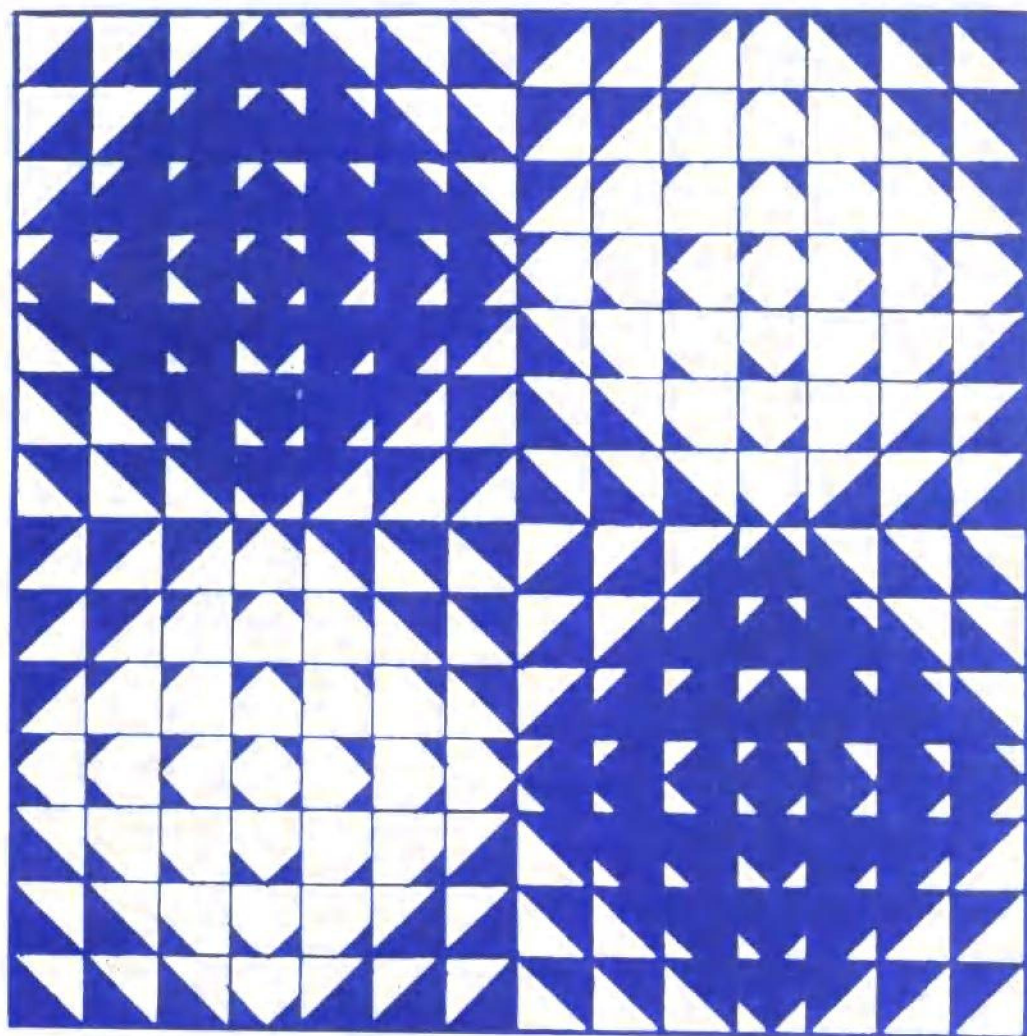
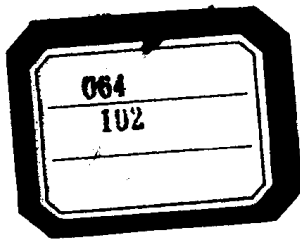


# 磁共振教程

张建中 孙存普 编



中国科学技术大学出版社

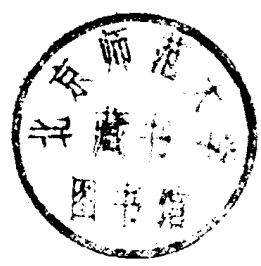


1737752

# 磁共振教程

张建中 孙存普 编

JG11106/22



中国科学技术大学出版社  
1996



北师大图 B1348169

**图书在版编目 (CIP) 数据**

磁共振教程 / 张建中, 孙存普编. — 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996 年 6 月  
ISBN 7-312-00814-3

