

电子顺磁共振谱的 g 因子研究

李泽彬, 钮应喜, 魏雪松, 吕海萍, 殷春浩

(中国矿业大学理学院, 江苏徐州 221008)

摘要: 利用电子顺磁共振能够测得未成对电子的顺磁性物质的 g 因子, 由 g 因子可以了解顺磁分子内部结构的局部磁场特性, 也可以判断其自旋角动量和轨道角动量对电子磁矩的贡献大小。因此测量 g 因子是了解顺磁性物质特性的一个重要方面。本文从理论上推导出了 Landé g 因子公式, 并研究了不同情况下 g 因子偏离 g_e 大小的原因, 又在此基础上, 给出了两种测量 g 因子的方法。

关键词: 凝聚态物理; 电子顺磁共振; g 因子; 标定方法; 角动量

中图分类号: O482.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-2850(2008)08-0801-5

Study of the g -factor in electron paramagnetic resonance

LI Zebin, NIU Yingxi, WEI Xuesong, LV Haiping, YIN Chunhao

(College of Sciences, China University of mining and technology, Xuzhou, Jiangsu 221008)

Abstract: g -factor is able to be measured by EPR. It is to know the local magnetic field trait of internal configuration of molecule, and also to judge how much the spin angle momentum and the orbit angle momentum contribute to the electron magnetic moment. Therefore, the measurement of g -factor is one of important aspects of knowing paramagnetic matter trait. So, it is to get Landé g -factor from the theory, and to study the reasons why g -factor value deviates from g_e in the different situation. In this foundation, a couple of methods to measure g -factor are given.

Key words: condensed matter physics; electron paramagnetic resonance; g -factor; demarcation method; angular momenta

0 引言

电子顺磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR) 或称作电子自旋共振 (electron spin resonance, ESR) 是直接检测和研究含有未成对电子的顺磁性物质的有效手段, 已在物理学、化学、生命科学、环境科学、医学、材料学、地矿学和年代学等领域得到广泛应用。通常, 现代 EPR 波谱仪记录的是吸收信号的一次微分线形, 即一次微分谱线。根据对 EPR 实验谱图的线宽、线型、 g 因子、超精细耦合和自旋浓度等波谱参数的分析, 可获得样品中未成对电子以及分子的结构信息^[1]。

不同顺磁样品的 ESR 谱具有不同的特征, 可以用线宽、线型、 g 因子、超精细耦合和自旋浓度等波谱参数来表征, 其中最重要、最基本的波谱参数是 g 因子。 g 因子是一个与原子内部运动及磁矩有关的重要物理量, 它对原子的磁性及在外磁场中的表现等有重要的影响。它等于以玻尔磁子 μ_B 为单位的磁矩与以普朗克常量 \hbar 为单位的角动量的比值, 即 $g = (\mu_J/\mu_B)/(P_J/\hbar)$ 。由讨论对象的不同有轨道运动 g 因子、自旋运动 g 因子、 L - S 耦合 g 因子等^[2~4]。在电子自旋共振方面, 单独研究 g 因子的文章还不多见。为此本文研究了 g 因子的相关理论和电子顺磁共振实验测量。

1 g 因子理论研究

基金项目: 教育部留学回国人员实验室建设科研基金 (2003, 18)

作者简介: 李泽彬 (1979—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 纳米材料与电子顺磁共振实验研究

通信联系人: 殷春浩, 教授, 主要研究方向: 晶体场理论研究, E-mail: chunhaoyin@sohu.com

1.1 Landé g 因子

电子的轨道磁矩和轨道角动量之间有关系式 $\mu_L = -\beta\mathbf{L}$ ，而电子自旋磁矩和自旋角动量之间有关系式 $\mu_S = -g_s\beta\mathbf{S}$ ，其中负号表明磁矩方向和角动量方向是相反的。对于非重原子， \mathbf{L} 和 \mathbf{S} 按照 $\mathbf{L-S}$ 耦合方案合成为总角动量 \mathbf{J} ，即

