы в холодильнике можно сохранять в течение нескольких месяцев.

Более затруднительно определение абсолютного количества спинов в образце, поскольку могут возникнуть большие ошибки из-за различных значений модулирующего и СВЧ-полей внутри резонатора. Исследуемый образец и стандарт должны быть малого объема и располагаться в строго эквивалентных положениях. Удовлетворительными стандартами для таких измерений являются взвешенные количества ДФПГ, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ или нитроксильного радикала.

При проведении абсолютных измерений имеет преимущество использование двойного резонатора (работающего на типе колебания H_{104}), так как в этом случае можно одновременно записать спектр стандарта и образца. Чтобы убедиться в том, что

оба положения в резонаторе эквивалентны, или чтобы ввести поправку на неэквивалентность, следует поменять местами стандарт и образец.

Г-4. Определение g -факторов и констант сверхтонкого расщепления

Для абсолютного определения g -факторов и констант сверхтонкого расщепления нужно точно измерить внешнее магнитное поле на образце. Такие измерения обычно проводят с помощью датчика ЯМР путем определения резонансной частоты протонов воды в присутствии парамагнитной соли (FeCl_3). Следует, однако, ввести поправку на различие в положениях образцов, дающих спектр ЭПР, и датчика ЯМР [471].

Используя резонатор с двумя образцами и подходящий второй, стандартный образец, можно существенно упростить измерение g -факторов. В табл. Г-2 перечислены некоторые удобные для этой цели стандарты. Пару стандартных образцов вводят в резонатор и прописывают их спектры на двухканальном самописце. Расстояние между центрами спектров является мерой различия в напряженности магнитного поля на каждом из образцов. Затем один из стандартов заменяют на исследуемый образец. Снова определяют разность полей ΔH , соответствующих центрам спектров, с учетом поправки на несовпадение полей на каждом из образцов. Если ΔH мало (менее 1%) по срав-

Таблица Г-2

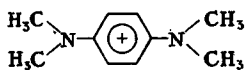
Радикалы с точно известными g -факторами [471, 472]

Радикал	Растворитель	g -Фактор ^{а)}
Нафталин ⁻	Диметоксиэтан/Na при —58 °C	$2,002757 \pm 0,000006$
Перилен ⁻	Диметоксиэтан/Na	$2,002671 \pm 0,000003$
Перилен ⁺	Конц. H_2SO_4	$2,002583 \pm 0,000006$
Тетрацен ⁺	Конц. H_2SO_4	$2,002604 \pm 0,000007$
"-Бензосемихинон ⁻	Бутанол с KOH при 23 °C	$2,004679 \pm 0,000006$ ^{б)}
Катион вюрстера голубого	Абсолютный этанол	$2,003051 \pm 0,000012$
ДФПГ (разд. Г-3)	Порошок	$2,0037 \pm 0,0002$

а) Без поправки на смещение второго порядка.

б) Зависит от температуры.

Положения сильных линий в одной половине спектра ЭПР
перхлората вюрстера голубого в деаэрированном растворе
абсолютного этанола при 23 °С [472]



$$\begin{aligned} a_{\text{CH}}^{\text{H}} &= 1,989 \pm 0,009 \text{ Гс} \\ a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} &= 6,773 \pm 0,005 \text{ Гс} \\ a^{\text{N}} &= 7,051 \pm 0,007 \text{ Гс} \end{aligned}$$

$$g = 2,003015 \pm 0,000012 \text{ (с поправкой на смещение второго порядка)} = 2,003051 \pm \pm 0,000012 \text{ (без поправки)}$$

Положение линии относительно центра, Гс	Относительная интенсивность	$\widetilde{M}_{\text{CH}}^{\text{H}}$	$\widetilde{M}_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$	$\widetilde{M}^{\text{N}}$
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

Продолжение табл. Г-3

Положение линии относительно центра, Гс	Относительная интенсивность	$\widetilde{M}_{\text{CH}}$	$\widetilde{M}_{\text{CH}_3}$	$\widetilde{M}_{\text{N}}$
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	880	—1	3	2
34,422	1 320	0	3	2
36,411	880	1	3	2
41,195	396	0	4	2
43,184	264	1	4	2

нению с магнитным полем H_s в центре спектра ЭПР стандарта, то g -фактор исследуемого образца (g_x) можно определить по формуле

$$g_x - g_s = \frac{-\Delta H}{H_s} g_s, \quad (\text{Г-13})$$

где g_s означает g -фактор стандарта.

Можно также откалибровать блок развертки магнитного поля с помощью резонатора с двумя образцами. В этом случае в качестве стандарта удобно использовать вещество, которое дает спектр со многими линиями сверхтонкой структуры и для которого точно известны константы сверхтонкого расщепления. Один из полезных стандартов такого типа представляет собой перхлорат вюрстера голубого [472]. В табл. Г-3 приведены положения линий и относительные интенсивности для некоторых сильных линий в спектре ЭПР этого соединения (включены также некоторые слабые линии по краям спектра).

Задачи

Г-1. Допустим, что надо провести кинетическое исследование радикала с временем полупревращения $\approx 10^{-3}$ с при 0 °С. Эффективный объем образца $\approx 0,5 \text{ см}^3$, Q_u резонатора ≈ 3000 . Радикал дает синглетную лоренцеву линию

с шириной (между точками максимального наклона) 5 Гс. Амплитуда производной достигает максимума при мощности СВЧ-поля ≈ 10 мВт. Измерения проводятся в 3-см диапазоне в резонаторе типа H_{102} объемом 11 см³. g -Фактор равен 2,01. Считать $F=200$, $T_d=300$ К и $b=10^{-4}$ с.

С учетом этих условий определите минимальную концентрацию радикала при отношении сигнал/шум, равном 10.

Г-2. Определите значение $\mathcal{R}$ в уравнении (Г-2) для следующих радикалов: 1) анион-радикала антрацена, 2) анион-радикала пиразина, 3) $^{13}\text{CD}_2\text{H}$.

Г-3. Для некоторого радикала $T_1=10^{-5}$ с. Найдите H_1 , соответствующее максимальной амплитуде первой производной. Ширина линии равна 1 Гс.

Г-4. Рассчитайте относительные интенсивности двух линий на рис. 2-11, используя метод моментов.

Приложение Д

Таблица I

Фундаментальные постоянные [476]

1. Скорость света
 $c = (2,9979250 \pm 0,0000010) \cdot 10^{10}$ см/с
2. Заряд электрона
 $e = (4,803250 \pm 0,000021) \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ
3. Масса покоя электрона
 $m = (9,109558 \pm 0,000054) \cdot 10^{-28}$ г
4. Масса покоя протона
 $m_p = (1,672614 \pm 0,000011) \cdot 10^{-24}$ г
5. Постоянная Планка
 $h = (6,626196 \pm 0,000050) \cdot 10^{-27}$ эрг·с
 $\hbar = h/2\pi = (1,0545919 \pm 0,0000080) \cdot 10^{-27}$ эрг·с
6. Магнетон Бора
 $\beta = \frac{e\hbar}{2mc} = (9,274096 \pm 0,000065) \cdot 10^{-21}$ эрг/Гс
7. g -Фактор свободного электрона
 $g_e = 2,0023192778 \pm 0,0000000062$
8. Магнитный момент электрона
 $\mu_e = \frac{g_e \beta}{2} = (9,284851 \pm 0,000065) \cdot 10^{-21}$ эрг/Гс
9. Ядерный магнетон
 $\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_p c} = (5,050951 \pm 0,000050) \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс
10. Магнитный момент протона $\mu_p = (1,4106203 \pm 0,0000099) \cdot 10^{-23}$ эрг/Гс
11. Гиромагнитное отношение протона в сферических водных образцах
 γ_p (с поправкой на диамагнетизм кристаллической матрицы) $= (2,6751965 \pm 0,0000082) \cdot 10^4$ рад/(с·Гс)
12. g_p (с поправкой на диамагнетизм) $= \frac{2\mu_p}{\beta_N} = 5,585564 \pm 0,000017$
13. Гиромагнитное отношение свободного электрона $\gamma_e = \frac{|\mu_e|}{S\hbar} = (1,7608425 \pm 0,0000010) \cdot 10^7$ рад/(с·Гс)
14. Постоянная Больцмана
 $k = (1,380622 \pm 0,000059) \cdot 10^{-16}$ эрг/К

Таблица II

Некоторые пересчетные коэффициенты

1. Магнитное поле H (Гс) и резонансная частота электрона ν_{el} (МГц) и $\tilde{\nu}_{el}$ (см⁻¹)

$$\nu_{el} = \left(\frac{g_e \beta H}{h} \right) \left(\frac{g}{g_e} \right) = 2,80247 \left(\frac{g}{g_e} \right) H$$

$$H = 0,356828 \left(\frac{g_e}{g} \right) \nu_{el}$$

$$\nu_{el} (\text{МГц}) = c \cdot 10^{-6} \tilde{\nu}_{el} (\text{см}^{-1}) = 2,99793 \cdot 10^4 \tilde{\nu}_{el}$$

$$\tilde{\nu}_{el} (\text{см}^{-1}) = 0,333564 \cdot 10^{-4} \nu_{el} (\text{МГц})$$

2. Магнитное поле H (Гс) и резонансная частота протона ν_p (МГц)

$$\nu_p = 4,257708 \cdot 10^{-3} H$$

$$H = 234,868 \nu_p$$

3. Отношение резонансных частот протона и электрона

$$\nu_p / \nu_{el} = 1,51927 \cdot 10^{-3} \left(\frac{g_e}{g} \right)$$

4. Расчет g -факторов

$$g = \frac{h \nu_{el}}{\beta H} = 0,714484 \frac{\nu_{el} (\text{МГц})}{H (\text{Гс})} = \frac{2\mu_p}{\beta} \frac{\nu_{el}}{\nu_p} = 3,042065 \cdot 10^{-3} \frac{\nu_{el}}{\nu_p}$$

5. Сверхтонкое взаимодействие и сверхтонкое расщепление

$$A (\text{МГц}) = 2,80247 \left(\frac{g}{g_e} \right) a (\text{Гс})$$

$$a (\text{Гс}) = 0,356828 \left(\frac{g_e}{g} \right) A (\text{МГц})$$

$$A/c (\text{см}^{-1}) = 0,333564 \cdot 10^{-4} A (\text{МГц})$$

$$A_0 (\text{МГц}) = \frac{8\pi}{3} \frac{g_e \beta}{h} \frac{\mu_N}{I} \left| \frac{\psi(0)}{S} \right|^2 = 23,4779 \frac{\mu_N}{I} \left| \frac{\psi(0)}{S} \right|^2$$

Таблица III

Ядерные спины, распространенность изотопов, гироманнитные отношения
и константы СТВ для некоторых магнитных ядер
[164, 477—480]

Ядро	Спин	Природное содержание, %	Гироманнитное отношение ^{а)} , рад/Гс ($\times 10^{-4}$)	Константа анизотропного СТВ (B) ^{б)} , МГц	Константа изотропного СТВ (A_0) ^{в)} , МГц
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	1,03964	—	402* (расч. 291)
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

Продолжение табл. III

Ядро	Спин	Природное содержание, %	Гиромагнитное отношение ^{а)} , рад/Гс ($\times 10^{-4}$)	Константа анизотропного СТВ (B) ^{б)} , МГц	Константа изотропного СТВ (A_0) ^{в)} , МГц
^{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	—	2298*
^{207}Pb	$1/2$	22,6	0,55968	—	—

а) Магнитный момент (эрг/Гс) можно получить из гиромагнитного отношения по формуле

$$\mu_N = hI\gamma_N.$$

б) Константы анизотропного СТВ получены по формуле

$$B = \frac{2}{3} h^{-1} g_N \beta_N g \beta \langle r^{-3} \rangle,$$

где $\langle r^{-3} \rangle$ вычислено методом самосогласованного поля с учетом валентных p -электронов. Константы СТВ выбраны таким образом, чтобы главные значения тензора с нулевым следом были равны указанному в таблице числу, умноженному на -1, -1 и +2.

в) Константы изотропного СТВ получены по формуле

$$A_0 = \frac{8\pi}{3} h^{-1} g_N \beta_N g \beta |\psi_S(0)|^2,$$

где $\psi_S(0)$ — значение волновой функции S , рассчитанное методом самосогласованного поля, в точке ядра нейтрального атома. Звездочками отмечены экспериментальные значения, полученные методом атомных пучков [481].

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

a	Обозначение орбитально невырожденного уровня
a, b, c	Кристаллографические оси и размеры элементарной ячейки
a'	Параметр расщепления в нулевом поле для S-состояния иона в октаэдрическом поле
a_i	Константа изотропного сверхтонкого расщепления на i -м ядре (Гс)
A	Обозначение орбитально невырожденного состояния
A	Площадь
$A_{\text{эфф}}$	Эффективная константа сверхтонкого расщепления [уравнение (7-37)]
A_{ij}	i, j -Компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия
A_0	Константа изотропного сверхтонкого взаимодействия (МГц)
$A_{\text{макс}}$	Амплитуда первой производной поглощения
A_t	Параметр тетрагональной компоненты кристаллического поля
$A_{\parallel}$	Сверхтонкое взаимодействие, параллельное оси симметрии
$A_{\perp}$	Сверхтонкое взаимодействие, перпендикулярное оси симметрии
(A)	Антисимметричная орбиталь бензола (разд. 5-4)
A	Тензор сверхтонкого взаимодействия
^dA	Диагональная форма тензора сверхтонкого взаимодействия
$\mathcal{A}$	Площадь части поверхности сферы
b	Ширина полосы
B	Чисто анизотропная часть сверхтонкого взаимодействия [уравнение (7-28)]
B	Обозначение орбитально невырожденного состояния