I. 磁 …

II. ①张 … ②孙 …

III. ①核磁共振②顺磁共振③基本知识④教材

IV. O6

凡购买中国科大版图书, 如有白页、缺页、倒页者, 由本社发行部负责调换

中国科学技术大学出版社出版  
(安徽省合肥市金寨路 96 号, 230026)  
合肥骆岗印刷总厂印刷  
全国新华书店经销

开本: 787×1092/16      印张: 13.5      字数: 336 千  
1996 年 10 月第 1 版      1996 年 10 月第 1 次印刷  
印数: 1-2000 册  
定价: 15.00 元

## 内 容 提 要

本书系统地介绍磁共振波谱和弛豫的基本理论及其在化学领域中的应用。将 NMR 和 ESR 统一编写。全书共十二章，包括磁共振原理、氢和氟原子的磁共振谱、固体中的核共振、液体高分辨 NMR、化学位移和自旋-自旋耦合的解释、溶液中自由基的 ESR 谱、固体中自由基的 ESR 谱、有机三重态分子的 ESR、无机自由基的 ESR 和  $g$  张量理论、过渡金属离子及其络合物、自旋弛豫以及动态磁共振谱。

本书可作为化学、物理和生物专业的研究生教材，亦可作为从事磁共振理论和应用研究的科技工作者的参考书。有关专业的教师和高年级大学生也可作为辅助教材阅读。

# 前 言

作者长期在中国科学技术大学北京研究生院为化学、生物、物理等专业的硕士研究生讲授“磁共振”课程。十余年间，根据教学实践对原讲义作过多次修改，先后印刷了3次。近年又进行了认真的修改和增删，补充了习题和附录，付诸出版。作为一本教材，本书有如下特点。将NMR和ESR统一编写，系统地阐述磁共振波谱和弛豫的基本理论。全书自成体系，各章节有机联系，逐步深入。着重基本原理和物理概念的描述，而不拘泥繁琐公式的推演，力求文字简练，节约篇幅，更适合作为教材使用。

本书运用量子力学的基本原理和方法，围绕自旋哈密顿、自旋体系的能级、跃迁和弛豫等主要环节说明磁共振理论和应用的各个方面，使具有量子化学基础知识的化学系大学生通过60学时的课堂教学和完成大约50道习题的课后作业，能够基本掌握磁共振的理论分析并熟悉NMR和ESR应用和实验的基本知识。

需要指出，对化学专业的学生，学习本书前九章不会有任何困难。对于有关过渡金属离子，线宽和自旋弛豫的最后三章，因为涉及更多的数理知识，只要求学生熟悉其处理方法，理解最终结果的含义。如需要，同学可进一步阅读有关参考文献，以求更深入的理解和掌握。

在编写过程中，曾蒙研究生院化学部主任胡照林教授和江书定教授的支持和帮助。柴璋、叶学其、黄明宝和颜达予四位教授曾审阅过本书的初稿或修改稿，并提出宝贵意见。刘国敏、马耀、丛建波等同志亦曾为本书文稿的誊写、绘图等技术工作付出过辛勤劳动。在此一并致谢。作者诚恳希望读者对书中的不妥和错误之处提出批评指正。

**编者**

1995年1月于北京

# 目 次

<b>第一章 磁共振原理</b> .....	(1)
§1-1 NMR 实验 .....	(1)
§1-2 ESR 实验 .....	(4)
§1-3 热平衡和自旋弛豫 .....	(5)
§1-4 共振线形 .....	(8)
§1-5 磁相互作用 .....	(10)
习题 .....	(10)
<b>第二章 氢原子和氘原子的磁共振谱</b> .....	(11)
§2-1 磁相互作用的哈密顿 .....	(11)
1. Zeeman 能 .....	(11)
2. 各向同性的超精细耦合 .....	(11)
3. 偶极作用 .....	(12)
§2-2 氢原子的 ESR 谱 .....	(13)
1. 微扰理论 .....	(13)
2. 基自旋函数和零级能量 .....	(13)
3. 一级超精细能量 .....	(14)
4. 二级超精细作用 .....	(15)
5. 一级 ESR 谱 .....	(17)
6. 二级 ESR 谱和禁戒跃迁 .....	(19)
7. 氢原子的零场能 .....	(19)
§2-3 氘原子的 NMR 谱 .....	(20)
§2-4 $g$ 因子的修正和各向异性效应 .....	(21)
1. $g$ 因子的修正 .....	(21)
2. 各向异性效应 .....	(22)
习题 .....	(23)
<b>第三章 固体中的核共振</b> .....	(25)
§3-1 偶极 - 偶极偶合张量 .....	(25)
§3-2 二偶合质子的 NMR 谱 .....	(26)
§3-3 NMR 吸收谱线的二次矩及其应用 .....	(28)
1. 吸收谱线的二次矩 .....	(28)
2. 用矩方法研究结构 .....	(29)
§3-4 固体高分辨 NMR .....	(31)
1. 高功率质子去偶 .....	(31)