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

相应的有总磁矩 μ_J ， μ_J 也是反平行 \mathbf{J} 的，即 $\mu_J = -g_J\beta\mathbf{J}$ 。如图 1 所示， μ_L 和 μ_S 可以相加成一向量 μ ，但是 μ 和 μ_J 不是同一向量。由图 1 可知

$$\mu_J = \mu_L \cos\theta + \mu_S \cos\phi \quad (1)$$

其中

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

由于

$$\mu_J = -g_J\beta\sqrt{\mathbf{J}(\mathbf{J}+1)}, \mu_L = -\beta\sqrt{\mathbf{L}(\mathbf{L}+1)}, \mu_S = -2\beta\sqrt{\mathbf{S}(\mathbf{S}+1)} \quad (3)$$

将式 (2) 和式 (3) 代入式 (1)，即得

$$g_J = 1 + \frac{\mathbf{J}(\mathbf{J}+1) + \mathbf{S}(\mathbf{S}+1) - \mathbf{L}(\mathbf{L}+1)}{2\mathbf{J}(\mathbf{J}+1)} \quad (4)$$

式 (4) 就是 Landé g 因子公式，由这个公式，只要给定 \mathbf{L} 、 \mathbf{S} 的值，就可以计算出 g_J ，同样，对于已知的 g 因子值，也可以推算出 \mathbf{L} 、 \mathbf{S} 的值。

1.2 自由电子和自由基

自由电子 g_e 很接近 2，这主要是因为自由电子的轨道角动量完全猝灭，磁矩完全来自内禀自旋角动量的贡献，由式 (4) 可以显然得到。实验测量值 $g_e = 2.0023$ ^[3,5] 与理论值有点偏差，这是由于电子不是孤立的，它要受到周围由其自身所产生的量子化电磁场的作用。许多有机和生物分子自由基的 g 因子都非常接近 g_e ，主要原因是未偶电子在高度非定域化的分子轨道上运动，轨道磁矩的贡献很小，99% 以上的贡献都是来自于自旋磁矩。对于自由基来说， g 因子偏离 g_e 的程度由轨道角动量猝灭程度来决定。

1.3 自由原子和自由离子

自由原子和自由离子不受任何分子或配位场的作用，其电子总自旋角动量 \mathbf{S} 和总轨道角动量 \mathbf{L} ，通过 $\mathbf{L-S}$ 耦合合成角动量 \mathbf{J} ， $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ， \mathbf{J} 可以取 $\mathbf{L} + \mathbf{S}$ ， $\mathbf{L} + \mathbf{S} - 1$ ， \dots ， $|\mathbf{L} - \mathbf{S}|$ ，这时 g 因子为

$$g_J = 1 + \frac{\mathbf{J}(\mathbf{J}+1) + \mathbf{S}(\mathbf{S}+1) - \mathbf{L}(\mathbf{L}+1)}{2\mathbf{J}(\mathbf{J}+1)} \quad (\mathbf{J} \neq 0) \quad (5)$$

$$g_J = \mathbf{L} + 2 \quad (\mathbf{J} = 0)$$

式 (5) 就是朗德公式，该式表明电子的轨道运动和自旋运动对自由原子和离子都有贡献^[6-7]。

1.4 分子场和晶体场中的原子和离子

这类原子和离子通常处在固态、液态的顺磁物质中。例如含有未偶电子的化合物、过渡族和稀土族化合物以及固体缺陷等物质中都有这类原子和离子。这些物质大多数的 g 因子值通常是偏离 g_e 值的，如表 1 所示。

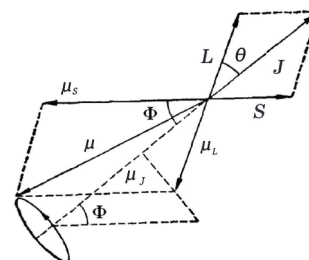


图 1 μ_J 、 μ_S 和 μ_L 的关系
Fig. 1 The correlation of μ_J , μ_S and μ_L

g 因子偏离 g_e 的主要原因是轨道角动量对电子磁矩的贡献不等于零。其产生的原因要比前面两种情况复杂的多。一方面,由周围配位场或晶格环境所组成的分子场或晶体场要解除能级的轨道简并度,使得轨道角动量猝灭;另一方面,电子自旋磁矩与轨道磁矩的 $L-S$ 耦合作用又倾向于掺入、再生出轨道角动量。在这两种作用的相互竞争