B	Стандартная энергия в диаграммах Танабе—Сугано (разд. 11-7)
B_c	Параметр октаэдрической компоненты потенциала кристаллического поля
c	Скорость света
c_{ij}	Коэффициент при i -й атомной функции в j -й молекулярной орбитали
C	Емкость
d	Состояния с орбитальным моментом электрона при $l=2$
D	Состояния с полным орбитальным моментом при $L=2$
D	Параметр расщепления в нулевом поле [уравнение (10-24a)]
D'	Параметр расщепления в нулевом поле в единицах поля ($D/g\beta$)
Dq	Параметр расщепления в кристаллическом поле (см. примечание на стр. 292)
D_{xx}, D_{yy}, D_{zz}	Диагональные элементы тензора D
$\mathbf{D}$	Тензор расщепления в нулевом поле
${}^aD$	Диагональная форма тензора D
e	Обозначение двукратно вырожденного орбитального уровня
e	Заряд электрона
eQ	Квадрупольное взаимодействие
E	Параметр расщепления в нулевом поле [уравнение (10-24b)]
E'	$E/g\beta$
E	Обозначение состояния с двукратным орбитальным вырождением
E_1	Амплитуда электрической компоненты СВЧ-поля
f	Состояния с орбитальным моментом электрона при $l=3$
F	Состояния с полным орбитальным моментом при $L=3$
F	Фактор шума (разд. Г-1)
F	Квантовое число для векторной суммы угловых моментов электрона и ядра
F -центр	Электрон, захваченный анионной вакансией в кристаллической решетке
g	g -Фактор
g'	g -Фактор Ланде
g_e	g -Фактор свободного электрона
$g_{\text{эфф}}$	Эффективный g -фактор [уравнение (7-3)]
g_{ij}	i, j -Компонента g -тензора

g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}	Диагональные компоненты g -тензора
$g_{\parallel}$	Компонента g -тензора при $\mathbf{H}$, параллельном оси симметрии
$g_{\perp}$	Компонента g -тензора при $\mathbf{H}$, перпендикулярном оси симметрии
g_N	Ядерный g -фактор
$\mathbf{g}$	g -Тензор
$^d\mathbf{g}$	Диагональная форма g -тензора
$ G\rangle$	Основное состояние
h	Постоянная Планка
$\hbar$	Постоянная Планка, деленная на 2π
H_d	Дипольная часть сверхтонкого поля
$H_{\text{эфф}}$	Эффективное магнитное поле, действующее на электрон [уравнение (7-26)]
$H_{\text{ст}}$	Сверхтонкое поле на электроны [уравнение (7-26)]
H_i	Резонансное поле для смещенной линии [уравнение (6-3)]
H_{ij}	$i=j$ — кулоновский интеграл; $i \neq j$ (j и i — соседние атомы) — резонансный интеграл
H_k	Поле, соответствующее k -й линии в спектре ЭПР
$H_{\text{лок}}$	Локальное магнитное поле [уравнение (3-26)]
H_m	Амплитуда модуляции
$H_{\text{мин}}$	Минимальное резонансное магнитное поле
H_r	Резонансное магнитное поле
H_x, H_y, H_z	Компоненты магнитного поля по указанным направлениям
H_0	Внешнее статическое магнитное поле
H_1	Частота СВЧ-поля
$H_{\parallel}$	Магнитное поле, параллельное оси симметрии
$H_{\perp}$	Магнитное поле, перпендикулярное оси симметрии
H'	Резонансное магнитное поле в отсутствие локальных полей
$\mathbf{H}$	Вектор магнитного поля
δH_e	Расстояние между двумя линиями при наличии взаимного превращения парамагнитных частиц
δH_0	Расстояние между двумя линиями в отсутствие взаимного превращения парамагнитных частиц
ΔH	Расстояние по полю
$\Delta H_{\text{макс}}$	Ширина линии между точками максимального наклона первой производной поглощения

$\hat{H}$	Гамильтониан
$\hat{H}_{кр}$	Гамильтониан для кристаллического электрического поля
$\hat{H}'$	Гамильтониан возмущения
$\hat{H}_{диполь}$	Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия [уравнение (7-23)]
$\hat{H}_{маг}$	Гамильтониан зеемановского взаимодействия [уравнение (11-33)]
$\hat{H}_{окт}$	Гамильтониан для иона в октаэдрическом электрическом поле [уравнение (11-20)]
$\hat{H}_S$	Спин-гамильтониан
$\hat{H}_{со}$	Гамильтониан спин-орбитального взаимодействия [уравнение (11-32)]
$\hat{H}_{ss}$	Гамильтониан спин-спинового взаимодействия
$\hat{H}_{тетраг}$	Гамильтониан для иона в тетрагональном электрическом поле [уравнение (11-21)]
$\hat{H}_0$	Гамильтониан в нулевом приближении теории возмущений
H	Матрица гамильтониана
i	Ток
I	Квантовое число для ядерного спина
I	Момент инерции
$I_{\pm}$	Операторы повышения и понижения для ядерного спина
$\mathcal{J}$	Интенсивность
J	Константа обменного электронного взаимодействия (МГц)
J	Векторная сумма угловых моментов
J'	Фиктивный угловой момент (разд. 12-1)
J_i	i -Компонента суммы спинового и орбитального моментов; компонента полного углового момента
$\hat{J}_{\pm}$	Операторы повышения и понижения для полного момента
k	Постоянная Больцмана
k	Константа скорости
k'	Фактор орбитального затухания [уравнение (12-27)]
K	Параметр СТВ [уравнение (11-49)]

K	Константа, характеризующая избыточный заряд [уравнение (6-20)]
l	Квантовое число для орбитального момента электрона
l_i	Направляющие косинусы
l_{ij}	Матричные элементы i, j направляющих косинусов $\mathcal{L}$
L	Квантовое число для полного углового момента
L	Индуктивность
L'	Квантовое число для фиктивного орбитального момента (разд. 12-1)
$\hat{L}$	Оператор орбитального момента
$\hat{L}_i$	Компонента оператора орбитального момента
$\hat{L}_{\pm}$	Операторы повышения и понижения для орбитального момента
$\mathcal{L}$	Матрица направляющих косинусов
m	Масса покоя электрона
m_p	Масса покоя протона
M	Квантовое число для z -компоненты углового момента
$\tilde{M}$	Значение M_I для набора эквивалентных ядер, таких, что линии в области сильных полей имеют $\tilde{M}_I > 0$
M_I	Квантовое число для z -компоненты ядерного спина
M_J	Квантовое число для z -компоненты суммы спинного и орбитального моментов
M_l	Проекция орбитального момента на фиксированное направление в пространстве
M_L	Квантовое число для z -компоненты орбитального момента
M_S	Квантовое число для z -компоненты электронного спина
$\mathcal{M}$	Намагниченность (магнитный момент единицы объема)
n	Разность заселенностей двух уровней
$ n\rangle$	Обозначение Дирака для функции ψ_n (функция «кет»)
$\langle n $	Обозначение Дирака для функции ψ_n (функция «бра»)
n_0	Равновесная разность заселенностей двух уровней

N	Число магнитных диполей в единице объема
N	Квантовое число, связанное с вращательным моментом двухатомной молекулы
$N_{\text{мин}}$	Минимально обнаруживаемое количество спинов
p	Состояния с орбитальным моментом электрона при $l=1$
p	Импульс
$p_{\bullet}$	Момент
P	Состояния с полным моментом при $L=1$
P_0	Мощность СВЧ-поля, подаваемая в резонатор
q	Заряд
q_i	Полная плотность электронного заряда на i -м атоме (разд. 6-5)
Q	Добротность [уравнение (2-2)]
Q	Константа пропорциональности между a и ρ
Q -диапазон	Область частот 33—50 ГГц (8 мм)
Q_L	Добротность нагруженного резонатора
Q_u	Добротность ненагруженного резонатора
Q'	Параметр квадрупольного взаимодействия (Гц)
Q_e	Добротность, определяемая диэлектрическими потерями
r	Радиус
r_0	Боровский радиус
R_j	Вектор, указывающий положение иона (разд. 11-3)
$\mathcal{R}$	Фактор мультиплетности [уравнение (Г-2)]
s	Состояния с орбитальным моментом электрона при $l=0$
S	Состояния с полным моментом при $L=0$
(S)	Симметричная орбиталь бензола (разд. 5-4)
S_i	Матрица, образованная элементами $\hat{S}_i$
$\hat{S}_i$	Оператор i -й компоненты спинового момента
S_{ij}	Интеграл перекрывания
S'	Фиктивный спин, определяемый так, что $(2S'+1)$ есть мультиплетность основного состояния
$\hat{S}_{\pm}$	Операторы повышения и понижения для электронного спина
t	Время
t	Обозначение трехкратно вырожденного орбитального уровня
T	Абсолютная температура в градусах Кельвина

T	Обозначение состояний с трехкратным орбитальным вырождением
T	Чисто анизотропный тензор (с нулевым следом)
$ T_i\rangle$	Собственная функция в нулевом поле для оператора нулевого поля $\hat{\mathcal{H}}_{ss}$
T_x	Время кросс-релаксации (разд. 13-3)
T_1	Время спин-решеточной релаксации
T'_2	Время спин-спиновой релаксации
T_{1e}	Время спин-решеточной релаксации электрона
T_{1n}	Время спин-решеточной релаксации ядра
T_2	Обратная ширина линии (Гц^{-1})
H_{ijk}	Обозначение магнитной компоненты моды резонатора (разд. 2-3а)
Tr	След матрицы
u, U	Параметры спин-гамильтониана [уравнение (11-50)]
v	Скорость
V	Потенциал, напряжение
V_C	Объем резонатора
V_j	Электрический потенциал ($j=x, y, z$) [уравнение (11-5)]
$V_{\text{окт}}$	Октаэдрический потенциал [уравнение (11-9)]
V_s	Объем образца
$V_{\text{тетраг}}$	Тетрагональный потенциал [уравнение (11-10)]
V_1 -центр	Дефект, показанный на рис. 7-1
W	Энергия
$W_{\text{диполь}}$	Энергия диполь-дипольного взаимодействия
W_G	Энергия основного состояния
W_i	Энергия i -го уровня
x, y, z	Лабораторная система координат
X -диапазон	Область частот 8,2—12,4 ГГц (3 см)
X, Y, Z	Молекулярная система координат
$\mathcal{X}, \mathcal{Y}, \mathcal{Z}$	Параметры расщепления в нулевом поле [уравнения (10-15) и (10-23)]
Y	Амплитуда линии поглощения
Y'	Амплитуда первой производной поглощения
Y''	Амплитуда второй производной поглощения
α	Кулоновский интеграл (разд. 5-2)
α	Коэффициент $\hat{L}'$ [уравнение (12-1)]
$ \alpha\rangle$	Обозначение Дирака (функция «кет») для состояний, соответствующих $M_S = +1/2$ или $M_I = +1/2$

α -протон	Протон, соединенный с атомом углерода, на котором преимущественно локализован неспаренный электрон в алкильных радикалах
α_i	Параметр тетрагональной компоненты в гамильтониане кристаллического поля
β	Магнетон Бора
β	Резонансный интеграл (разд. 5-2)
β	Коэффициент согласования резонатора [уравнение (Г-8)]
β_c	Параметр октаэдрической компоненты в гамильтониане кристаллического поля
β_N	Ядерный магнетон
β -протон	Протон при атоме углерода, соседнем с атомом, на котором преимущественно локализован неспаренный электрон в алкильных радикалах
γ	Гиромагнитное отношение
γ_e	Гиромагнитное отношение для электрона
γ_p	Гиромагнитное отношение для протона
Γ	Полуширина линии на половине высоты в отсутствие насыщения мощностью СВЧ-поля
Γ_0	Ширина линии в отсутствие обменных процессов
δ	Расстояние между орбитальными уровнями энергии, определяемое тетрагональной компонентой кристаллического поля
Δ	Расстояние между орбитальными уровнями энергии в октаэдрическом и тетрагональном полях
Δ	Параметр расщепления [уравнения (12-49) и (12-50)]
Δ	Состояние двухатомной молекулы, при котором $\Lambda = \pm 2$
ε	Коэффициент смешивания [уравнение (6-14)]
ε	Разность заселенностей (разд. 13-3)
ε_i	Избыточный заряд [уравнение (6-20)]
η	Вязкость
η	Фактор заполнения резонатора
θ	Угол между H и г
κ	Коэффициент пропорциональности между T_2^{-1} и шириной линии
λ	Длина волны де Бройля
λ	Параметр спин-орбитального взаимодействия
λ	Коэффициент смешивания состояний при возмущении

λ_i	Собственное значение
$\hat{\Lambda}$	Оператор
Λ	Тензор [уравнения (11-37) и (11-38)]
Λ	Квантовое число, соответствующее проекции L на межъядерную ось в двухатомной молекуле
Λ_{ij}	i, j -Компоненты тензора Λ
μ	Магнитный момент
μ_e	Магнитный момент электрона
μ_N	Магнитный момент ядра
ν	Частота
ν_e	Резонансная частота электрона
ν_n	Резонансная частота ядра
ν_0	Фиксированная частота СВЧ-поля
ν_p	Резонансная частота протонов
π	Молекулярная орбиталь, состоящая из $2p_z$ -орбиталей атомов
π_{rt}	Взаимная поляризуемость r -го и t -го атомов
Π	Состояние двухатомной молекулы, при котором $\Lambda = \pm 1$
ρ	Спиновая плотность, плотность неспаренного электрона
ρ_i	Спиновая плотность на i -й $2p_z$ -орбитали атома
σ	Орбиталь, обладающая цилиндрической симметрией относительно направления связи
Σ	Состояние двухатомной молекулы, при котором $\Lambda = 0$
Σ	Квантовое число, соответствующее проекции S на межъядерную ось в двухатомной молекуле
τ	Время жизни состояния
τ	Постоянная времени RC -контура
τ	Обычное обозначение переменной интегрирования
φ	Атомная волновая функция
φ	Полярный угол
φ	Угол Эйлера (рис. А-6)
χ	Магнитная восприимчивость
χ	Тензор магнитной восприимчивости
ψ	Волновая функция
ω_m	Частота модуляции
ω	Угловая частота
Ω	Телесный угол
Ω	Квантовое число, соответствующее $\Lambda + \Sigma$ для случая связи a по Гунду

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hyde J. S., Freeman E. S.*, J. Phys. Chem., **65**, 1636 (1961).
2. *Morton J. R., Falconer W. E.*, J. Chem. Phys., **39**, 427 (1963).
3. *Livingston R., Zeldes H.*, J. Chem. Phys., **44**, 1245 (1966).
4. *Linnett J. W.*, Wave Mechanics and Valency, chap. III, Methuen and Co., Ltd., London, 1960.
5. *Pauling L., Wilson E. B.*, Introduction to Quantum Mechanics, p. 133, McGraw-Hill Book Co., New York, 1935.
6. *Завойский Е. К.*, Journ. of Phys. (CCCP), **9**, 211, 245 (1945).
7. *Rabi I. I., Millman S., Kusch P., Zacharias J. R.*, Phys. Rev., **55**, 526 (1939).
8. *Kellogg J. M., Rabi I. I., Ramsey N. F., Zacharias J. R.*, Phys. Rev., **57**, 677 (1940).
9. *Cole T., Kushida T., Heller H. C.*, J. Chem. Phys., **38**, 2915 (1963).
10. *Гельмгольц*, On the Sensations of Tone, pp. 68, 579, Longmans, Green and Co., London, 1875.
11. *Fraenkel G. K.*, in A Weissberger (ed.), Paramagnetic Resonance Absorption, "Technique of Organic Chemistry", vol. I, Physical Methods, part IV, chap XLII, pp. 2801—2872. Interscience Publishers, Inc., New York, 1960.
12. См. [461].
13. *Alger R. S.*, Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1968.
14. *Cole T., Silver A. H.*, Nature, **200**, 700 (1963).
15. *Fermi E.*, Z. Physik, **60**, 320 (1930).
16. *Dixon W. T., Norman R. O. C.*, J. Chem. Soc., **1963**, 3119.
17. *Fischer H.*, Mol. Phys., **9**, 149 (1965).
18. *Cole T., Pritchard H. O., Davidson N. R., McConnell H. M.*, Mol. Phys., **1**, 406 (1958).
19. *Fessenden R. W., Schuler R. H.*, J. Chem. Phys., **39**, 2147 (1963).
20. *Dravnieks F., Wertz J. E.*, unpublished work.
21. *Venkataraman B., Fraenkel G. K.*, J. Chem. Phys., **23**, 588 (1955).
22. *Venkataraman B., Segal B. G., Fraenkel G. K.*, J. Chem. Phys., **30**, 1006 (1959).
23. *Fessenden R. W., Ogawa S.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3591 (1964).
24. *Tuttle T. R., Jr., Weissman S. I.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5342 (1958).
25. *Vincow G., Morrell M. L., Volland W. V., Dauben H. J., Hunter F. R.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3527 (1965).
26. *Wood D. E., McConnell H. M.*, J. Chem. Phys., **37**, 1150 (1962).
27. *Carrington A., Smith I. C. R.*, Mol. Phys., **7**, 99 (1963).
28. *Liebling G. R., McConnell H. M.*, J. Chem. Phys., **42**, 3931 (1965).
29. *Katz T. J., Strauss H. L.*, J. Chem. Phys., **32**, 1873 (1960).
30. *Bolton J. R.*, Mol. Phys., **6**, 219 (1963).
31. *Levy D. H., Myers R. J.*, J. Chem. Phys., **41**, 1062 (1964).
32. *Lipkin D., Paul D. E., Townsend J., Weissman S. I.*, Science, **117**, 534 (1953).
33. *Bolton J. R., Fraenkel G. K.*, J. Chem. Phys., **40**, 3307 (1964).