2.	样品绕魔角快速旋转 .....	(31)
3.	多脉冲方法 .....	(32)
§3-5	核四极共振 (NQR) .....	(32)
习题	.....	(35)
<b>第四章</b>	<b>液体高分辨 NMR .....</b>	<b>(36)</b>
§4-1	化学位移 .....	(37)
§4-2	自旋 - 自旋偶合 .....	(38)
1.	一级 NMR 谱 .....	(38)
2.	自旋体系的分类 .....	(39)
3.	AB 自旋体系的波谱分析 .....	(40)
4.	简单 NMR 谱的条件 .....	(43)
习题	.....	(44)
<b>第五章</b>	<b>化学位移和自旋 - 自旋偶合的解释 .....</b>	<b>(45)</b>
§5-1	化学位移的来源 .....	(45)
1.	分子电子流 .....	(45)
2.	Ramsey 公式 .....	(47)
§5-2	质子化学位移 .....	(47)
1.	局部抗磁屏蔽 .....	(48)
2.	局部顺磁屏蔽 .....	(48)
3.	其它原子和基团上的抗磁和顺磁电流的联合效应 .....	(49)
4.	沿原子组成的闭合体系的电子环流的屏蔽作用 .....	(50)
§5-3	其它核的化学位移 .....	(52)
1.	$^{19}\text{F}$ .....	(52)
2.	$^{13}\text{C}$ .....	(53)
3.	$^{14}\text{N}$ , $^{15}\text{N}$ 和 $^{31}\text{P}$ .....	(54)
4.	溶剂效应 .....	(54)
§5-4	核自旋 - 自旋偶合的来源 .....	(54)
§5-5	质子的自旋 - 自旋偶合 .....	(56)
§5-6	用 NMR 研究分子结构 .....	(58)
习题	.....	(59)
<b>第六章</b>	<b>溶液中自由基的 ESR 谱 .....</b>	<b>(61)</b>
§6-1	超精细结构 .....	(61)
§6-2	等性质子组 .....	(62)
§6-3	其它核产生的超精细结构 .....	(66)
§6-4	超精细结构的机理 .....	(68)
1.	Fermi 接触项 .....	(68)
2.	自旋密度 .....	(68)
3.	自旋极化 .....	(69)
4.	McConnell 方程 .....	(71)
5.	超共轭效应 .....	(71)

§6-5	交替烃离子自由基的自旋分布 .....	(73)
1.	离域的分子轨道 .....	(73)
2.	带有取代基的苯负离子 .....	(75)
3.	电子态的对偶性 .....	(76)
§6-6	在奇交替烃自由基中的负自旋密度 .....	(77)
§6-7	$^{13}\text{C}$ 和 $^{14}\text{N}$ 核的超精细分裂 .....	(79)
1.	$^{13}\text{C}$ .....	(79)
2.	$^{14}\text{N}$ .....	(80)
§6-8	溶液中自由基 ESR 谱的研究方法 .....	(81)
1.	快速流动方法 .....	(81)
2.	电化学方法 .....	(81)
3.	自旋捕集技术 .....	(82)
习题	.....	(83)
<b>第七章 固体中自由基的 ESR 谱 .....</b>		<b>(85)</b>
§7-1	自旋哈密顿 .....	(85)
§7-2	自旋体系的能级和 ESR 跃迁 .....	(86)
1.	一级 ESR 谱 .....	(86)
2.	二级效应 .....	(87)
§7-3	超精细张量的实验测量 .....	(88)
1.	测量方法 .....	(88)
2.	超精细耦合的符号 .....	(90)
§7-4	$\alpha$ 和 $\beta$ 质子的超精细耦合张量 .....	(91)
1.	$\alpha$ 质子的超精细耦合张量 .....	(91)
2.	$\beta$ 质子的超精细耦合张量 .....	(93)
§7-5	中央原子的超精细耦合张量 .....	(94)
1.	$^{13}\text{C}$ .....	(94)
2.	$^{14}\text{N}$ .....	(95)
§7-6	随机取向的多晶体系 .....	(95)
习题	.....	(97)
<b>第八章 有机三重态分子的 ESR .....</b>		<b>(98)</b>
§8-1	引言 .....	(98)
§8-2	电子自旋 - 自旋作用 .....	(99)
§8-3	三重态分子的 ESR 谱 .....	(100)
1.	三重态的能级 .....	(100)
2.	三重态的 ESR 谱 .....	(101)
3.	半场跃迁 .....	(104)
4.	超精细结构 .....	(105)
§8-4	激发三重态的进一步讨论 .....	(106)
§8-5	基态三重态的有机分子 .....	(107)
1.	亚甲基和氮烯衍生物 .....	(107)
2.	具有一个定域电子的三重态 .....	(108)