下,其 g 因子既不是 g_e , 也不是 g_j , 而是介于二者之间。特别是一些具有轨道简并基态的过渡金属离子及其化合物,因基态仍具有净的轨道角动量,而造成 g 因子远偏离 g_e 。若轨道角动量对电子磁矩的贡献是激发态掺入基态引起的,这种掺入主要是通过电子的自旋角动量和轨道角动量的耦合。它可以用 $L-S$ 耦合常数与常数

λ 来表征。由表 1 可以看出, d 壳层中电子数目若小于半充满时, $\lambda > 0$, $g < g_e$; 若大于半充满时, $\lambda < 0$, $g > g_e$; 若它正好等于半充满时, $g \approx g_e$ 。

但是大部分晶体场或分子场都不是各向同性的,而是各向异性的。这时 g 因子也应该是各向异性的,其依赖于外磁场对晶体场和分子场的取向。 g 因子的各向异性通常被写成二级张量形式。在普通的直角坐标中, g 张量可用 3×3 矩阵表示:

$$\mathbf{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix}$$

由于顺磁物质结构往往是对称性的,所以此矩阵通常也是对称的。因此对于各向异性的顺磁物质的 g 因子测量,能反映出晶体场大小和对称性的信息,也为了解顺磁材料性能的本质提供了更多的信息。

2 g 因子的电子顺磁共振测量

2.1 直接测量法

由共振条件 $h\nu = g\beta H$ ^[8~9], 可得

$$g = \frac{h\nu}{\beta H} \quad (6)$$

式(6)中, ν 为微波功率,用微波数字频率计测出,单位为 Hz; H 为共振磁场,单位为 mT,用特斯拉计测量; h 为 Planck 常数,大小为 $6.626\ 20 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; β 为 Bohr 磁子,大小为 $9.274\ 10 \times 10^{-28} \text{ J} \cdot \text{Gs}^{-1}$ 。把上述数值代入式(6)即可算出 g 因子。

2.2 比较测量法

2.2.1 单值标样方法

如果磁场强度和微波功率只知道一个的话,可以采用一种 g 因子是精确知道的物质来标定求解未知 g 因子。如自由基 DPPH 的 g 因子比较稳定,可以用来标定求解。如果标定物质 g 因子记为 g_s , 在达到共振时,有

$$h\nu = g_x \beta H_x = g_s \beta H_s \quad (7)$$

由式(7)得

表 1 一些无机顺磁化合物的 g 值
Tab. 1 g value of some paramagnetic inorganic compound

化合物	电子组态	g 因子	说明
Fe ³⁺ 在 ZnO 中	3d ⁵	2.006 0	半充满 $g \approx g_e$
Ni ²⁺ 在 ZnSiF ₆ · H ₂ O	3d ⁸	2.25	大于半充满 $g > g_e$
Fe ²⁺ 在 MgO 中	3d ⁶	3.43	大于半充满 $g > g_e$
Co ²⁺ 在 MgO 中	3d ⁷	4.278	大于半充满 $g > g_e$
Ti ³⁺ 在 CH ₃ OH 中	3d ¹	1.953 2	小于半充满 $g < g_e$

$$g_x = \frac{g_s H_s}{H_x} = g_s \left[\frac{H_s + H_x - H_x}{H_x} \right] = g_s \left[1 + \frac{H_s - H_x}{H_x} \right] = g_s \left[1 + \frac{\Delta H}{H_x} \right] \quad (8)$$

式中， H_s 、 H_x 分别为标定物质和待测物质 ESR 谱线的共振磁场； ΔH 为标定物质和待测物质共振峰之间的距离。如果 ΔH 很小，可以用 H_s 代替 H_x ，则有

$$g_x = g_s \left[1 + \frac{\Delta H}{H_s} \right]$$

此时不会引起太大的误差。

2.2.2 双值标样方法

实验测试中常采用双标样法测 g 因子值。通常标准样品采用含二价锰离子的 MgO，它的 EPR 谱有 6 条超精细结构线，实验采用待测样品与锰标标准样品同时测谱^[10]，图 2 为某样品的电子顺磁共振图谱。样品 g 因子的值是利用锰标标准样品中 6 条吸收谱线中的 2 条谱线的已知 g 值计算求得的。上述 2 条谱线是 6 条吸收谱线中从低场算起的第 3 和第 4 条线。它们相应的 g 值已经标定过，具体数值如图 2 所示。由电子顺磁共振的测试理论可知待测样品 g 因子的计算公式为