34. *Kaplan M., Bolton J. R., Fraenkel G. K.*, J. Chem. Phys., **42**, 955 (1965).
35. *Anderson D. H., Frank P. J., Gutowsky H. S.*, J. Chem. Phys., **32**, 196 (1960).
36. *Fessenden R. W., Schuler R. H.*, J. Chem. Phys., **43**, 2704 (1965).
37. *Horsfield A., Morton J. R., Whiffen D. H.*, Mol. Phys., **4**, 475 (1961).
38. *Morton J. R.*, Can J. Phys., **41**, 706 (1963).
39. *Fessenden R. W.*, J. Mag. Res., **1**, 277 (1969).
40. *Reitz D. C., Draunieks F., Wertz J. E.*, J. Chem. Phys., **33**, 1880 (1960).
41. *Tuttle T. R., Jr., Ward R. L., Weissman S. I.*, J. Chem. Phys., **25**, 189 (1956).
42. *dos Santos Veiga J., Neiva-Correia A. F.*, Mol. Phys., **9**, 395 (1965).
43. *Osiecki J. H., Ullman E. F.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1078 (1968).
44. *Carrington A., dos Santos Veiga J.*, Mol. Phys., **5**, 21 (1962).
45. *Morton J. R., Falconer W. E.*, J. Chem. Phys., **39**, 427 (1963).
46. *Gladney H. M.*, Ph. D. Dissertation, Princeton University, 1963.
47. *Stone E. W., Maki A. H.*, J. Chem. Phys., **38**, 1999 (1963).
48. *Kaplan M.*, Ph. D. Thesis, Columbia University, 1965.
49. *Fessenden R. W.*, J. Chem. Phys., **37**, 747 (1962).
50. *Fessenden R. W., Schuler R. H.*, J. Chem. Phys., **33**, 935 (1960).
51. *Bolton J. R., Carrington A.*, Proc. Chem. Soc., **1961**, 385.
52. *Bedford J. A., Bolton J. R., Carrington A., Prince R. M.*, Trans. Faraday Soc., **59**, 53 (1963).
53. *Fessenden R. W.*, J. Phys. Chem., **71**, 74 (1967).
54. *Scheidler P. J., Bolton J. R.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 371 (1966).
55. *Gerson F., Armarego W. L. F.*, Helv. Chim. Acta, **48**, 112 (1965).
56. *Vannotti L. E., Morton J. R.*, Phys. Rev., **161**, 282 (1967).
57. *Windle J. J., Wiersema A. K.*, J. Chem. Phys., **39**, 1139 (1963).
58. *Hückel E.*, Z. Physik, **70**, 204 (1931); **76**, 628 (1932); **83**, 632 (1933).
59. *Стрейтвизер Э.*, Теория молекулярных орбит, изд-во «Мир», М., 1965, гл. 3.
60. *Cotton F. A.*, Chemical Applications of Group Theory, chap. 7, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963.
61. *Frost A. A., Musulin B.*, J. Chem. Phys., **21**, 572 (1953).
62. *McConnell H. M.*, J. Chem. Phys., **24**, 764 (1956).
63. *Weissman S. I.*, J. Chem. Phys., **25**, 890 (1956).
64. *Bersohn R.*, J. Chem. Phys., **24**, 1066 (1956).
65. *Lewis I. C., Singer L. S.*, J. Chem. Phys., **43**, 2712 (1965).
66. *Carter M. K., Vincow G.*, J. Chem. Phys., **47**, 292 (1967).
67. *Dixon W. T., Norman R. O. C.*, J. Chem. Soc., **1964**, 4857.
68. *Carrington A., Smith I. C. P.*, Mol. Phys., **9**, 137 (1965).
69. *Bolton J. R., Carrington A.*, Mol. Phys., **4**, 497 (1961).
70. *Lawler R. G., Bolton J. R., Fraenkel G. K., Brown T. H.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 520 (1964).
71. *de Boer E., Colpa J. P.*, J. Phys. Chem., **71**, 21 (1967).
72. *Bolton J. R.*, J. Chem. Phys., **41**, 2455 (1964).
73. *Bolton J. R., Carrington A., Forman A., Orgel L. E.*, Mol. Phys., **5**, 43 (1962).
74. *Bedford J. A., Bolton J. R., Carrington A., Prince R. H.*, Trans. Faraday Soc., **59**, 53 (1963).
75. *Dessau R. M., Shih S., Heiba E. I.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 412 (1970).
76. *Rieger P. H., Bernal I., Reinmuth W. H., Fraenkel G. K.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 683 (1963).
77. *McLachlan A. D.*, Mol. Phys., **2**, 271 (1959).
78. *Koultecky J.*, J. Chem. Phys., **44**, 3702 (1966).
79. *Стрейтвизер Э.*, Теория молекулярных орбит, изд-во «Мир», М., 1965, гл. 5.
80. *Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.*, Теория валентности, изд-во «Мир», М., 1968.

81. Salem L., The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, chap. 1, 2, 5, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1966.
82. Дьюар М., Теория молекулярных орбиталей в органической химии, изд-во «Мир», М., 1972, гл. 5.
83. Coulson C. A., Streitwieser A., Dictionary of π -Electron Calculations, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1965.
84. Heilbronner E., Straub P. A., Hückel Molecular Orbitals, Springer-Verlag, New York, Inc., New York, 1966.
85. Carrington A., Todd P. F., Mol. Phys., 7, 533 (1964).
86. McConnell H. M., Chestnut D. B., J. Chem. Phys., 28, 107 (1958).
87. Cole T., Heller C., McConnell H. M., Proc. Natl. Acad. Sci., U. S., 45, 525 (1959).
88. de Boer E., MacLean C., Mol. Phys., 9, 191 (1965).
89. Hausser K. H., Brunner H., Jochims J. C., Mol. Phys., 10, 253 (1966).
- 89a. Canters G. W., de Boer E., Mol. Phys., 13, 395 (1967).
90. McConnell H. M., Holm C. H., J. Chem. Phys., 27, 314 (1957).
91. Eaton D. R., Phillips W. D., Nuclear Magnetic Resonance of Paramagnetic Molecules, in J. S. Waugh (ed.), "Advances in Magnetic resonance", vol. 1, Academic Press Inc., New York, 1965.
92. McLachlan A. D., Mol. Phys., 3, 233 (1960).
93. Hinchliffe A., Atherton N. M., Mol. Phys., 13, 89 (1967).
94. Pople J. A., Beveridge D. L., Dobosh P. A., J. Chem. Phys., 47, 2026 (1967); J. Am. Chem. Soc., 90, 4201 (1968).
95. Chestnut D. B., J. Chem. Phys., 29, 43 (1958).
96. Lazdins D., Karplus M., J. Chem. Phys., 44, 1600 (1966).
97. Fischer H., Z. Naturforsch., 20A, 428 (1965).
98. Colpa J. P., Bolton J. R., Mol. Phys., 6, 273 (1963).
99. Bolton J. R., J. Chem. Phys., 43, 309 (1965).
100. Sayer T. C., Memory J. D., J. Chem. Phys., 40, 2748 (1964).
101. Bolton J. R., J. Phys. Chem., 71, 3099, 3702 (1967).
102. Giacometti G., Nordio P. L., Pavan M. V., Theoret. Chim. Acta (Berlin), 1, 404 (1963).
103. Snyder L. C., Amos T., J. Chem. Phys., 42, 3670 (1965).
104. Bauld N. L., Brown M. S., J. Am. Chem. Soc., 89, 5417 (1967).
105. Коулсон Ч., Валентность, изд-во «Мир», М., 1965.
106. Forman A., Murrell J. N., Orgel L. E., J. Chem. Phys., 31, 1129 (1959).
107. Lazdins D., Karplus M., J. Am. Chem. Soc., 87, 920 (1965).
108. Karplus M., Fraenkel G. K., J. Chem. Phys., 35, 1312 (1961).
109. Ward R. L., J. Am. Chem. Soc., 84, 332 (1962).
110. Henning J. C. M., de Waard C., Phys. Letters, 3, 139 (1962).
111. Geske D. H., Padmanabhan G. R., J. Am. Chem. Soc., 87, 1651 (1965).
112. Henning J. C. M., J. Chem. Phys., 44, 2139 (1966).
113. Talcott C. L., Myers R. J., Mol. Phys., 12, 549 (1967).
114. Freed J. H., Fraenkel G. K., J. Chem. Phys., 40, 1815 (1964).
115. Gulick W. M., Jr., Geske D. H., J. Am. Chem. Soc., 88, 4119 (1966).
116. Sullivan P. D., Bolton J. R., Geiger W. F., Jr., J. Am. Chem. Soc., 92, 4176 (1970).
117. Broze M., Luz Z., Silver B. L., J. Chem. Phys., 46, 4891 (1967).
118. Eaton D. R., Josey A. D., Phillips W. D., Benson R. E., Mol. Phys., 5, 407 (1962).
119. Sullivan P. D., J. Am. Chem. Soc., 90, 3618 (1968).
120. Glarum S. H., Marshall J. H., J. Chem. Phys., 44, 2884 (1966).
121. Kaiser E. T., Kevan L. (eds.), Radical Ions, chap. 1, 4—6, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1968.
122. Memory J. D., Quantum Theory of Magnetic Resonance Parameters, chap. 7, 8, McGraw-Hill Book Co., New York, 1968.

123. Wertz J. E., Auzins P., Griffiths J. H. E., Orton J. W., Disc. Faraday Soc., **28**, 136 (1959).
124. O'Mara W. C., Ph. D. Thesis, University of Minnesota, 1969.
125. Seitz F., Rev. Mod. Phys., **26**, 7 (1954).
126. Delbecq C. J., Hutchinson E., Schoemaker D., Yasaitis E. L., Yuster P. H., Phys. Rev., **187**, 1103 (1969).
127. Patten F. W., Keller F. J., Phys. Rev., **187**, 1120 (1969).
128. Абрагам А., Блини Б., Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, изд-во «Мир», М., 1972 (т. 1), 1973 (т. 2).
129. Geusic J. E., Brown L. C., Phys. Rev., **112**, 64 (1958).
130. Kneubühl F. K., Phys. kondens. Materie, **1**, 410 (1963).
131. Cheston W., Elementary Theory of Electric and Magnetic Fields, p. 151, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1964.
132. McConnell H. M., Strathdee J., Mol. Phys., **2**, 129 (1959).
133. Zeldes H., Trammell G. T., Livingston R., Holmberg R. W., J. Chem. Phys., **32**, 618 (1960).
134. Blinder S. M., J. Chem. Phys., **33**, 748 (1960).
135. Baker J. M., Davis E. R., Hurrell J. P., Proc. Roy. Soc. (London), **A308**, 403 (1960).
136. McConnell H. M., Proc. Natl. Acad. Sci., **44**, 766 (1958).
137. Rogers M. T., Whiffen D. H., J. Chem. Phys., **40**, 2662 (1964).
138. Pooley D., Whiffen D. H., Trans. Faraday Soc., **57**, 1445 (1961).
139. Zeldes H., Livingston R., J. Chem. Phys., **35**, 563 (1961).
140. Trammell G. T., Zeldes H., Livingston R., Phys. Rev., **110**, 630 (1958).
141. Weil J. A., Anderson J. H., J. Chem. Phys., **35**, 1410 (1961).
142. Zeldes H., Livingston R., Phys. Rev., **96**, 1702 (1954).
- 142a. Barrow G. M., Physical Chemistry, 2d ed., p. 803, McGraw-Hill Book Co., New York, 1966.
143. Kneubühl F. K., J. Chem. Phys., **33**, 1074 (1960).
144. Weil J. A., Hecht H. G., J. Chem. Phys., **38**, 281 (1963).
145. Ibers J. A., Swalen J. D., Phys. Rev., **127**, 1914 (1962).
146. Linsford J. H., Jayne J. P., J. Phys. Chem., **69**, 2182 (1965).
147. Adrian F. J., Cochran E. L., Bowers V. A., J. Chem. Phys., **43**, 462 (1965).
148. Cochran E. L., Adrian F. J., Bowers V. A., J. Chem. Phys., **34**, 1161 (1961).
149. Neiman R., Kivelson D., J. Chem. Phys., **35**, 156 (1961).
150. Эткинс П., Саймонс М., Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, изд-во «Мир», М., 1970.
151. Lefebvre R., Maruani J., J. Chem. Phys., **42**, 1480 (1965).
152. Knolle W. R., Ph. D. Dissertation, University of Minnesota, 1970.
153. Griffith O. M., Cornell D. W., McConnell H. M., J. Chem. Phys., **43**, 2909 (1965).
154. McConnell H. M., Heller C., Cole T., Fessenden R. W., J. Am. Chem. Soc., **82**, 766 (1960).
155. Horsfield A., Morton J. R., Whiffen D. H., Mol. Phys., **4**, 327 (1961).
156. Heller H. C., Schlick S., Cole T., J. Phys. Chem., **71**, 97 (1967).
157. Weissman S. I., Banfill D., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2534 (1953).
158. Басс А., Бройда Г. (ред.), Образование и стабилизация свободных радикалов, ИЛ, М., 1962.
159. Heller C., McConnell H. M., J. Chem. Phys., **32**, 1535 (1960).
160. Miyagawa I., Itoh K., J. Chem. Phys., **43**, 2915 (1965).
161. Weiner R. F., Koski W. S., J. Am. Chem. Soc., **85**, 873 (1963).
162. Morton J. R., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2325 (1964).
163. Ghosh D. K., Whiffen D. H., Mol. Phys., **2**, 285 (1959).
164. Morton J. R., Chem. Rev., **64**, 453 (1964).
- 164a. McLachlan A. D., Mol. Phys., **1**, 233 (1958).
- 164b. Lykos P. G., J. Chem. Phys., **32**, 625 (1960).