3.	$\pi$ 电子三重态 .....	(109)
§8-6	热激发三重态分子和溶液中的自由基离子簇 .....	(109)
1.	热激发三重态分子 .....	(109)
2.	溶液中的自由基离子簇 .....	(110)
习题	.....	(110)
<b>第九章 无机自由基的 ESR 谱和 <math>g</math> 张量理论</b> .....		(112)
§9-1	单晶中 $g$ 张量的测量 .....	(112)
§9-2	$g$ 张量理论和有效自旋哈密顿 .....	(113)
§9-3	$g$ 张量的计算 .....	(115)
1.	氢原子 .....	(115)
2.	分子中的 $g$ 张量 .....	(116)
§9-4	一个实例 $\text{CO}_2^-$ 自由基 .....	(117)
1.	实验结果 .....	(117)
2.	分子轨道 .....	(118)
3.	$A$ 和 $g$ 张量的解释 .....	(119)
习题	.....	(121)
<b>第十章 过渡金属离子及其络合物</b> .....		(123)
§10-1	$d$ 电子的能量 .....	(123)
1.	自由离子 .....	(123)
2.	配位场分裂 .....	(125)
3.	规则和畸变的络合物 .....	(125)
§10-2	过渡金属离子的 ESR 谱和 $g$ 张量的计算 .....	(127)
1.	ESR 谱的一般特征 .....	(127)
2.	Kramer 定理 .....	(128)
3.	$g$ 张量的计算 ( $S=\frac{1}{2}$ ) .....	(128)
§10-3	三重态的零场分裂 .....	(132)
1.	分裂的来由 .....	(132)
2.	$\text{V}^{3+}$ 离子的零场分裂 .....	(133)
3.	自旋哈密顿 .....	(135)
4.	$D$ 的 ESR 测量 .....	(136)
§10-4	自旋大于 1 的离子 .....	(136)
1.	四重态 .....	(136)
2.	五重态和六重态 .....	(138)
§10-5	超精细结构 .....	(140)
1.	金属核的超精细分裂 .....	(140)
2.	共价键和配位体的超精细结构 .....	(140)
§10-6	电子的交换偶合 .....	(143)
§10-7	稀土离子 .....	(144)
习题	.....	(145)

第十一章	自旋弛豫	(147)
§11-1	Bloch 方程和 Lorentz 线形	(147)
§11-2	磁弛豫的来源	(153)
§11-3	水分子中的核自旋弛豫	(153)
1.	微扰理论	(153)
2.	随机力的功率谱	(154)
3.	局部场效应	(155)
4.	旋转布朗运动	(157)
5.	$T_1$ 和 $T_2$ 的计算	(158)
6.	分子的快和慢运动	(161)
§11-4	其它弛豫机理	(162)
1.	各向异性的化学位移	(162)
2.	核自旋 - 转动偶合	(163)
3.	电四极偶合	(163)
4.	未偶电子自旋	(164)
§11-5	溶液中自由基的自旋弛豫	(164)
1.	弛豫机理	(164)
2.	各向异性的 $g$ 张量和超精细张量	(165)
3.	电子自旋交换	(166)
4.	零场分裂	(167)
习题		(168)
第十二章	动态磁共振谱	(170)
§12-1	二位交换体系的线形	(170)
§12-2	NMR 谱的化学交换效应	(173)
1.	阻碍内旋转	(173)
2.	与弛豫核的偶合	(174)
3.	质子交换反应	(176)
§12-3	ESR 谱中的速率效应	(177)
1.	超精细偶合的调制	(177)
2.	溶液中的离子对	(178)
3.	电子转移反应	(180)
习题		(180)
附录		
A	矩阵元和本征值	(182)
B	磁矩在空间 $r$ 处产生的磁场	(183)
C	时间无关的微扰理论	(184)
D	自旋角动量	(186)
E	张量和矢量	(188)
F	时间有关的微扰理论	(191)
G	$T_1$ 和 $T_2$ 的计算 ( $S = \frac{1}{2}$ )	(193)

