

电子自旋共振波谱

裘祖文 编著

科学出版社

电子自旋共振波谱

裘祖文 编著

科学出版社

1980

内 容 简 介

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

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

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

电子自旋共振波谱

袁祖文 编著

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1980年10月 第一版 开本: 850×1168 1/32

1980年10月第一次印刷 印张: 19 1/8

印数: 0001—3,400 字数: 507,000

统一书号: 13031·1256

本社书号: 1749·13-4

定 价: 3.50 元

前 言

本书主要是参考下列两本书编写而成的:

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

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

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

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

裘祖文

1977年12月

目 录

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

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

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

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

第一章 电子自旋共振的基本原理

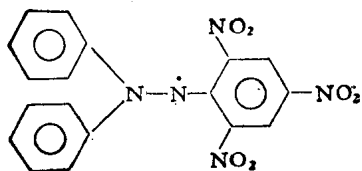
本章主要介绍电子自旋共振的基本原理及谱的基本特征。

1-1 电子自旋共振的研究对象

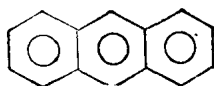
电子自旋共振(简称 ESR)或称电子顺磁共振(简称 EPR)是从 1945 年发展起来的一种新技术。它可用来检查和研究具有未成对电子的化合物。

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

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



dpph 的分子式



蒽的分子式

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

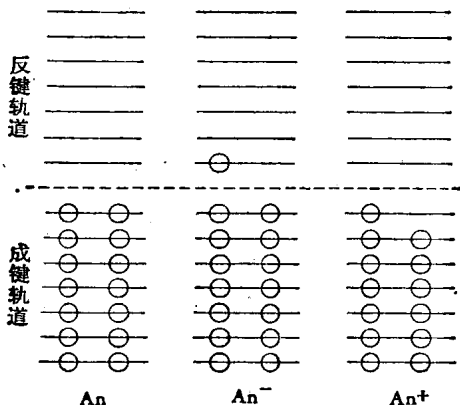
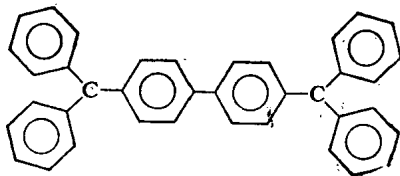


图 1-1 蒽和蒽正负离子的分子轨道(HMO 近似)

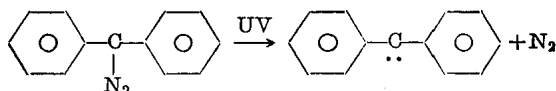
(2) 双基(biradical)或多基(polyradical): 这类化合物含有两个(或两个以上)未成对电子,并且这两个未成对电子相距甚远,它们之间相互作用很弱,所以它的性格就象两个稍有相互作用的自由基。例如



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

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

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



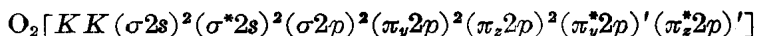
这里,碳上两个未成对电子,一个在 p_x 轨道,另一个在 p_y 轨道。彼此自旋平行。由于它们都在同一碳原子上,所以彼此间有很强的相互作用。

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

(5) 固体中的某些局部晶格缺陷,如 F 心, V 心等。

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

1-2 电子自旋共振的基本原理

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

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

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

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

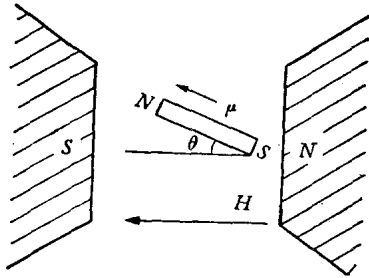


图 1-2 磁矩 μ 和磁场 H 的相互作用

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

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

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

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

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

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

将 (1-2) 式代入 (1-1) 式即得

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

这里 H 的方向选为 z 方向。根据量子力学, (1-3) 式也可改写成

下一算符形式

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

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

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

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

因此这两个自旋态的能量为

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

这也就是(1-3)式的结果.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

这是一个联立代数方程，解之即得

$$N_{\alpha}^0 = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{g\beta H}{2KT} \right)$$

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

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

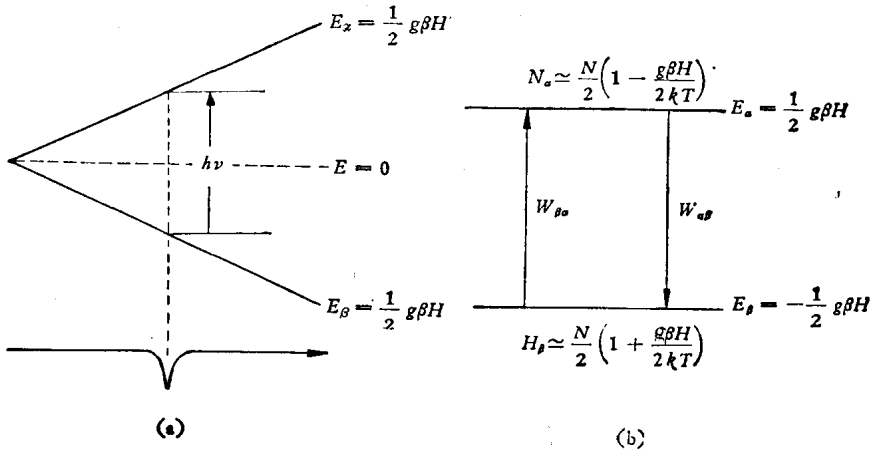


图 1-3 (a) 能级的分裂和磁场 H 的关系
(b) 两能级 E_{α} 及 E_{β} 上的电子分布

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

ESR (设 $H=3400$ 高斯)

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

紫外光谱(设 $\lambda=2537$ 埃)

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

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

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

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

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

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

¹⁾ 自发跃迁几率和频率 ν 的三次方成正比.