- 164b. *Horsfield A., Morton J. R., Whiffen D. H.*, *Mol. Phys.*, **4**, 425 (1961); **5**, 115 (1962).
- 164r. *McConnell H. M., Fessenden R. W.*, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1688 (1959).
165. *Heller C., Cole T.*, *J. Chem. Phys.*, **37**, 243 (1962).
166. *Adrian F. J., Cochran E. L., Bowers V. A.*, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1661 (1962).
167. *Cochran E. L., Adrian F. J., Bowers V. A.*, *J. Chem. Phys.*, **40**, 213 (1964).
168. *Castner T. G., Känzig W.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 178 (1957).
169. *Livingston R., Zeldes H.*, *J. Chem. Phys.*, **41**, 4011 (1964).
170. *Zeldes H.*, in *W. Low (ed.)*, *Paramagnetic Resonance*, vol. 2, p. 764, Academic Press Inc., New York, 1963.
171. *Atkins P. W., Symons M. C. R.*, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4794.
172. *Walsh A. D.*, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2296.
173. *Moore G. E.*, *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 1045 (1953).
174. *Bird G. R.*, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1040 (1956).
175. *Atkins P. W., Brivati J. A., Keen N., Symons M. C. R., Trevalion P. A.*, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4785.
176. *Chantry G. W., Horsfield A., Morton J. R., Whiffen D. H.*, *Mol. Phys.*, **5**, 233 (1962).
177. *Livingston R., Zeldes H., Taylor E. H.*, *Disc. Faraday Soc.*, **19**, 166 (1955).
178. *Hall J. L., Schumacher R. T.*, *Phys. Rev.*, **127**, 1892 (1962).
179. *Kon H.*, *J. Chem. Phys.*, **41**, 573 (1964).
180. *Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A., Jen C. K.*, *J. Chem. Phys.*, **32**, 963 (1960).
181. *Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A., Jen C. K.*, *Phys. Rev.*, **104**, 846 (1956).
182. *Adrian F. J.*, *J. Chem. Phys.*, **32**, 972 (1960).
183. *Bessent R. G., Hayes W., Hodby J. W.*, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A297**, 376 (1967).
184. *Delbecq C. J., Smaller B., Yuster P. H.*, *Phys. Rev.*, **104**, 599 (1956).
185. *Kerkhoff F., Martienssen W., Sander W.*, *Z. Physik*, **173**, 184 (1963).
186. *Cole T., McConnell H. M.*, *J. Chem. Phys.*, **29**, 451 (1958).
187. *Jen C. K., Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A.*, *Phys. Rev.*, **112**, 1169 (1958).
188. *Wylie D. W., Shuskus A. J., Young C. G., Gillian O. R., Levy P. W.*, *Phys. Rev.*, **125**, 451 (1962).
189. *Smith W. V., Sorokin P. P., Gelles I. L., Lasher G. J.*, *Phys. Rev.*, **115**, 1546 (1959).
190. *Fehér G.*, *Phys. Rev.*, **114**, 1219 (1959).
191. *Känzig W., Cohen M. H.*, *Phys. Rev. Letters*, **3**, 509 (1959).
192. *Känzig W.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 479 (1962).
193. *Griffiths J. H. E., Owen J., Ward I. M.*, in *Reports Conference on Defects in Crystalline Solids*, p. 81, Bristol, 1954, The Physical Society, London, 1955.
194. *Doyle W. T., Williams W. L.*, *Phys. Rev., Letters*, **6**, 537 (1961).
195. *Holton W. C., Blum H.*, *Phys. Rev.*, **125**, 89 (1962).
196. *King G. J., Carlson F. F., Miller B. S., McMillan R. C.*, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1499 (1961).
197. *King G. J., Carlson F. F., Miller B. S., McMillan R. C.*, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1441 (1961).
198. *Arends J.*, *Phys. Status Solidi*, **7**, 805 (1965).
199. *Hayes W.*, in *"Paramagnetic Resonance"*, p. 271, C. K. Coogan, et al. (eds.), Plenum Press, New York, 1970.
200. *Du Varney R. C., Garrison A. K., Thorland R. H.*, *Phys. Rev.*, **188**, 657 (1969).
201. *Smith J. M., Vehse W. E.*, *Phys. Letters*, **31A**, 147 (1970).
202. *Seidel H., Wolf H. C.*, *Phys. Status Solidi*, **11**, 3 (1965).

203. *Markham J. J.*, F-Centers in Alkali Halides, chaps. 6—8, suppl. 8 of "Solid State Physics", F. Seitz and D. Turnbull (eds.), Academic Press Inc., New York, 1966.
204. *Känzig W., Woodruff T. O.*, J. Phys. Chem. Solids, **9**, 70 (1958).
205. *Henderson B., Wertz J. E.*, Advan. Phys., **17**, 749 (1968).
206. *Людвиг Дж., Вудберн Г.*, Электронный спиновый резонанс в полупроводниках, изд-во «Мир», М., 1964.
207. *Fehér G.*, in W. Low (ed.), "Paramagnetic Resonance", p. 715, Academic Press Inc., New York, 1963.
208. *Cook R. J., Rowlands J. R., Whiffen D. H.*, Mol. Phys., **7**, 31 (1963).
209. *Morton J. R.*, Mol. Phys., **5**, 217 (1962).
210. *Cohen M. H., Könzig W., Woodruff T. O.*, J. Phys. Chem. Solids, **11**, 120 (1959).
211. *Freed J. H., Fraenkel G. K.*, J. Chem. Phys., **39**, 326 (1963).
212. *Bloch F.*, Phys. Rev., **70**, 460 (1946).
213. *Gutowsky H. S., McCall D. W., Slichter C. P.*, J. Chem. Phys., **21**, 279 (1953).
214. *Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г.*, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962, гл. 10.
215. *Gutowsky H. S., Holm C. H.*, J. Chem. Phys., **25**, 1228 (1956).
216. *Fraenkel G. K.*, J. Phys. Chem., **71**, 139 (1967).
217. *Lloyd J. P., Pake G. E.*, Phys. Rev., **94**, 579 (1954).
218. *Miller T. A., Adams R. N.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5713 (1966).
219. *Cole T., Heller C.*, J. Chem. Phys., **34**, 1085 (1961).
- 219a. *Ward R. L., Weissman S. I.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2086 (1957).
220. *Ovenall D. W., Whiffen D. H.*, Mol. Phys., **4**, 135 (1961).
- 220a. *Zandstra P. J., Weissman S. I.*, J. Chem. Phys., **35**, 757 (1961).
221. *Horsfield A., Morton J. R., Rowlands J. R., Whiffen D. H.*, Mol. Phys., **5**, 241 (1962).
- 221a. *Weissman S. I.*, Z. Elektrochem., **64**, 47 (1964).
222. *Sheppard W. A.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2410 (1965).
223. *Carrington A., Longuet-Higgins H. C.*, Mol. Phys., **5**, 447 (1962).
224. *Hirota N.*, J. Phys. Chem., **71**, 127 (1967).
225. *Bolton J. R., Carrington A.*, Mol. Phys., **5**, 161 (1962).
226. *Freed J. H., Fraenkel G. K.*, J. Chem. Phys., **37**, 1156 (1962).
227. *Sullivan P. D., Bolton J. R.*, Advan. Mag. Resonance, **4**, 39 (1970).
228. *Smith I. C. P., Carrington A.*, Mol. Phys., **12**, 439 (1967).
229. *Carrington A.*, Mol. Phys., **5**, 425 (1962).
230. *Sullivan P. D.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4294 (1967).
231. *Sullivan P. D., Bolton J. R.*, The Alternating Line Width Effect, in J. S. Waugh (ed.), "Advances in Magnetic Resonance", vol. 4, pp. 39—85, Academic Press Inc., New York, 1970.
232. *Adam F. C., Weissman S. I.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1518 (1958).
233. *Redfield A. G.*, The Theory of Relaxation Processes, in of J. S. Waugh (ed.), "Advances in Magnetic Resonance", vol. 1, p. 1, Academic Press Inc., New York, 1965.
234. *de Boer E., Mackor E. L.*, J. Chem. Phys., **38**, 1450 (1963).
235. *Das M. R., Fraenkel G. K.*, J. Chem. Phys., **42**, 1350 (1965).
236. *Wilson R., Kivelson D.*, J. Chem. Phys., **44**, 154 (1966).
237. *Nyberg G.*, Mol. Phys., **12**, 69 (1967).
238. *Atkins P. W., Kivelson D.*, J. Chem. Phys., **44**, 169 (1966).
239. *Standley K. J., Vaughan R. A.*, Electron Spin Relaxation Phenomena in Solids, chaps. 5—8, Adam Hilger, Ltd., London, 1969.
240. *Pescia J.*, J. Physique, **27**, 782 (1966).
241. *Bolton J. R., Fraenkel G. K.*, J. Chem. Phys., **41**, 944 (1964).
242. *Freed J. H., Fraenkel G. K.*, J. Chem. Phys., **41**, 699 (1964).

243. *Tinkham M.*, Group Theory and Quantum Mechanics, p. 143, McGraw-Hill Book Co., New York, 1964.
244. *Hornig A. W., Hyde J. S.*, Mol. Phys., **6**, 33 (1963).
245. *Hameka H. F., Oosterhoff L. J.*, Mol. Phys., **1**, 358 (1958).
246. *Hutchison C. A., Jr., Mangum B. W.*, J. Chem. Phys., **34**, 908 (1961).
247. *McClure D. S.*, J. Chem. Phys., **22**, 1668 (1954).
248. *McClure D. S.*, J. Chem. Phys., **24**, 1 (1956).
249. *de Groot M. S., van der Waals J. H.*, Mol. Phys., **6**, 545 (1963).
250. *Hirota N., Hutchison C. A., Jr., Palmer P.*, J. Chem. Phys., **40**, 3717 (1964).
251. *Hirota N., Hutchison C. A., Jr.*, J. Chem. Phys., **42**, 2869 (1965).
252. *Schwoerer M., Wolf H. C.*, Molec. Crystals, **3**, 177 (1967).
253. *Franck J., Teller E.*, J. Chem. Phys., **6**, 861 (1938).
254. *Sternlicht H., McConnell H. M.*, J. Chem. Phys., **35**, 1793 (1961).
255. *Haarer D., Schmid D., Wolf H. C.*, Phys. Status Solidi, **23**, 633 (1967).
256. *Haarer D., Wolf H. C.*, Phys. Status Solidi, **33**, K117 (1969).
257. *Thomas D. D., Merkl A. W., Hildebrandt A. F., McConnell H. M.*, J. Chem. Phys., **40**, 2588 (1964).
258. *van Doorn C. Z., Haven Y.*, Philips Res. Rept., **11**, 479 (1956).
259. *van Doorn C. Z., Haven Y.*, Philips Res. Rept., **12**, 309 (1957).
260. *Seidel H.*, Phys. Letters, **7**, 27 (1963).
261. *Yager W. A., Wasserman E., Cramer R. M. R.*, J. Chem. Phys., **37**, 1148 (1962).
262. *de Groot M. S., van der Waals J. H.*, Physica, **29**, 1128 (1963).
263. *Wasserman E., Snyder L. C., Yager W. A.*, J. Chem. Phys., **41**, 1763 (1964).
264. *Jesse R. E., Biloen P., Prins R., van Voorst J. D. W., Hoijsink G. J.*, Mol. Phys., **6**, 633 (1963).
265. *Trozzolo A. M., Wasserman E., Yager W. A.*, J. Chim. Phys., **1964**, 1663.
266. *Hirota N., Weissman S. I.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2538 (1964).
267. *Brown I. M., Weissman S. I., Snyder L. C.*, J. Chem. Phys., **42**, 1105 (1965).
268. *de Groot M. S., van der Waals J. H.*, Mol. Phys., **3**, 190 (1960).
269. *van der Waals J. H., de Groot M. S.*, Mol. Phys., **2**, 333 (1959).
270. *van der Waals J. H., de Groot M. S.*, Mol. Phys., **3**, 190 (1960).
271. *Kottis P., Lefebvre R.*, J. Chem. Phys., **39**, 393 (1963).
272. *Breslow R., Chang H. W., Yager W. A.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 203 (1963).
273. *Glasbeek M., van Voorst J. D. W., Hoijsink G. J.*, J. Chem. Phys., **45**, 1852 (1966).
274. *Bernheim R. A., Bernard H. W., Wang P. S., Wood L. S., Skell P. S.*, J. Chem. Phys., **53**, 1280 (1970).
275. *Bernheim R. A., Bernard H. W., Wang P. S., Wood L. S., Skell P. S.*, J. Chem. Phys., **54**, 3223 (1971).
276. *Bernheim R. A., Kempf R. J., Reichenbecher E. F.*, J. Mag. Res., **3**, 5 (1970).
277. *Wasserman E., Kuck V. J., Hutton R. S., Anderson E. D., Yager W. A.*, J. Chem. Phys., **54**, 4120 (1971).
278. *Higuchi J.*, J. Chem. Phys., **38**, 1237 (1963).
279. *Sharma R. D.*, J. Chem. Phys., **38**, 2350 (1963).
280. *Sharma R. D.*, J. Chem. Phys., **41**, 3259 (1964).
281. *Harrison J. F.*, private communication.
282. *Bernheim R. A., Kempf R. J., Gramas J. V., Skell P. S.*, J. Chem. Phys., **43**, 196 (1965).
283. *Coope J. A. R., Farmer J. B., Gardner C. L., McDowell C. A.*, J. Chem. Phys., **42**, 54 (1965).
284. *Wasserman E., Trozzolo A. M., Yager W. A., Murray R. W.*, J. Chem. Phys., **40**, 2408 (1964).