H	随机函数的功率谱 .....	(195)
I	布朗运动的扩散方程 .....	(196)
J	旋转分子中的张量平均 .....	(198)
主要参考书目 .....		(201)

**附表**

1.	某些磁性核的核自旋、自然丰度、核旋磁比和超精细偶合常数 .....	(202)
2.	物理常数 .....	(204)

# 第一章 磁共振原理

电子和许多核都有与非零自旋角动量相联系的磁偶极矩。在恒定磁场的作用下，产生一系列的分立能级，这些能级与量子力学所允许的电子或核自旋以及与其相联系的磁矩的不同取向相对应，自旋磁矩同电磁辐射的交变磁场相作用，当具一定方位的交变磁场的频率与这些能级间的距离相当时，则可观察到选择规则所允许的跃迁，产生所谓磁共振现象，并可从交变磁场中吸收能量，得到磁共振波谱。我们分别采用“核磁共振(NMR)”和“电子自旋共振(ESR)”来描述核和电子的跃迁。NMR现象由美国科学家 Bloch 和 Purcell 于 1945 年发现，ESR 现象由前苏联科学家 завойский 于 1944 年发现。NMR 和 ESR 有着共同的理论基础，但因为所涉及的磁相互作用的大小和符号的不同，自然导致了 NMR 和 ESR 在技术和方法上的差异，同时也因为核和电子在物质分子中的地位和作用不同，使得 NMR 和 ESR 有不同的应用范围和研究对象。

## §1-1 NMR 实验

原子核由质子、中子组成。质子和中子的自旋都是  $\frac{1}{2}$ 。核子也有轨道角动量。1 个核子的自旋与轨道角动量构成总角动量，各个核子的总角动量又矢量地相加构成核的总角动量  $I$ ， $I$  的大小为  $\sqrt{I(I+1)}\hbar$ ， $\hbar$  为普朗克常数除以  $2\pi$ 。通常将  $I$  称为核自旋。核自旋量子数  $I$  与质量数和原子序数的关系列于表 1-1。化学家最关心的是  $I = \frac{1}{2}$  的核，其中质子和  $^{13}\text{C}$  核最为重要。

表 1-1 原子核自旋量子数  $I$  和质量数、原子序数的关系

质量数	原子序数	$I$	例
奇	奇、偶	半整数	$^1\text{H}_1, ^{13}\text{C}_6, ^{19}\text{F}_9, ^{15}\text{N}_7, ^{31}\text{P}_{15}$
偶	奇	整数	$^2\text{H}_1, ^{14}\text{N}_7$
偶	偶	零	$^{12}\text{C}_6, ^{16}\text{O}_8, ^{32}\text{S}_{16}$

因核有电荷， $I$  不为零的核具有核磁矩  $\mu_N$

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

$\gamma_N$  称为核的旋磁比 (magnetogyric ratio)，单位为弧度·秒<sup>-1</sup>·高斯<sup>-1</sup>。 $g_N$  为无量纲的常数，称为核的  $g$  因子， $\beta_N$  为核磁子， $\beta_N$  等于  $eh/2m_p c$ ， $e$  和  $m_p$  分别为质子的电荷和质量， $c$  为光速。每种核都有特征的  $g_N$  和  $I$  的数值，与磁共振有密切的关系。 $g_N$  与旋磁比  $\gamma$  的关系为

$$\gamma = \frac{g_N \beta_N}{\hbar}. \quad (1-2)$$

以核磁子为单位的核磁矩  $\mu_N$  的大小等于  $g_N I$ .

一些重要核的磁矩和自旋的数据列于表 1-2, 表 1-2 也同时列出某些核的电四极矩  $Q$  的数值.