$$g = \frac{g_3 g_4 (a + b)}{a g_3 + b g_4} \quad (9)$$

式 (9) 中， a 为待测样品谱线中心到锰标第 3 条线的距离； b 为待测样品谱线中心到锰标第 4 条线的距离。由实验谱图可测得 g_3 、 g_4 （锰第 3、4 条谱线的 g 因子）、 a 、 b 值，利用式 (9) 就可以计算出待测样品的 g 因子的值。

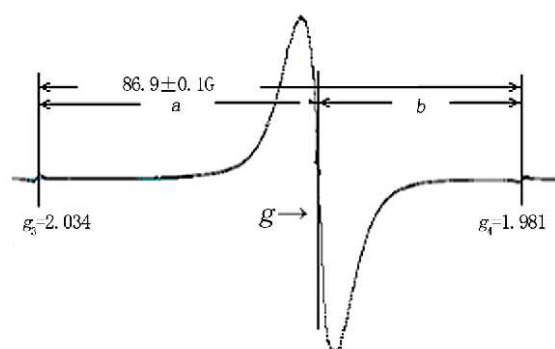


图 2 标定后的某样品的电子顺磁共振谱
Fig. 2 The electron paramagnetic resonance spectrum of some sample after demarcation

3 结论

本文结合 g 因子的相关理论，讨论了磁性分子或原子中的电子自旋运动和轨道运动之间的相互作用对 g 因子的影响，以及 g 因子大小能反映怎样的磁性材料的性质。在此基础上，提出了几种电子自旋共振技术测 g 因子大小的方法。

[参考文献] (References)

- [1] 陈士明. 电子顺磁共振波谱仪[J]. 上海计量测试, 2003, 30 (1): 45~47.
CHEN S M. Electron paramagnetic resonance spectrometer[J]. Shanghai Measurement and Testing, 2003, 30(1): 45~47. (in Chinese)
- [2] 李小珠, 方允. Landé g 因子的完整表达式[J]. 大学物理, 1997, 16 (3): 4~5.
LI X Z, FANG Y. The complete formula of Landé g -factor[J]. College Physics, 1997, 16(3): 4~5. (in Chinese)
- [3] 郭奕玲. 电子的 g 因子的测定[J]. 大学物理, 1993, 12 (3): 40~44.
GUO Y L. Electronic g -factor measurement[J]. College Physics, 1993, 12(3): 40~44. (in Chinese)
- [4] 杨建平. 关于 Landé g 因子的几个问题讨论[J]. 湖北民族学院学报 (自然科学版), 2004, 22 (3): 54~57.
YANG J P. Discussion on some questions of the Landé g -factor[J]. Journal of Hubei Institute for Nationalities (Natural Science Edition), 2004, 22(3): 54~57. (in Chinese)
- [5] SORIA J, CORONADO J M, CONESA J C. Spectroscopic study of oxygen adsorption on CeO₂/γ-Al₂O₃ catalyst supports[J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, 92 (9): 1619~1626.

- [6] 杨福家. 原子物理学 (第三版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
YANG F J. Atomic Physics(Third Edition)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2000. (in Chinese)
- [7] 张延惠, 林圣路, 王传奎. 原子物理教程[M]. 山东: 山东大学出版社, 2003.
ZHANG Y H, LIN S L, WANG C K. Advanced course of atomic physics[M]. Shandong: Shandong University Press, 2003. (in Chinese)
- [8] 裘祖文. 电子自旋共振波谱[M]. 北京: 科学出版社, 1980.
QIU Z W. Electron spin resonance[M]. Beijing: Science Press, 1980. (in Chinese)
- [9] 张建中, 杜泽涵. 生物医学中的磁共振[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
ZHANG J Z, DU Z H. Biomedical magnetic resonance[M]. Beijing: Science Press, 2003. (in Chinese)
- [10] 方允中, 郑荣梁. 自由基生物学的理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
FANG Y Z, ZHENG R L. The theory and application of free radical biology[M]. Beijing: Science Press, 2002. (in Chinese)