285. Wasserman E., Barash L., Yager W. A., J. Am. Chem. Soc., 87, 2075 (1965).
286. Trozzolo A. M., Murray R. W., Smolinsky G., Yager W. A., Wasserman E., J. Am. Chem. Soc., 85, 2526 (1963).
287. Thomson C., J. Chem. Phys., 41, 1 (1964).
288. Hutchison C. A., Jr., Pearson R. G., J. Chem. Phys., 47, 520 (1967).
289. Bleaney B., Bowers K. D., Proc. Roy. Soc. (London), A214, 451 (1952).
290. van Niekerk J. N., Schoening F. K. L., Nature, 171, 36 (1953).
291. van Niekerk J. N., Schoening F. K. L., Acta Cryst., 6, 501 (1953).
292. Glarum S. H., Marshall J. H., J. Chem. Phys., 47, 1374 (1967).
293. Reitz D. C., Weissman S. I., J. Chem. Phys., 33, 700 (1960).
294. Luckhurst G. R., Mol. Phys., 10, 543 (1966).
295. Dupeyre R. M., Lemaire H., Rassat A., J. Am. Chem. Soc., 87, 3771 (1965).
296. Briere R., Dupeyre R. M., Lemaire H., Morat C., Rassat A., Rey P., Bull. Soc. Chim. France, 11, 3290 (1965).
297. Hutchison C. A., Jr., Kowalsky A., Pastor R. C., Wheland G. W., J. Chem. Phys., 20, 1485 (1952).
298. McConnell H. M., J. Chem. Phys., 33, 1868 (1960).
299. Waring R. K., Jr., Sloan G. J., J. Chem. Phys., 40, 772 (1964).
300. Zahlen A. B. (ed.), The Triplet State—Beirut Symposium, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1967.
301. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М., Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, изд-во «Мир», М., 1972.
302. Seidel H., Schworer M., Schmid D., Z. Physik, 182, 398 (1965).
303. Wasserman E., Murray R. W., Yager W. A., Trozzolo A. M., Smolinsky G., J. Am. Chem. Soc., 89, 5076 (1967).
304. Itoh K., Chem. Phys. Letters, 1, 235 (1967).
305. Dowsing R. D., J. Mag. Res., 2, 332 (1970).
- 305a. Orton J. W., Electron Paramagnetic Resonance, Iliffe Books, Ltd., London, 1968.
306. Sinclair V. C., Robertson J. M., McL. Mathieson A., Acta Cryst., 3, 251 (1950).
- 306a. McGarvey B. R., Electron Spin Resonance, in R. L. Carlin (ed.), "Transition Metal Chemistry", pp. 89—201, Marcel Dekker, Inc., New York, 1966.
307. Herzberg G., Atomic Spectra and Atomic Structure, pp. 106 ff., Dover Publications, Inc., New York, 1944.
308. Owen J., Thornley J. H. M., Rept. Prog. Phys., 29, 675 (1966).
309. Hutchings M. T., in F. Seitz and D. Turnbull (eds.), "Solid State Physics", vol. 16, p. 227, Academic Press, Inc., New York, 1965.
310. Dunn T. M., McClure D. S., Pearson R. G., Some Aspects of Crystal Field Theory, p. 10, Harper and Row, Publishers, Inc., 1965.
311. Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc., A65, 209 (1952).
312. McClure D. S., Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals, Academic Press Inc., New York, 1959.
313. Горди В., Смит В., Трамбаруло Р., Радиоспектроскопия, М.—Л., 1955.
314. Griffith J. S., The Theory of Transition Metal Ions, p. 111, Cambridge University Press, 1961.
315. O'Mara W. C., Davies J. J., Wertz J. E., Phys. Rev., 179, 816 (1969).
316. Bleaney B., Phil. Mag., 42, 441 (1951).
- 316a. Bleaney B., Proc. Phys. Soc., A73, 939 (1959).
- 316b. Koster G. F., Statz H., Phys. Rev., 113, 445 (1959).
317. Tanabe Y., Sugano S., J. Phys. Soc., Japan, 9, 753, 766 (1954).
318. Geschwind S., Remeika J. P., J. Appl. Phys., 33, Suppl., 370 (1962).
319. Banks E., Greenblatt M., McGarvey B. R., J. Chem. Phys., 47, 3772 (1967).

320. *McCarvey B. R.*, in T. F. Yen (ed.), "Electron Spin Resonance of Metal Complexes", p. 1, Plenum Press, Plenum Publishing Corporation, New York, 1969.
321. *Mahootian N., Kikuchi C., Viehmann W.*, J. Chem. Phys., **48**, 1097 (1968).
322. *Assour J. M.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4701 (1965).
323. *Danon J., Muniz R. P. A., Panepucci H.*, J. Chem. Phys., **41**, 3651 (1964).
324. *van Voorst J. D. W., Hemmerich P.*, J. Chem. Phys., **45**, 3914 (1966).
325. *McMillan J. A., Smaller B.*, J. Chem. Phys., **35**, 1698 (1961).
326. *Garofano T., Palma-Vittorelli M. B., Palma M. U., Persico F.*, Paramagnetic Resonance, Proc. Intern. Conf., 1st, Jerusalem, **2**, 582 (1962).
327. *Orton J. W., Auzins P., Griffiths J. H. E., Wertz J. E.*, Proc. Phys. Soc., **78**, 554 (1961).
328. *Orton J. W., Wertz J. E., Auzins P.*, Phys. Rev. Letters, **6**, 339 (1963).
329. *Schneider J., Räuber A.*, Phys. Letters, **21**, 380 (1966).
330. *Holton W. C., Schneider J., Estle T. L.*, Phys. Rev., **133A**, 1638 (1964).
331. *Ludwig G. W., Woodbury H. H.*, in F. Seitz and D. Turnbull (eds.), "Solid State Physics", vol. 1, p. 265, Academic Press Inc., New York, 1962.
332. *Blumberg W. E., Eisinger J., Geschwind S.*, Phys. Rev., **130**, 900 (1963).
333. *Hoskins R. H., Pastor R. C., Trigger K. R.*, J. Chem. Phys., **30**, 1630 (1959).
334. *Culvahouse J. W.*, J. Chem. Phys., **36**, 2720 (1962).
335. *Gerritsen H. J., Sabisky E. S.*, Phys. Rev., **125**, 1853 (1962).
336. *Ham F. S., Ludwig C. W.*, in W. Low (ed.), "Paramagnetic Resonance", vol. 1, p. 130, Academic Press Inc., New York, 1963.
337. *Carrington A., Ingram D. J. E., Lott K. A. K., Schonland D. S., Symons M. C. R.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A254**, 101 (1960).
338. *Low W., Offenbacher*, in F. Seitz and D. Turnbull (eds.), "Solid State Physics", vol. 17, p. 135, Academic Press Inc., New York, 1965.
339. *McGarvey B. R.*, J. Chem. Phys., **41**, 3743 (1964).
340. *Lacroix R., Emch G.*, Helv. Phys. Acta, **35**, 592 (1962).
341. *Ham F. S., Ludwig G. W., Watkins G. D., Woodbury H. H.*, Phys. Rev. Letters, **5**, 468 (1960).
342. *Hall T. P. P., Hayes W.*, J. Chem. Phys., **32**, 1871 (1960).
343. *Kirkpatrick E. S., Müller K. A., Rubins R. S.*, Phys. Rev., **135**, A86 (1964).
344. *Hertel G. R., Clark H. M.*, J. Phys. Chem., **65**, 1930 (1961).
345. *Shuskus A. J.*, Phys. Rev., **127**, 1529 (1962).
346. *Title R. S.*, Phys. Rev., **131**, 623 (1963).
347. *Levanon H., Stein G., Luz Z.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5292 (1968).
348. *Abragam A., Pryce M. H. L.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A205**, 135 (1951).
349. *Куска Х., Роджерс М.*, ЭПР комплексов переходных металлов, изд-во «Мир», М., 1970.
350. *Davies J. J., Wertz J. E.*, J. Mag. Res., **1**, 500 (1969).
351. См. [306a].
352. *Kuska H. A., Rogers M. T.*, Inorg. Chem., **5**, 313 (1966).
353. *Гешвинд С.*, в сб. «Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах», изд-во «Мир», М., 1970, стр. 103.
354. *McGarvey B. R.*, J. Chem. Phys., **38**, 388 (1963).
355. *Bleaney B., O'Brien M. C. M.*, Proc. Phys. Soc., **B69**, 1216 (1956).
356. *Low W., Weger M.*, Phys. Rev., **118**, 1119, 1130 (1960).
357. *Low W.*, in F. Seitz and D. Turnbull (eds.), "Solid State Physics", suppl. 2, p. 87, Academic Press, Inc., New York, 1960.
358. *Lambe J., Kikuchi C.*, Phys. Rev., **118**, 71 (1960).
359. *Зверев Г. М., Прохоров А. М.*, ЖЭТФ, **7**, 707 (1958).
360. *Foner S., Low W.*, Phys. Rev., **120**, 1585 (1960).
361. *Hoskins R. H., Soffer B. H.*, Phys. Rev., **133**, A490 (1964).
362. *Thornley J. H. M., Windsor C. G., Owen J.*, Proc. Roy. Soc., (London), **A284**, 252 (1965).

363. Low W., Phys. Rev., **109**, 256 (1958).
364. Low W., Rubins R. S., Phys. Letters (Netherlands), **1**, 316 (1962).
365. Low W., Suss J. T., Bull. Am. Phys. Soc., **9**, 36 (1964).
366. Ham F. S., in S. Geschwing (ed.), "Electron Paramagnetic Resonance", Plenum Press, Plenum Publishing Corporation, New York, 1969.
367. Coffman R. E., J. Chem. Phys., **48**, 609 (1968).
368. Берсукер И. Б., ЖЭТФ, **16**, 933 (1963); **17**, 836 (1964).
369. Low W., Llewellyn P. M., Phys. Rev., **110**, 842 (1958).
370. McGarvey B. R., Onorg. Chem., **5**, 476 (1966).
371. Hayes R. G., J. Chem. Phys., **44**, 2210 (1966).
372. Weissman S. I., Cohn M., J. Chem. Phys., **27**, 1440 (1957).
373. Bleaney B., Llewellyn P. M., Pryce M. H. L., Hall G. R., Phil. Mag., **45**, 992 (1954).
374. Лой В., Параманитный резонанс в твердых телах, ИЛ, М., 1962.
375. Griffiths J. H. E., Owen J., Proc. Roy. Soc. (London), **A213**, 459 (1952); **A226**, 96 (1954); Proc. Phys. Soc., **A65**, 951 (1952).
376. Ballhausen C. J., Gray H. B., "Molecular Orbital Theory", chap. 8, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1964.
377. Beringer R., Castle J. G., Jr., Phys. Rev., **78**, 581 (1950).
378. Radford H. E., Phys. Rev., **122**, 114 (1960).
379. Radford H. E., J. Chem. Phys., **40**, 2732 (1964).
380. Daniels J. M., Dorain P. B., J. Chem. Phys., **40**, 1160 (1964); **45**, 26 (1966).
381. Carrington A., Proc. Roy. Soc. (London), **A302**, 291 (1968).
382. Carrington A., Levy D. H., Miller T. A., Advan. Chem. Phys., **18**, 149 (1970).
383. Герцберг Г., Электронные спектры и строение многоатомных молекул, изд-во «Мир», М., 1969.
384. Герцберг Г., Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
385. Brown R. L., Radford H. E., Phys. Rev., **147**, 6 (1966).
386. Jefferts K. B., Phys. Rev. Letters, **23**, 1476 (1969).
387. Feher G., Phys. Rev., **103**, 834 (1956).
388. Hyde J. S., J. Chem. Phys., **43**, 1806 (1965).
389. Seidel H., Z. Physik, **165**, 218, 239 (1961).
390. Davies E. R., Reddy T. Rs., Phys. Letters, **31A**, 398 (1970).
391. Feher G., Gere E. A., Phys. Rev., **114**, 1245 (1959).
392. Lambe J., Laurance N., McIrvine E. C., Terhune R. W., Phys. Rev., **122**, 1161 (1961).
393. Doyle W. T., Phys. Rev., **126**, 1421 (1962).
394. Hyde J. S., Maki A. H., J. Chem. Phys., **40**, 3117 (1964).
395. Freed J. H., J. Chem. Phys., **43**, 2312 (1965).
396. Freed J. H., J. Phys. Chem., **71**, 38 (1967).
397. Freed J. H., Leniart D. S., Hyde J. S., J. Chem. Phys., **47**, 2762 (1967).
398. Allendoerfer R. D., Maki A. H., J. Mag. Res., **3**, 396 (1970).
399. Kravitz L. C., Piper W. W., Phys. Rev., **146**, 322 (1966).
400. Rist G. H., Hyde J. S., J. Chem. Phys., **52**, 4633 (1970).
401. Hyde J. S., Chien J. C. W., Freed J. H., J. Chem. Phys., **48**, 4211 (1968).
402. Hyde J. S., Sneed R. C., Rist G. H., J. Chem. Phys., **51**, 1404 (1969).
403. Fry D. J. I., Llewellyn P. M., Proc. Roy. Soc. (London), **A266**, 84 (1962).
404. Bowers K. D., Owen J., Rept. Progr. Phys., **18**, 304 (1955); Orton J. W., Rept. Progr. Phys., **22**, 204 (1959).
405. Commoner B., Townsend J., Pake G. E., Nature, **174**, 689 (1954).
406. Calvin M., Androes G. M., Biophys. J., **2**, 217 (1962).
407. Блойс М., мл., Броун Г. и др. (ред.), Свободные радикалы в биологических системах, ИЛ, М., 1963.

408. *Ehrenberg A., Malmström B. G., Vönnngard T.*, (eds.), *Magnetic Resonance in Biological Systems*, 2d International Conference, Stockholm, Pergamon Press, Inc., New York, 1966.
409. *Schoffa G.*, *Elektronspinresonanz in der Biologie*, Verlag, G. Braun, Karlsruhe, 1964.
410. *Nicolau C. et al.*, *Resonanta Paramagnetica Electronica — Applicatii in Chimie si Biologie*, Editura Technica, Bucuresti, 1966.
411. *Bray R. C.*, *FEBS Letters*, **5**, 1 (1969).
412. *Swartz H. M., Bolton J. R., Borg D. C.* (eds.), *Biological Applications of Electron Spin Resonance*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1972.
413. *Michaelis L.*, *J. Biol. Chem.*, **92**, 211 (1931).
414. *Beinert H., Palmer G.*, *Advan. Enzymology*, **27**, 105 (1965).
415. *Yamazaki I., Mason H. S., Piette L. H.*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1**, 336 (1959).
416. *Yamazaki I., Mason H. S., Piette L.*, *J. Biol. Chem.*, **235**, 2444 (1960).
417. *Yamazaki I., Piette L.*, *Biochim. Biophys. Acta*, **50**, 62 (1960); **77**, 47 (1963).
418. *Piette L., Bulow G., Yamazaki I.*, *Biochim. Biophys. Acta*, **88**, 120 (1964).
419. *Chance B., Eisenhardt R., Gibson Q. H., Lonberg-Holm K. K.*, (eds.), *Rapid Mixing and Sampling Techniques in Biochemistry*, Academic Press, Inc., New York, 1964.
420. *Borg D. C., Elmore J. J., Jr.*, in *A. Ehrenberg et al.* (eds.), *Magnetic Resonance in Biological Systems*, p. 383, Pergamon Press, Inc., New York, 1967.
421. *Путте Л., Ямасаки И., Мейзон Г.*, в сб. «Свободные радикалы в биологических системах», под ред. М. Блойса, мл., Г. Броуна и др. ИЛ, М., 1963, стр. 237.
422. *Eriksson L. E. G., Ehrenberg A.*, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1437 (1964).
423. *Eriksson L. E. G., Hyde J. S., Ehrenberg A.*, *Biochim. Biophys. Acta*, **192**, 211 (1969).
424. *Ehrenberg A., Müller F., Hemmerich P.*, *European J. Biochem.*, **2**, 286 (1967).
425. *Ehrenberg A., Eriksson L. E. G., Müller F.*, in *E. C. Slater* (ed.), *Flavins and Flavoproteins*, p. 37, Elsevier Publishing, Co., Amsterdam, 1966.
426. *Van Niel C. B.*, *Advan. Enzymology*, **1**, 263 (1941).
427. *Commoner B., Heise J. J., Townsend J.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **42**, 710 (1956).
428. *Sogo P. B., Pon N. G., Calvin M.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **43**, 387 (1957).
429. *Weaver E. C.*, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **19**, 283 (1968).
430. *Calvin M., Andrees G. M.*, in «*Microalgae and Photosynthetic Bacteria*», pp. 319—335, University of Tokyo Press, Tokyo, Japan, 1963.
431. *Heise J. J., Treharne R. W.*, *Develop. Appl. Spectry*, **3**, 340 (1964).
432. *Теренин А. Н., Холмогоров В. Е.*, *Биохимия и биофизика фотосинтеза*, Изд. АН СССР, 1965, т. 5.
433. *Kohl D. H.*, in *H. M. Swartz, J. R. Bolton and D. C. Borg* (eds.), *Biological Applications of Electron Spin Resonance*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1972.
434. *Calvin M., Andrees G. M.*, *Science*, **138**, 867 (1962).
435. *Weaver E. C.*, *Arch. Biochem. Biophys.*, **99**, 193 (1962).
436. *Bennett J. E., Gibson J. F., Ingram D. J. E.*, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A240**, 67 (1957).
437. *Ehrenberg A.*, *Arkiv Kemi*, **19**, 119 (1962).
438. *Mahler H. R., Elowe D. G.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5769 (1953).
439. *Tsibris J. C. M., Tsai R. L., Gunsalus I. C., Orme-Johnson W. H., Hansen R. E., Beinert H.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **59**, 959 (1968).
440. *Der Vartanian D. V., Orme-Johnson W. H., Hansen R. E., Beinert H.*,