表 1-2 一些核的磁矩和自旋

核	$I$	$g_N$	$\gamma_N$ (弧度·秒 <sup>-1</sup> ·特斯拉 <sup>-1</sup> × 10 <sup>-8</sup> )	$Q$ (10 <sup>-24</sup> 厘米 <sup>2</sup> )
<sup>1</sup> H	1/2	5.585	2.6752	
<sup>13</sup> C	1/2	1.405	0.6728	
<sup>15</sup> N	1/2	-0.567	-0.2712	
<sup>19</sup> F	1/2	5.257	2.5179	
<sup>29</sup> Si	1/2	-1.111	-0.5319	
<sup>31</sup> P	1/2	2.263	1.0840	
<sup>2</sup> D	1	0.857	0.4107	0.00274
<sup>7</sup> Li	3/2	2.171	1.0398	0.02
<sup>14</sup> N	1	0.403	0.1934	0.02
<sup>17</sup> O	5/2	-0.757	-0.3628	-0.0265
<sup>23</sup> Na	3/2	1.478	0.7081	+1.00 或 -0.836
<sup>33</sup> S	3/2	0.429	0.2054	-0.064
<sup>35</sup> Cl	3/2	0.548	0.2624	-0.079
<sup>37</sup> Cl	3/2	0.456	0.2184	-0.062
<sup>39</sup> K	3/2	0.261	0.1250	0.113

量子力学要求允许的核自旋态是量子化的, 核自旋矢量在任意给定方向上的分量  $m_I$  只可取一组分立值,  $+I, (I-1), \dots, -I$ ,  $m_I$  叫核自旋量子数. 对于质子,  $I = \frac{1}{2}$ ,  $m_I$  仅可取  $+\frac{1}{2}$  或  $-\frac{1}{2}$ , 若施以静磁场  $H$ , 磁场与磁矩  $\mu_N$  相互作用, 可用哈密顿  $\mathcal{H}$  描述

$$\mathcal{H} = -\mu_N \cdot H. \quad (1-3)$$

若我们将外磁场的方向定义为  $z$  方向, 上式可写为

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar H I_z = -g_N \beta_N H I_z, \quad (1-4)$$

式中  $I_z$  是核自旋在  $z$  方向的分量, 可取值  $+\frac{1}{2}$  或  $-\frac{1}{2}$ . 这两种可能, 可用能级图表示 (图 1-1). 核磁子  $\beta_N$  为正, 质子的  $g_N$  亦为正,  $m_I$  等于  $+\frac{1}{2}$  的能级较低, 对应于磁场  $H$  和核磁矩平行的状态, 反平行的状态能级较高, 以下我们将用  $|\alpha\rangle$  和  $|\beta\rangle$  分别表示  $m_I = +\frac{1}{2}$  和  $m_I = -\frac{1}{2}$  的 2 个状态.

外磁场中一宏观的质子集合, 一部分处于  $\alpha$  自旋态, 另一部分处于  $\beta$  自旋态, 两自旋状态的集居数服从玻尔兹曼分布定律,  $\beta$  状态的质子数  $N_\beta$  与  $\alpha$  状态的质子数  $N_\alpha$  之比  $N_\beta/N_\alpha$  等于  $e^{-\Delta E/kT}$ ,  $\Delta E$  为两种状态的能量差, 等于  $g_N \beta_N H$  或  $\gamma H \hbar$ . 以后我们将看到, 这种热平衡的建立、维持和破坏会导致一系列在磁共振中极其重要的问题, 我们暂时认为热平衡时处于  $\alpha$  态的质子数稍多于  $\beta$  态的质子数.

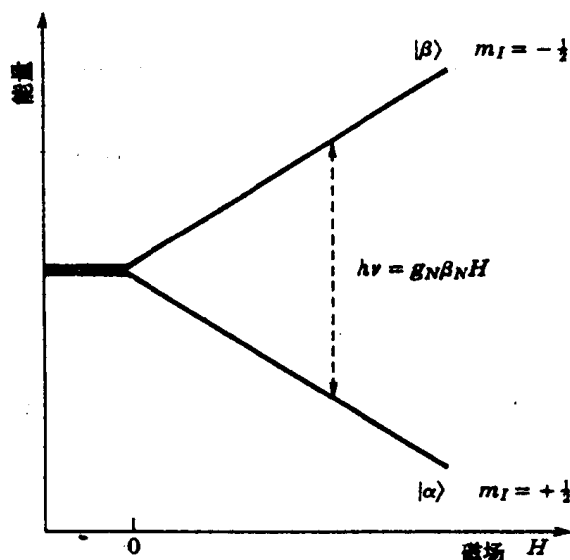


图 1-1 在磁场中的质子自旋能级

为导致两核自旋能级的质子跃迁，对自旋体系施以振荡电磁场，只要电磁辐射的磁场矢量与静磁场垂直，且振荡场的频率  $\nu$  满足共振条件

$$h\nu = g_N \beta_N H, \quad (1-5)$$

即发生能量吸收。电磁场可引起  $\alpha$  向  $\beta$  的跃迁，亦可引起  $\beta$  向  $\alpha$  的跃迁。若  $\alpha$  自旋态多于  $\beta$ ，我们则能检测到自旋体系从辐射场吸收能量，由 (1-5) 式知，可通过两种方式达到共振条件，一是固定频率  $\nu$ ，改变磁场  $H$ ，一是固定  $H$ ，改变  $\nu$ 。通常多采用第一种方式。

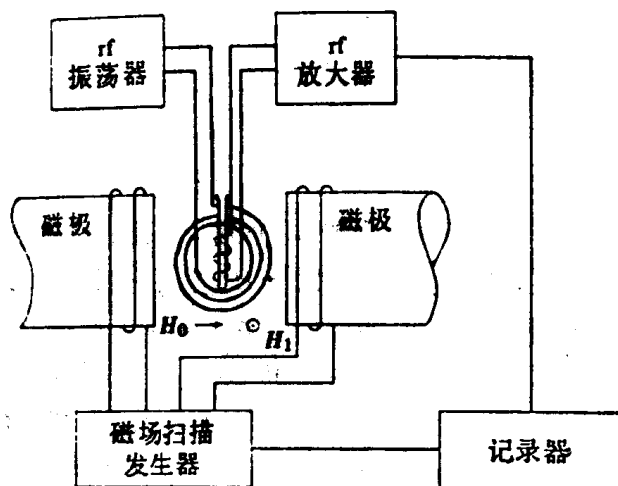


图 1-2 NMR 仪器示意图

因为对不同的核， $g_N$  不相同，故产生共振吸收时的  $H$  和  $\nu$  亦不相同，表 1-3 列出了

4 种自旋为  $\frac{1}{2}$  的核共振时所需的  $H$  和  $\nu$  的值.

表 1-3 几种  $I = \frac{1}{2}$  的核的共振条件

核	频率 $\nu$ (MHz, 固定磁场 1T)	磁场 $H$ (T, 固定频率 20MHz)
$^1\text{H}$	42.577	0.4697
$^{19}\text{F}$	40.055	0.4993
$^{13}\text{C}$	10.705	1.8633
$^{31}\text{P}$	17.235	1.1604

\* 1T=1 特斯拉

有时为方便起见, 以角频率  $\omega$  代替  $\nu$ , 共振条件可表示为另一种形式

$$\omega = \gamma H. \quad (1-6)$$

图 1-2 为 NMR 仪器的示意图.

## §1-2 ESR 实验

与式 (1-1) 相似, 电子的磁矩表示为

$$\mu_e = -g\beta S. \quad (1-7)$$

$\hbar S$  为电子的自旋角动量矢量,  $g$  亦为无量纲的常数, 称为电子的  $g$  因子,  $\beta$  是 (电子的) 玻尔磁子, 等于  $eh/2mc$ ,  $-e$  和  $m$  分别为电子的电荷和质量.

电子磁矩和外磁场相作用以哈密顿

$$\mathcal{H} = -\mu_e \cdot H \quad (1-8)$$

表示. 若磁场选为  $z$  方向, (1-8) 式可写作

$$\mathcal{H} = g\beta H S_z. \quad (1-9)$$

注意, 因为电子的电荷为负, 故 (1-7) 式中的  $\mu_e$  亦为负, 我们已定义了  $\beta$  为正. 同时因为电子的  $S = \frac{1}{2}$ , 亦有两种允许的自旋取向, 分别与  $H_z$  平行和反平行, 如图 1-3 所示. 对多于 1 个电子的情况,  $S$  有可能大于  $1/2$ . 我们以电子自旋量子数  $m_S$  表示电子自旋矢量在  $z$  方向上的分量\*,  $m_S$  可取  $+S, (S-1), \dots, -S$ , 共  $2S+1$  个分立值. 对 1 个电子,  $S=1/2$ , 我们仍用  $|\alpha\rangle$  和  $|\beta\rangle$  分别表示  $m_S = +\frac{1}{2}$  和  $m_S = -\frac{1}{2}$  的状态. 与质子的情况不同, 这里  $|\beta\rangle$  对应于低能态, 这是因为  $\mu_N$  和  $\mu_e$  的符号不同.