- Tsai R. L., Tsibris J. C. M., Bartholomaeus R. C., Gunsalus I. C.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **26**, 569 (1967).
441. *Orme-Johnson W. H., Hansen R. E., Beinert H., Tsibris J. C. M., Bartholomaeus R. C., Gunsalus I. C.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **60**, 368 (1968).
442. *Malkin R., Rabinowitz J. C.*, Ann. Rev. Biochem., **36**, 113 (1967).
443. *San-Pietro A.*, (ed.), Non-heme Iron Proteins: Role in Energy Conversion, Antioch. Press, Yellow Springs, Ohio, 1965.
444. *Beinert H.*, in H. M. Swartz, J. R. Bolton and D. C. Borg (eds.), Biological Applications of Electron Spin Resonance, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1972.
445. Synvar Associates, 3221 Porter Dr., Palo Alto, Calif., 94303.
446. *Stone T. J., Buckman T., Nordio P. L., McConnell H. M.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **54**, 1010 (1965).
447. *Гамильтон К., Макконнелл Г.*, Успехи химии, **39**, 531 (1970).
448. *Griffith O. H., Waggoner A. S.*, Accounts Chem. Res., **2**, 17 (1969).
449. *Smith I. C. P.*, in H. M. Swartz, J. R. Bolton and D. C. Borg (eds.), Biological Applications of Electron Spin Resonance, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1972.
450. *Дирак П. А. М.*, Основные принципы квантовой механики, М., 1959.
451. *Hall G. G.*, Matrices and Tensors, chap. 4, Pergamon Press, Oxford, England, 1963.
452. *Edmonds A. R.*, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1960.
453. *Rose M. E.*, Elementary Theory of Angular Momentum, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1957.
454. *Breit G., Rabi I. I.*, Phys. Rev., **38**, 2082L (1931).
455. *Nafe J. E., Nelson B. E.*, Phys. Rev., **73**, 718 (1948).
456. *Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж.*, Квантовая химия, гл. 8, ИЛ, М., 1948.
457. *Beringer R., Heald M. A.*, Phys. Rev., **95**, 1474 (1954).
458. *Kusch P.*, Phys. Rev., **100**, 1188 (1955).
459. *Рамзей Н.*, Молекулярные пучки, ИЛ, М., 1960.
460. *Cole T., Kushida T., Heller H. C.*, J. Chem. Phys., **38**, 2915 (1963).
461. *Пул Ч.*, Техника ЭПР-спектроскопии, изд-во «Мир», М., 1970.
462. *Wilmshurst T. H.*, Electron Spin Resonance Spectrometers, Hilger, London, 1967.
463. См. [13].
464. *Feher G.*, Bell System Tech. J., **36**, 449 (1957).
465. *Walhurst H.*, J. Chem. Phys., **35**, 1708 (1961).
466. *Smith G. W.*, J. Appl. Phys., **35**, 1217 (1964).
467. *Попл. Дж., Шнейдер В., Бернстейн Г.*, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
468. *Randolph M. L.*, Rev. Sci. Instr., **31**, 949 (1960).
469. *Randolph M. L.*, in H. M. Swartz, J. R. Bolton and D. C. Borg (eds.), Biological Applications of Electron Spin Resonance, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1972.
470. *Jones M. T.*, J. Chem. Phys., **38**, 2592 (1963).
471. *Segal B. G., Kaplan M., Fraenkel G. K.*, J. Chem. Phys., **43**, 4191 (1965).
472. *Knolle W. R.*, Ph. D. Thesis, University of Minnesota, 1970.
473. *Anderson J. M.*, Mathematics for Quantum Chemistry, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1966.
474. *Bak T., Lichtenberg J.*, Vectors, Tensors and Groups, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1966.
475. *Най Дж.*, Физические свойства кристаллов, ИЛ, М., 1960 (имеется перевод 2-го изд.: изд-во «Мир», М., 1967).
476. *Taylor B. N., Parker W. H., Langenberg D. N.*, Rev. Mod. Phys., **41**, 375 (1969).

- 477. *Morton J. R., Rowlands J. R., Whiffen D. H.*, National Physical Laboratory Bulletin, No. BPR 13, 1962.
- 478. *Flügge S. (ed.)*, Handbook of Chemistry and Physics, 50th ed., p. E75, 1969.
- 479. *Whiffen D. H.*, J. Chim. Phys., **61**, 1589 (1964).
- 480. *Goodman B. A., Raynor J. B.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 3406 (1970).
- 481. *Kusch P., Taub H.*, Phys. Rev., **75**, 1477 (1949).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная интенсивность поглощения** 501—504
- Автоматическая подстройка частоты** 33, 38
- Азот, атом в алмазе** 198, 204
- Актиноиды, ионы** 368, 369
- Алифатические радикалы** 182—187
- Алильные радикалы, значения Q** 132, 133
- Аллил**
 анион- и катион-радикалы 104
 волновые функции по теории МОХ 103, 104, 129
 радикал, расчет спиновых плотностей 129—131
 сверхтонкое расщепление на протонах 120
 Q_α 122
- Альтернантные углеводороды**
 нечетные 109, 116
 четные 108
- Альтернирование ширины линий** 223—230
- Анизотропия сверхтонкого расщепления** 151—154, 157
- Анизотропное сверхтонкое взаимодействие** 151—164
 ^{13}C 186
 ^{19}F 187
 ^1H 187
 ^1H в CH 183
 ^{14}N 186
 для других ядер 511
- Анизотропный g -фактор** 143—151
- Антисимметричная матрица** 436
- Антисимметричная орбиталь** 115
 H_2^+ 102
- Антисимметричное состояние** 238
- Антисимметричные волновые функции** 429
- Антрацен**
 анион-радикал 73, 75, 81, 86, 138, 507
 СТВ с ^{13}C 117, 139
 катион-радикал 116, 117, 139
 СТВ с ^{13}C 117, 139
 триплетный экситон 275
- Архимедова антипризма** 364
- Аскорбиновая кислота, радикал** 411
- Аттенуатор микроволновой** 33, 38
- Аценафтен, анион-радикал** 90
- Бактерии фотосинтезирующие** 413—415
 культивируемые на $^2\text{H}_2\text{O}$ 414
 фотоиндуцированные сигналы ЭПР 414
- Бактериохлорофилл** 415
- Бензил, радикал**
 плотность неспаренного электрона 110
 СТВ 113
- Бензол**
 анион-радикал
 алкилзамещенные производные 114
 влияние заместителей на СТВ 110—117
 дейтерозамещенный 113
 германийзамещенный 114
 кремнийзамещенный 116
 метилзамещенный 114
 цианозамещенный 116
 волновые функции по методу МОХ 111
 катион-радикал
 алкилзамещенные производные 114
 энергии по методу МОХ 106, 111
 n -Бензосемихинон

- альтернирование ширины линий
223, 225, 226
- анион-радикал 64, 65
как стандарт g -фактора 504
СТВ с ^{17}O 139
- катион-радикал 90, 91
СТВ с ^{17}O 139
- нейтральный радикал 91
- Биномальное распределение интен-
сивностей 63
- Бирадикалы 13, 268—273
обменное взаимодействие 268—
272
полимеры 273
- Бифенилен, анион-радикал 71, 72, 84
коэффициенты по методу МОХ
и энергии 122
- Блоха уравнения 213
- Болометр 40
- Больцмана распределение 209
- Бра (вектор) 25, 436
- Брейта—Раби диаграмма 475
- Бутадиен, анион-радикал 68, 70, 90,
106, 140
- Быстрое прохождение, условия 392
- Ванадил**, ацетилацетонат, спин-вра-
щательное взаимодействие 235
- Вариационный принцип 99
- Вековой определитель
для атома водорода 475
для ионов в F -состоянии 294
для триплетных состояний 244
для электронных систем 103
для молекул H_2^+ 91
определение 439
- Вековые уравнения 101, 439, 440
- Векторы 429—431
скалярное, векторное и внешнее
произведения 430
- Вигнера коэффициенты 464
- Винил, радикал 98, 189, 235
альтернирование ширины линий
228
- Водород, атом
в матрице щелочного галогенида
197, 198
в замороженных кислотах 196
гамилтониан 470, 475
запрещенные переходы в спектре
ЭПР 197, 198
константа сверхтонкого расщеп-
ления 479
константа СТВ 477
расчет по теории возмущений
479—481
- резонансные магнитные поля
478, 479
- спиновые собственные функции
470—472
- частоты перехода при постоян-
ном H 477
- энергетические уровни 55, 56,
474, 475
- Водоросли, фотондуцированный си-
гнал ЭПР 416
- Возмущений теория 447—449
для атома водорода 479—481
- Волновые функции
антисимметризованные 429
атома водорода
в слабых полях 482, 483
в умеренных полях 53
нормированные 436
ортогональные 436
комплексная форма 282, 283
конфигурационные 130
орбитального углового момента
282, 283
- Волновод 3-см 32
- Волномер 33, 38
- Времена релаксации
спин-решеточной 208—210, 495
спин-спиновой 212, 495
- Λ -Вырождение уровней 376
- Высокоспиновые системы 307, 308
- Вюрстера голубой, перхлорат
как стандарт поля 505
как стандарт g -фактора 506
- Гамильтониан**
в методе МОХ 99
диполь-дипольного взаимодейст-
вия 152, 155, 156
для атома водорода 471
для бирадикалов 268
для зеемановского взаимодейст-
вия 23, 147, 299, 303, 339
для изотропного СТВ 43
для кристаллического поля 286—
288
аксиальной симметрии 146
орторомбической симметрии
146
- Гауссова форма линии 211
- Гауссовы линии 42, 43, 46, 494
- Гемопротенины 417—419
- Гиромангнитное отношение 20
для изотопов титана 317
- Главные значения 28
- Главные оси и плоскости симметрии
442
- Гликолевая кислота, радикал 67

- Гликолят, анион-радикалы 67, 162
 Глицин, радикал 202
 Глутаминовая кислота, радикал 188
 Градиент электрического поля 400
 Графит, диамагнитная восприимчивость 443
Гунда классификация 376
 правила 119, 125, 305
- Двойной электрон-электронный резонанс (ДЭЭР) 406, 408
 Двойной электрон-ядерный резонанс (ДЭЯР) 384—408
 жидких растворов 402—404
 заселенность уровней 393—396
 количество линий 386
 определение тензора СТВ 387—391
 полупроводников 199
 резонатор 385—403
 спин-гамильтониан 387
 стационарный 387—390, 393, 395
 угловая зависимость спектров 399
 уровни энергии и переходы 387—391
 Вон-центров 199
 щелочных галогенидов 399
- Двуокись кремния, легированная фосфором 396, 397
 Двухквантовые переходы 354
 в F^{2+} 354
 в Ni^{2+} 315
 в Ti^{2+} 316
- Де Бройля* длина волны 17
 Действительная матрица 436
 Дейтерий, атом
 изотопное замещение 72, 81, 181
 спектр 58
 спиновые состояния 57
 уровни энергии 57, 58
- Детектирование сигнала 39, 40
 Детекторы сигнала 39
 Дефекты точечные 13, 195, 197—202
 Диагональная матрица 436
 Диазофлуорен как матрица для флуоренилидена 266
Q-Диапазон частот 32
X-Диапазон частот 32
 Дигидропиразин 95
 Дикарбены, триплетное основное состояние 262—264
 Динитрены, триплетное основное состояние 265
n-Динитробензол, анион-радикал 229, 230, 237
- Динитродурол, анион-радикал 223, 224
 Диоды туннельные обратные 40
 2,5-Диокси-*n*-бензосемихинон, расщепление на ^{13}C 233
 Диоксидурол, катион-радикал 224, 225, 228, 229
 α, α -Дипиридил, анион-радикал 258
 Диполь-дипольное взаимодействие 51, 152
 гамильтониан 152, 153, 155
 Диполь-дипольное уширение 212, 213, 218, 496
Дирака обозначения 23, 436
 Дисперсия 495
 в ДЭЯР 391
 Ди-трет-бутилиминоксильный радикал 80
 влияние вязкости на спектры ЭПР 229—233, 236
 спиновый обмен 217
 СТВ и *g*-тензор 177
 Дифенил, анион-радикал 75, 76, 84
 спектры ЯМР 125—128
 Дифенилметилен, триплетное состояние 257, 263
 Дифенилпикрилгидразил, радикал, как стандарт в спектроскопии ЭПР 503
цис-1,2-Дихлорэтилен, анион-радикал 223
 Диелектрические потери 32, 497, 498
 Добротность резонатора 34, 36
 определение 497
 Дублетные состояния 49
- Единичная матрица 436
 Единичный тензор 154
- Железо-серные белки 419, 420
- Запрещенные сверхтонкие переходы 164, 167
 Заселенность триплетного состояния 250—253
 Зеэмановские уровни энергии 20, 21, 26
 Зеэмановское взаимодействие 55
 расщепление ионов в *F*-состоянии 314
- Избыточный заряд 134, 135
 Изоаллоказин 411
 Изотопы, распространенность 510
 Инверсия уровней 392, 396
 Интенсивность линии, связь с амплитудой и шириной 45