若施以垂直于外磁场  $H$ , 频率为  $\nu$  的交变磁场, 当满足

$$h\nu = g\beta H \quad (1-10)$$

\* 有的教科书将  $m_S$  称为电子自旋磁量子数,  $m_I$  称核自旋磁量子数, 而将  $S$  和  $I$  称电子自旋量子数和核自旋量子数.

时, 则产生共振吸收, 即 ESR 波谱. 对于 1 特斯拉的磁场, 自由电子 ( $g = 2.002322$ ) 的共振频率为 28,026MHz, 为核共振频率的 1000 多倍. 波长约为 1cm, 为微波的范围. 和 NMR 一样, ESR 实验亦大多是以固定频率改变磁场的方式实现共振条件. 最常用的波长为 3.2cm 的 X 波段, 频率  $\nu \approx 9,500\text{Mz}$ , 自由电子的共振磁场约为 0.34 特斯拉. 其次是 Q 波段, 其工作频率  $\nu \approx 35,000\text{MHz}$ , 磁场  $H \approx 1.25$  特斯拉. Q 波段的仪器通常应用于低温研究, X 波段的仪器使用方便, 特别适用于液相研究工作. 另外还有 S 和 K 波段 (表 1-4) 以及研究整体动物的 L 波段.

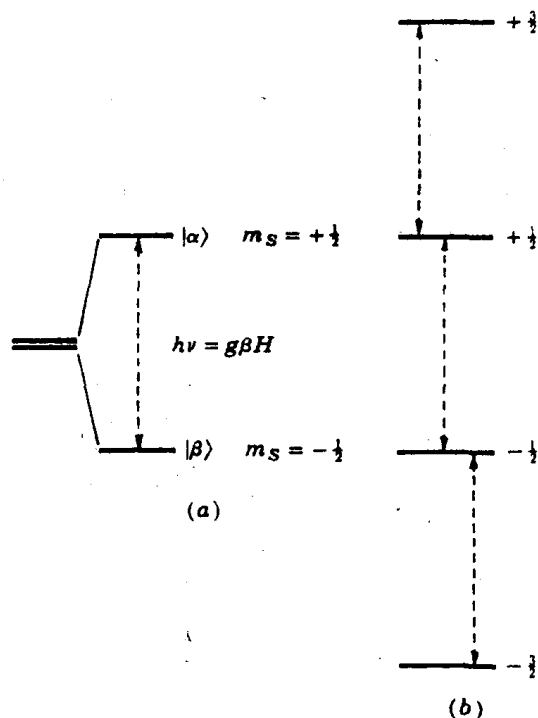


图 1-3 在磁场中的电子自旋能级, (a) 自旋为 1/2; (b) 具有总自旋为 3/2 的 3 个电子

表 1-4 ESR 典型的频率、波长和磁场

波段名称	典型频率 (GHz)	典型波长 (cm)	$g = 2$ 时的共振磁场 (T)
X	9.5	3.2	0.3390
Q	35	0.86	1.2500
S	3.2	9.4	0.1140
K	25	1.2	0.8930

### §1-3 热平衡和自旋弛豫

已经谈到, 只有两自旋能级间有集居数之差才能观察到共振吸收. 现在来比较详细地讨论这一问题. 我们研究核自旋能级, 但亦适用于电子自旋能级.

考虑一宏观的含有  $N$  个自旋的体系, 并施以静磁场  $H$ . 在低能级上的集居数为  $N_\alpha$ , 高能级之集居数为  $N_\beta$ . 热平衡时, 处于  $\alpha$  态之粒子数稍多于  $\beta$  态之粒子数, 产生 1 个小的温度有关的顺磁性.  $N_\alpha$  与  $N_\beta$  之比值服从玻尔兹曼分布

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{g_N \beta_N H / kT} \quad (1-11)$$