- Интенсивность переходов в атоме водорода 482, 483
Ионы в газовой фазе 277—279
Ионные пары 81, 82
- Карбены, триплетные основные состояния 262—266
Катехин, анион-радикал 90
Квадратная матрица 432
Квадрупольное взаимодействие 400
Квадрупольный момент 486
оператор 395, 400, 486
Кварц кристаллический 39
Квинтетное состояние 274
Кет (вектор) 23, 436
Клебша — Жордана коэффициенты 464
Клистрон 30, 32, 38
Ковалентная связь 370—375
Коммутатор 424
Коммутирующие операторы 424, 455
Комплексная плоскость 422
Комплексная форма волновых функций 282, 283
Комплексные числа 422
Константа сверхтонкого расщепления для атома водорода 478
знак 125, 126
Константа сверхтонкого взаимодействия для атома водорода 477
единицы измерения 152, 153
изотропная 53, 135, 136
определение по спектрам ДЭЯР 390, 477
с β -протонами 135, 136, 183, 184
Контактное взаимодействие *Ферми* 53
Крамерово вырождение 238, 325, 329
Кристаллическое поле, операторы 286—288
потенциал 284—286
собственные функции 294, 304, 305
теория 284—299
энергии 293, 294, 296
Кросс-релаксация 391
n-Ксилол, анион-радикал 104, 112, 115
Кулоновский интеграл 103
Кюри закон 497
- Лантаноиды, ионы 365
Линейные операторы 423
Локальные поля 52
Лоренцевы линии 42—47, 494, 502
однородное уширение 211
- Люмифлавин, анион-радикал 413
- Магнетон Бора 20
Магнит радиоспектрометра 39
Магнитная восприимчивость 442
единицы 16, 17
ионов $3d^n$ 279, 280
определение 16, 17
тензор 443
Магнитные взаимодействия, энергия 16
Магнитные диполи, взаимодействие с излучением 21
Магнитные дипольные переходы 378
Магнитные моменты 16, 17
Магнитные поля, колебания 26
Магнитометр 31
Малоновая кислота, радикалы 125, 180
Матрица вращения системы координат 434, 440, 441
Матрицы 431—441
антисимметричные 436
диагональные 435
комплексно-сопряженные 435
обратные 435
приведение к диагональному виду 437, 438
присоединенные 435
сложение и вычитание 432
углового момента 462
умножение 432
эрмитовы 436
Метилен, радикалы CH_2 и CD_2 263
Метилциклооктатетраен, анион 121
Метмиоглобин 417, 418
Метод MOX 96—106
Миллера индексы 144
Мода клистрона 34
Моделирование спектров 85
Модуляция высокочастотная
амплитуда 39—41
влияние на чувствительность и разрешение 490
частота 39
влияние на чувствительность и разрешение 491—493
Молекулярные орбитали, расчет энергии 98—106
Мультиплетность 48
- Накопитель 499
Намагничивание 16, 17
Направляющие косинусы 147, 149, 444
Ненасыщенные органические радикалы 188

- Натрия атом 59
 Нафталин, анион-радикал 73, 120, 207
 ионные пары с натрием 222—236
 как стандарт g -фактора 504
 орбитали по МОХ 120
 триpletное состояние
 возбужденное 254
 вращение кристалла 250
 угловая зависимость резонансного поля 251
 уровни энергии 246—262
 Неальтернантные углеводороды 110
 Нелинейный оператор 423
 Неоднородное уширение 211
 влияние на ДЭЯР 391, 396
 влияние мощности СВЧ 494, 496
 Неорганические радикалы 190—195
 Несвязывающие орбитали 105
 Низкоспиновые системы 307
 Нитрат калия γ -облученный 191—193
 Нитрены, tripletное основное состояние 262—264
 Нитроксильный бирадикал 271—274

 Обменное взаимодействие 268—272
 Обменное сужение линий 217, 218
 уширение линий 216—218, 496
 Обратная матрица 435
 Однородное уширение 211
 влияние мощности СВЧ 494
 Октаэдрическая симметрия 285
 Операторная алгебра 423, 424
 Операторы
 коммутативные соотношения 456, 457
 линейные 423
 нелинейные 223
 неэрмитовы 437
 повышающий и понижающий 288, 457
 углового момента 425, 454, 455
 эрмитовы 437
 Определители 427—429
 метод миноров 427
 Орбиталь 102
 вырожденная 111
 Орбитальное вырождение, снятие в электрическом поле 282, 283
 ионов $3d^n$ 277
 Орбитальный угловой момент в нулевом поле для $S=1$ 246
 действительная и комплексная форма 282, 283
 диагональная матрица 406
 частицы, движущейся по окружности 426

 Ортогональная матрица 436
 Ортогональность 104
 Ортогональные векторы 430
 Ортогональные волновые функции 436
 Ортонормированные волновые функции 436
 Орторомбическая симметрия 146, 147
 Отношение сигнал/шум 31

 Палладия и платины группа 363, 364
 Параметр асимметрии (E) 245—304
 Параметр сверхтонкого расщепления на протонах (Q) 123—125, 182
 для бензольных производных 125
 определение 125
 отрицательный знак 125
 Паули матрицы 462
 Паули принцип 113, 277, 423
 Пентафенилциклопентадиенил, катион-радикал 261
 Пентацен, анион- и катион-радикалы 141
 Первый момент линии 502
 Переходы « $\Delta M_S=2$ » 258—261
 Перилен, катион-радикал
 как стандарт g -фактора 506
 Перинафтен, радикал 122
 СТВ с ^{13}C 142
 Пероксидаза 410
 Пероксисламиндисульфат 94—96
 калиевая соль как стандарт 463
 спиновый обмен в кристаллической матрице 217
 Перфтор- n -бензосесмининон 77
 Перфторсукцинат, радикал, тензор
 СТВ с ^{19}F 159—162, 166, 173
 Плотность неспаренного электрона 106, 122—124
 нормировка 124
 распределение 106
 Поглощения линия
 гауссова 42
 лоренцева 43
 площадь под кривой 502
 Поле лигандов, теория 370—375
 Полиациеновые ионы, СТВ с протонами 116
 Полуширина линии 44—46
 Поляризуемость атомов 131
 Порошковые образцы, спектры ЭПР 169—176
 Порфирины 417
 Постоянные движения 451
 Правила отбора для атома водорода
 предел сильного поля 475—477
 предел слабого поля 482, 483

- Преобразование координат 434, 440, 441
Прецессия 29
Принцип неопределенности 210, 215
Присоединенная матрица 435
Протонный обмен 219
Путидаредоксин 419, 420
- σ-Радикалы** 98, 189, 190
Радикалы гетероатомные 113
Радикалы свободные 13
 в газовой фазе 375—377
 в кристаллах 179, 180
 как промежуточные продукты биологического обмена 410, 411
Разрыхляющие орбитали 105, 119
Ранг тензора 443, 446
Растворы, спектры ЭПР, правила интерпретации 83—86
Редкоземельные элементы, ионы 364—368
Резонансные магнитные поля для атома водорода 478, 479
Резонансный интеграл 103
Резонатор 32, 35
 двойной 503, 504
 добротность 497
 моды 35
 прямоугольный 35
 цилиндрический 32, 33
Ромбическая симметрия 443
Рубин, ДЭЯР 397
- Сверхсопряжение 184, 185
Сверхтонкое взаимодействие 49—59
 в сопряженных системах 123—141
 механизм 51—54
Сверхтонкое взаимодействие
 анизотропное 143—206
 в ориентированных системах 143—178
 элементы тензора 163—168
 изотропное 53, 123—125
 с ядрами $I = 1/2$ 77
 с ядрами $I = 1$ 78—80
 с ядрами $I = 3/2$ 79—81
 с эквивалентными прото-
 нами 67
Сверхтонкое поле 154, 156, 158
Сверхтонкое расщепление на прото-
нах, расчет по методу МОХ 107
 на метильных протонах 135, 136
 на других ядрах 136—140
Связывающие орбитали 105, 119
Сильного поля предел 278, 280
Симметричная матрица 436
Симметричная орбиталь бензола 112
 молекулы H_2^+ 102
Симметричное состояние 238
Симметрия аксиальная 29, 146, 442
 связь с квантовыми числами уг-
 ловых моментов 454
Скалярное произведение 430, 433
Слабого поля предел 279
След **D**-тензора 241, 303
 тензора СТВ 183
Собственные векторы 439
Собственные значения 22, 55, 424, 457
Собственные функции 22, 424
 бирадикалов 269
 действительные и комплексные 283
 кристаллического поля 282, 283
 углового момента, расчет по ме-
 тоду МОХ
 для аллила 104
 для атома Н 55, 471, 482
 для бензола 111
 для бифенилена 122
 для бутаднена 105
 для молекулы H_2^+ 100
 для нафталина 120
 для перинафтенла 122
 с учетом корреляции элект-
 ронов 129
Согласователь 33, 37
Сопряженное представление угло-
вого момента 464
Спектрометр ЭПР 8, 33—42, 488, 489
Спин-вращательное взаимодействие 234, 235
Спин-гамилтониан 24, 299—305, 239—242
 анизотропного СТВ 152, 153, 155
 атома водорода 53, 471
 в ДЭЯР 386
 для аксиальной симметрии 146
 для квадрупольного взаимодей-
 ствия 399
 для орторомбической симметрии 146, 147
 для спин-орбитального взаимо-
 действия 299, 339, 341
 ионов с орбитально невырож-
 денными основными состояни-
 ями 299—305
 оператор 425, 453
 при $S = 1$ 242
Спиновая диффузия 398
Спин-метки 420, 463
Спиновая плотность 123, 124
 знак 124

- отрицательная 127
- Спин-орбитальное взаимодействие 21, 298, 365
 - гамильтониан 300, 313, 339
- Спин-пакет 211, 393
- Спин-решеточная релаксация, время T_1 207—210
- Спин-спиновая релаксация, время T_2 211, 212
- Спиновое квантовое число I 19
- Спиновые матрицы ($S=1$) 243
- Спиновые собственные функции
 - в промежуточном поле 246
 - в нулевом поле 242, 243, 246
- Спиновый обмен 216, 217
- Среднее (ожидаемое) значение 437
- Стандарт абсолютной интенсивности 503
 - калибровки поля 505
- Стивенса теорема 287
- Супергетеродин 40
- Сферические гармоники 18
- Танабе—Сугано** диаграмма 308, 321, 327, 354, 359
- Температура, влияние на чувствительность и разрешение 496
- Тензоры 441—447
- g**-Тензор
 - асимметричный 148, 299
 - знак элементов 152
 - связь с Δ -тензором 299
 - экспериментальное определение 147—150
- Δ -Тензор** 301
- Тензор СТВ 477
 - атома водорода 477
 - единицы 152, 153
 - изотропный 53
 - из спектров ДЭЯР 388
 - β -протонов 135, 136, 183, 184
 - экспериментальное определение элементов 157
 - ^{13}C 186
 - ^{19}F 187
 - ^1H 183
 - ^{14}N 186
- 1, 4, 5, 8-Тетраазанафталин, анион-радикал 93, 94
- Тетрагональная симметрия 144
- Тетрагональное искажение структуры 292
- Тетрагональное расщепление в октаэдрическом поле 292
- Тетрагональный потенциал 286
- Тетрацен, катион-радикал 505
- Тетраэдрическое кристаллическое поле 281, 295, 296
- Тиантрен, анион-радикал 140
- Толуол, анион-радикал 90, 113
- Точечные дефекты кристаллов 6, 195—202
- Транспонированная матрица 435
- Трибензотриптицен, триплетное состояние 253
- Триплетное состояние возбужденное 247—254
 - основное 261, 262
 - расщепление в нулевом поле 244—303
 - термически достижимое 266—277
- Триплетные энергии, зависимость от H 244, 245, 260, 266, 267
- Триплетный экситон 252, 253, 275
- Трифенилбензол, анион-радикал 256, 262
- Тропилий дианион 135
 - радикал 65, 66, 135
- Углеводородные нон-радикалы 107
- Угловой момент 17
 - квантование 17
 - матрицы 242, 289, 291, 462, 470
 - несопряженное представление 463
 - обобщенный 456
 - оператор 454—456
 - орбитальный, матрицы 462, 470
 - сложение 463—469
 - сопряженное представление 464
 - спиновый, матрицы 242, 289, 291
 - фотона 55
 - частицы, движущейся по окружности 17, 426
- Λ -Удвоение 377
- Унитарная матрица 436, 440
- Уравнение ЭПР 22, 27
 - ЯМР 27
- Уровни энергии атома водорода 474, 475
 - радикала типа $\cdot\text{RH}_2$ 483—486
- Усреднение и накопление сигнала 499, 500
- Уширение линий
 - вследствие насыщения СВЧ-полем 494—496
 - диполь-дипольное 218
 - неоднородное 211
 - однородное 211
 - химические механизмы 213—220
- Φ азочувствительное детектирование 39—42
- g**-Фактор анизотропный 20, 26, 28, 143—151
 - вычисление исходя из элементов

- Δ-тензора** 301
 для ионов в *D*-состоянии 310, 343
 в *F*-состоянии 314, 318
 измерение 504, 505
 ошибки измерения 479
 стандарты 506
- Фактор заполнения** 499, 501
- Фактор расщепления Ланде** 279, 377
- Фенантрен**, триплетное состояние 253
- Фенилтриметилгерман**, анион-радикал 91, 92
- Ферригемоглобин** 417
- Ферримиоглобин** 418
- Фиктивный спин** 300
- RC-Фильтр** 500
 постоянная времени 499
- Флавины** 411
- Флавопротеины** 411—413
- Флуоренилиден**, триплетное состояние 265, 266
- Форма линии** 44, 169—176
- Формильный радикал** 189, 190
- Фотосинтез** 413—417
- Химические механизмы уширения** 213—220
- Химический сдвиг** 125
- Хлоропласты** 415, 416
- Хлорофилл *a*** 414
- F*-Центр** 13, 199—204,
 ДЭЯР 200, 391—393
- H*-Центр** 144, 201
- M*-Центр** 200, 254
- R*-Центр** 200—273
- U*₂-Центр** 198
- V*₁-Центр** 144, 145, 201, 302
 оптическая полоса 144
- V*_h-Центр** 191, 201
- V*_{on}-Центр** 151, 152, 199
- W*-Центр** 274
- Циклобутадие**н, анион-радикал 107
- Циклогептатриенил** (тропил), ди-анион 135
- Циклогептатриенил** (тропил), радикал 64, 66, 106, 108, 135, 188
- Циклопентадиенил**, радикал 64, 66, 106, 108, 188
- Циклооктатетраен**, анион-радикал 66, 106
- Циклопропенил**, радикал 106
- Частота**, влияние на чувствительность спектрометра 498, 499
- Q*- и *X*-диапазоны** 32
- Чичибабина** углеводород 272
- Чувствительность спектрометра ЭПР**
 влияние амплитуды модуляции 490—493
 добротности резонатора 497
 концентрации парамагнитных центров 496
 мощности СВЧ-поля 498, 499
 накопления сигнала 498—500
 частоты модуляции 491—493, 497
- Шредингера** уравнение 425, 453
- Штарка** эффект 367
- Штерна—Герлаха** опыт 9
- Шум** 1/*f* 40
- Эйлера** углы 259, 450
- Эквивалентные протоны** 60—83
- Экситоны** 253, 254, 275
- Электрическое поле**, градиент 400
- Электрона** перенос 218
- Электронная корреляция** 124, 129—132
 метод INDO 132
 метод возмущений 131
- Электронные дипольные переходы** 378
- Электронный спиновый обмен** 216
- Электрон-ядерное спин-спиновое взаимодействие** 212
- Элементы матрицы** 431
 обозначения *Дирака* 436
- Энергии орбиталей в π-электронных системах** 98, 113
- ЭПР** в газовой фазе 375—378
- Эрмитова матрица** 436
- Эрмитов оператор** 424
- Этанол**, радикалы 14, 93
- Этил**, радикал 89
- Этилбензол**, анион-радикал, ЯМР 141
- Этилен** 102
- Этинильный радикал** 189
- Эффективное поле** 148
- Эффективное СТВ** 158, 159
- Эффективный спин** 301
- Эффективный *g*-фактор** 145, 164, 299
- Ядерные спины** 510
- Ядерный квадрупольный момент** 400
- Ядерный магнитный резонанс** 39, 125, 127, 504
- Яна—Теллера** эффект 362, 363
- β-Янтарная кислота**, радикал 181, 202

ФОРМУЛЬНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Ag^{2+} 289, 312
 Am^{3+} , Am^{4+} 369
 AmO_2^{2+} 369
 BrO 378
 ^{13}C 56, 73, 77, 136—138, 186
 Ce^{3+} 365
 CF_3 77, 88, 89
 $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ 93
 CH_3 63, 64
 CH_2OH 63, 68, 69, 219
 Cl_2^- 191, 206
 ClO 378
 ClO_3 194, 195
 Cm^{3+} 369
 Co^+ 278, 298
 Co^{2+} 297, 311, 323, 361, 408
 CO_2^- 77, 194, 195
 Cr^+ 268, 298, 332
 Cr^{2+} 277, 298
 Cr^{3+} 277, 296, 298, 337, 398
 Cr^{4+} 277, 298, 317, 357
 Cr^{5+} 298, 306, 343
 CrO^{3+} 343
 Cu^{2+} 267, 278, 298, 362
 Cu^{3+} 278, 308, 309, 319, 320
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 503
 Dy^{3+} 365
 Er^{3+} 365
 Eu^{3+} 365
 ^{19}F 77, 140
 F_2^- 191, 196
 F_3^{2-} 206
 FCO 175, 189, 190
 ^{57}Fe 27, 419, 420
 Fe^+ 27, 28, 278, 299, 361, 362
 Fe^{2+} 278, 299, 353, 354
 Fe^{3+} 299, 331, 332, 334, 352
 Fe^{6+} 311, 320
 FPO_2^- 77, 78
 Gd^{3+} 365
 H_2^+ 100, 379
 Ho^{3+} 365
 Ir^{4+} 370, 382
 IrCl_6^{2-} 370
 KrF 203
 Mn^{2+} 277, 278, 298, 329, 377
 Mn^{3+} 278, 298
 Mn^{4+} 278, 317
 Mn^{6+} 343
 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 503
 $\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}$ 284, 364
 MoO^{3+} 345
 ^{14}N 79—81, 139, 186
 ^{23}Na 82
 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 311
 NH 264
 NH_3^+ 12, 80
 Ni^{2+} 278, 296, 299, 308, 315, 316, 319, 335
 NO_2 191, 192
 NO_3^{2-} 191, 192
 Np^{3+} , Np^{4+} , Np^{5+} , Np^{6+} 369
 NpO_2^{2+} 369
 $\text{N}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ 187
 ^{17}O 139
 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 12, 378
 O_2^- 146, 147, 199
 OH 375
 ONS 378
 ^{31}P 77

- Pa^{3+} , Pa^{4+} 368
 PF_4 78, 94
 Pm^{3+} 365
 PO_3^{2-} 77, 193, 194
 Pr^{3+} 365
 Pu^{3+} , Pu^{4+} , Pu^{5+} , Pu^{6+} 369
 PuO_2^{2+} 369, 370
 $\cdot\text{RH}_2$ 22, 59, 483—486
 ^{33}S 140, 420
 S_2^- 95, 206
 Sc^{2+} 277, 278, 298, 343
 SeH 375, 378
 SeO 378
 SF 378
 SH 375
 Sm^{3+} 365
 SO 375, 378
 SO_3^- 194, 195
 $(\text{SO}_3)_2\text{CH}_2^-$ 202
 Tb^{3+} 365
 Tc^{4+} 363
 TeH 375
 Ti^+ 278, 298,
 Ti^{2+} 278, 293, 298, 316, 317
 Ti^{3+} 273, 278, 291, 339, 349, 350, 382
 Th^{4+} 368
 Tm^{3+} 344
 U^{3+} , U^{4+} , U^{5+} 369
 UO_2^{2+} 369
 V^{2+} 278, 298
 V^{3+} 277, 278, 298, 317, 320, 358
 V^{4+} 299, 310
 VO^+ 236, 278, 298
 $\text{VO}(\text{CN})_5^{3-}$ 345, 346
 $\text{W}(\text{CN})_8^{3-}$ 364
 XeF 13, 14, 82, 83, 203
 XeF_4 13
 Yb^{3+} 365

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Из предисловия авторов	7
Глава 1. Основные принципы электронного парамагнитного резонанса	9
1-1. Введение	9
1-2. Энергия магнитного диполя в магнитном поле	15
1-3. Квантование углового момента	17
1-4. Соотношение между магнитными и угловыми моментами	19
1-5. Взаимодействие магнитных диполей с электромагнитным излучением	21
1-6. Свойства g -фактора	26
Задачи	29
Глава 2. Основы экспериментальной техники ЭПР	30
2-1. Простые спектрометры ЭПР	30
2-2. Выбор условий эксперимента	31
2-3. Устройство типичного спектрометра	32
2-4. Форма и интенсивность линий	44
Задачи	47
Глава 3. Сверхтонкое взаимодействие	49
3-1. Введение	49
3-2. Природа сверхтонкого взаимодействия	51
3-3. Энергетические уровни системы с одним неспаренным электроном и одним ядром с $I=1/2$	54
3-4. Энергетические уровни системы с $S=1/2$ и $I=1$	57
3-5. Вывод	59
Задачи	59
Глава 4. Анализ спектров ЭПР жидкофазных систем	60
4-1. Введение	60
4-2. Энергетические уровни в радикалах, содержащих одну группу эквивалентных протонов	60
4-3. Спектры ЭПР радикалов с одной группой эквивалентных протонов	63
4-4. Спектры ЭПР радикалов с несколькими группами эквивалентных протонов	67
4-5. Сверхтонкое расщепление на других ядрах с $I=1/2$	77
4-6. Сверхтонкое расщепление на ядрах с $I>1/2$	79
4-7. Некоторые правила, применяемые при интерпретации спектров	83
4-8. Другие проблемы, возникающие при анализе спектров ЭПР свободных радикалов	86
4-9. Расщепления второго порядка	87
Задачи	89

Глава 5. Теория сверхтонкого расщепления в π -электронных органических радикалах	97
5-1. Введение	97
5-2. Расчет энергии методом молекулярных орбиталей	98
5-3. Распределение плотности неспаренного электрона	106
5-4. Анион-радикалы бензола и его производных	110
5-5. Анион- и катион-радикалы полиаценов	116
5-6. Другие органические радикалы	118
5-7. Выводы	118
Задачи	120
Глава 6. Механизм сверхтонкого расщепления в сопряженных системах	123
6-1. Природа сверхтонкого расщепления	123
6-2. Знак константы сверхтонкого расщепления	125
6-3. Учет электронной корреляции в теории молекулярных орбиталей	129
6-4. Алкильные радикалы. Значения Q	132
6-5. Влияние избыточного заряда на параметр Q	134
6-6. Сверхтонкое расщепление на метильных протонах. Сверхсопряжение	135
6-7. Сверхтонкое расщепление на других ядрах	136
Задачи	140
Глава 7. Анизотропные взаимодействия в ориентированных системах со спином $S=1/2$	143
7-1. Введение	143
7-2. Простой пример анизотропии g -фактора	143
7-3. Системы с орторомбической или более низкой симметрией	146
7-4. Экспериментальное определение g -тензора в ориентированных твердых телах	147
7-5. Анизотропия сверхтонкого взаимодействия	151
7-6. Происхождение анизотропного сверхтонкого взаимодействия	152
7-7. Определение элементов тензора сверхтонкого взаимодействия	157
7-8. Поправки к элементам тензора сверхтонкого взаимодействия	164
7-9. Форма линий в спектрах ЭПР неориентированных систем	169
Задачи	176
Глава 8. Интерпретация спектров ЭПР кристаллических образцов	179
8-1. Получение свободных радикалов в твердой фазе	179
8-2. π -Электронные органические радикалы	180
8-3. Органические радикалы σ -типа	189
8-4. Неорганические радикалы	190
8-5. Точечные дефекты в твердых телах	195
Задачи	202
Глава 9. Кинетические эффекты	207
9-1. Введение	207
9-2. Время спин-решеточной релаксации	207
9-3. Другие причины уширения линий	210
9-4. Механизмы, участвующие в уширении линий	212
9-5. Химические механизмы уширения линий	213
9-6. Изменение ширины отдельных линий в пределах одного и того же спектра ЭПР	220
9-7. Влияние медленного вращения молекул на спектры ЭПР	229
9-8. Влияние быстрого вращательного движения на спектры ЭПР. Спин-вращательное взаимодействие	234

9-9. Вывод	235
Задачи	235
Глава 10. Расщепление энергетических уровней в нулевом магнитном поле. Триплетные состояния	238
10-1. Введение	238
10-2. Спин-гамильтониан при $S=1$	239
10-3. Энергии состояний для системы с $S=1$	242
10-4. Спиновые собственные функции для системы с $S=1$	246
10-5. Электронный парамагнитный резонанс молекул в триплетном состоянии	247
10-6. Форма линий для беспорядочно ориентированных систем в триплетном состоянии	254
10-7. Переходы « $\Delta M_S=2$ »	258
10-8. Триплетные основные состояния	261
10-9. Карбены и нитрены	262
10-10. Термически достижимые триплетные состояния	266
10-11. Бирадикалы. Обменное взаимодействие	268
10-12. Системы с $S>1$	273
Задачи	274
Глава 11. Ионы переходных металлов. I	276
11-1. Состояния ионов переходных металлов в газовой фазе	277
11-2. Снятие орбитального вырождения в кристаллических электрических полях	279
11-3. Потенциал кристаллического поля	284
11-4. Операторы кристаллического поля	286
11-5. Расщепление кристаллическим полем уровней ионов в P -, D - и F -состояниях	289
11-6. Спин-орбитальное взаимодействие и спин-гамильтониан	296
11-7. Ионы с орбитально невырожденными основными D - и F -состояниями	305
11-7а. Ионы в D -состоянии	309
11-7б. Ионы в F -состоянии	312
11-8. Ионы в S -состоянии	327
Задачи	335
Глава 12. Ионы переходных металлов. II. Электронный парамагнитный резонанс в газовой фазе	338
12-1. Ионы с орбитально вырожденными основными состояниями	338
12-1а. Ионы в D -состоянии	339
12-1б. Ионы в F -состоянии	354
12-1в. Расщепления, обусловленные эффектом Яна—Теллера	362
12-2. Элементы групп $4d$ и $5d$ (группы палладия и платины)	363
12-3. Ионы редкоземельных элементов	364
12-4. Ионы актиноидов	368
12-5. Недостатки модели кристаллического поля с точечными зарядами. Теория поля лигандов	370
12-6. Электронный резонанс газообразных свободных радикалов	375
12-7. Практическая интерпретация спектров ЭПР ионов в твердом состоянии	380
Задачи	382
Глава 13. Метод двойного резонанса	384
13-1. Эксперимент с применением ДЭЯР	384
13-2. Энергетические уровни и переходы ДЭЯР	387
13-3. Релаксационные процессы в стационарном ДЭЯР	391

13-4. Пример ДЭЯР: F -центр в галогенидах щелочных металлов . . .	398
13-5. ДЭЯР в жидких растворах	402
13-6. ДЭЯР в порошках и неориентированных твердых телах . . .	405
13-7. Двойной электрон-электронный резонанс	406
Задачи	407
Глава 14. Применение ЭПР в биологии	409
14-1. Введение	409
14-2. Свободные радикалы биохимических субстратов	410
14-3. Флавины и флавопротеины, не содержащие металлов	411
14-4. Фотосинтез	413
14-5. Гемопротеины	417
14-6. Железо-серные белки	419
14-7. Спин-метки	420
Приложение А. Математические операции	422
А-1. Комплексные числа	422
А-2. Операторная алгебра	423
А-3. Определители	427
А-4. Векторы: скалярное, векторное и другие типы произведений	429
А-5. Матрицы	431
А-6. Тензоры	441
А-7. Теория возмущений	447
А-8. Углы Эйлера	450
Задачи	451
Приложение Б. Квантовая механика углового момента	453
Б-1. Введение	453
Б-2. Операторы углового момента	454
Б-3. Коммутативные соотношения для операторов углового мо- мента	456
Б-4. Собственные значения $\hat{J}^2$ и $\hat{J}_z$	457
Б-5. Матричные элементы $\hat{J}_+$, $\hat{J}_-$, $\hat{J}_x$ и $\hat{J}_y$	460
Б-6. Матрицы углового момента	462
Б-7. Сложение угловых моментов	463
Б-8. Вывод	469
Задачи	470
Приложение В. Расчет константы сверхтонкого взаимодействия в атоме водорода и радикалах типа $\cdot\text{RNH}_2$	471
В-1. Гамильтониан для атома водорода	471
В-2. Собственные спинные функции и матрицы энергии для атома водорода	471
В-3. Точное решение векового уравнения	474
В-4. Правила отбора для дипольных переходов в атоме водорода в сильных магнитных полях	475
В-5. Частоты переходов в постоянном магнитном поле при варьи- ровании частоты микроволнового излучения	477
В-6. Резонансные магнитные поля при постоянной частоте микро- волнового излучения	478
В-7. Расчет энергетических уровней атома водорода с помощью теории возмущений	479
В-8. Волновые функции и разрешенные переходы для атома водо- рода в слабых магнитных полях	482

В-9. Уровни энергии для радикала типа $\cdot\text{RN}_2$	483
Задачи	486
Приложение Г. Экспериментальные методы. Устройство спектрометров	488
Г-1. Чувствительность	488
Г-2. Факторы, влияющие на чувствительность и разрешающую способность спектрометров	489
Г-3. Измерение абсолютной интенсивности	501
Г-4. Определение g -факторов и констант сверхтонкого расщепления	504
Задачи	506
Приложение Д	508
Список обозначений	512
Список литературы	521
Предметный указатель	534
Формульный указатель	542

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ !

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении и качестве перевода просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Дж. Вертц, Дж. Болтон

ТЕОРИЯ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
МЕТОДА ЭПР

Редактор С. К. Оганесян
Художник Е. К. Самойлов
Художественный редактор Н. Г. Блинов
Технический редактор Н. И. Манохина
Корректор С. А. Денисова

Сдано в набор 31/V 1974 г. Подписано к печати
7/II 1975 г. Бумага тип. № 2 60×90¹/₁₆, бум. л. 17,25,
печ. л. 34,5. Уч.-изд. л. 32,75. Изд. № 3/7315.
Зак. 391. Цена 3 р. 18 к.

Издательство «МИР», Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 8
Союзполиграфпрома при Государственном
комитете Совета Министров СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
190000, Ленинград, Прачечный пер., 6