

电子自旋共振波譜仪的发展概况

陈 贤 鎔

厦 门 大 学 物 理 系

电子自旋共振波谱仪的发展概况

厦门大学物理系 陈贤鎔

提 要

本文论述了电子自旋共振 (ESR) 波谱仪的发展过程与仪器的设计依据, 并对几种典型的近代 ESR 波谱仪的结构和特点进行了介绍。最后对 ESR 波谱仪的新进展作了预计。

一、引 言

电子自旋共振是一种技术, 它可以用来检测样品中不成对电子的浓度, 以及这些自旋电子与其周围磁场间的相互作用, 从而精确地探测它们所处的位置和能态, 用来分析各种物质的结构。目前电子自旋共振技术在物理、化学、生物和医学等方面已得到广泛的应用^[1], 因此电子自旋共振波谱仪成为许多学科基础理论研究不可缺少的一种实验设备。

从历史的发展过程来看, 电子自旋共振技术是在四十年代研究微波波段的雷达技术的基础上而发展起来的。电子自旋共振的基本测量对各学科的发展是起了极其重大的作用。例如, 量子放大和激光等技术的发展就是在掌握有关材料的微观结构的基础上而新兴起来的。由于 ESR 波谱仪是科学研究的一种重要工具, 因此三十多年来, 它在技术指标上不断地在改进和提高中^[2]。早在 1950 年 Beringer 等用 Pound 稳频的速调管振荡器作微波信号源, 测辐射热计作检波器, 电流计代替近代记录器作显示器, 组成了波谱仪, 其灵敏度达 10^{-10} 克分子的 DPPH (α, α' -二苯基- β -苦基)。1955 年 Hirshon 等采用超外差检波的方法, 灵敏提高了一个数量级。1956 年 Buckmaster 等研制了 K 波段 (1.2 厘米) 双磁场调制 (频率为 60Hz 和 462.5KHz) 波谱仪, 样品是在液氮温度 (4°K) 下工作, 灵敏度得到了进一步的提高。此后人们用量子放大器作微波预放大器, 仪器的灵敏度又得到进一步的改善。七十年代以来, 越来越普遍用电子计算机来提高谱线的分辨率和灵敏度。

二、ESR 波谱仪的设计依据

ESR 波谱仪的原理是利用微波通过放在磁场中的样品发生共振吸收的谱线,从而分析物质结构。波谱仪的灵敏度是仪器的一个重要技术指标,它是以仪器可检测的最小自旋数(即不成对电子数)来表征,通常指定 DPPH 当标准样品,作为定量比较用。在未计及检波器的噪声时,可检测的最小磁化率可用下式来表征^[3]:

$$\chi''_{\min} = \frac{1}{Q_0 \eta \pi} \left(\frac{kT \cdot \Delta\nu}{2P_0} \right)^{1/2} \quad (1)$$

其中 Q_0 表示谐振腔空载的品质因数, η 为腔的填充因子, $\Delta\nu$ 为记录器的带宽, P_0 为腔内的微波功率。理论与实践证明,最小自旋数 $N_{\min}$ 是与 $(\Delta H_{pp}/H_0) \chi''_{\min}$ 成正比关系^[4], 其中 ΔH_{pp} 为 ESR 一级微商信号的双峰宽, H_0 为信号中心的共振磁场。这表达式说明对同样的积分面积来说,窄谱线较宽谱线易于检测。例如, $Q_0=5000$, $P_0=10\text{mW}$, $\Delta\nu=0.1\text{Hz}$ 和 $\Delta H_{pp}=2\text{G}$, 在室温下, 噪声不计时, $N_{\min}$ 具有 10^{10} 的数量级。

从 (1) 式显然看出, 为了提高仪器的灵敏度, 必须用高 Q_0 值的谐振腔和填充因子尽量接近于 1 的样品座。适当增大微波功率是可以提高灵敏度, 但饱和之后, 信号幅值却随微波功率的增大反而下降, 所以微波功率也不能无限增大。实际上, 在几种参量中采取降低记录器带宽的办法来改善灵敏度是最容易办到的。不过记录的时间愈长, 对磁场强度、微波频率等的稳定度要求就愈高, 只有在电子电路方面采取稳场、稳频和稳幅等措施才能得到补偿。

上面是假定噪声可以忽略不计的情况下来分析的。实际上, 通常检波器比波谱仪中其它元件是带来较大的噪声, 这个噪声的大小是与频率成反比的, 特别在音频范围更显得突出, 所以谱线的视频检测是伴着大量噪声的。采用高频调制是可以降低检波器的噪声的, 但是当调制频率大于 50MHz 时, 却带来了中频放大器的另一种噪声, 这中频噪声是与频率成正比。实践证明, 上述两种噪声叠加的结果, 在 30MHz 左右检波系统的总噪声是最小的。因此在雷达系统中超外差接收机就采用 30MHz 作中频。当然, 在 ESR 波谱仪中也可以采取超外差接收的型式, 但却使仪器的结构大为复杂化。通常多采用 100KHz 磁场调制的方式, 既不增添仪器结构的复杂化, 又能获得与外差式可相比拟的灵敏度。

高频调制波谱仪的缺点是由于谱线“调制增宽”, 而影响分辨率。这个调制增宽是由于调制所产生的边带引起的。边带的频偏及其幅度分别与调制频率和调制幅度有关。结果将使谱线产生变形, 影响分辨率。为说明分辨率与调制频率的定量关系, 对 100KHz 的调制频率来说, 调制增宽将近 30mG 的数量级。对研究溶液中自由基的超精细劈裂约为 25mG 或更小一些, 这时只好降低调制频率, 牺牲一些灵敏度, 以期获得所需的分辨

率。所以现在代商品波谱仪常设置几个频率挡级（如100、10、2、1KHz或450、100Hz等）让使用者可以选择使用。不过大多数情况下100KHz的调制频率并不会产生任何显著的增宽。如果对分辨率和灵敏度的要求都很高，那只好用超外差接收的方式，或采用双共振、三共振以及电子计算机处理数据等方法加以解决。

三、几种典型的近代ESR波谱仪

这里着重介绍几种高灵敏度的ESR波谱仪。首先叙述高频磁场调制的型式，它比超外差式的结构较简单，而且比其它型式的波谱仪较常用。然后再介绍微波预放，双共振、三共振和脉冲ESR波谱仪。现分述如下：

1、高频调制波谱仪

ESR波谱仪的主要分系统包括：（1）用来劈裂电子能级的大磁场，（2）产生微波的辐射源和安置样品的谐振腔，（3）记录谱线的检测系统。现以Hilger & Watts公司的Microspin ESR商品波谱仪为例来说明100KHz磁场调制波谱仪^[5]的结构，它的方框图如图1所示。其中用速调管产生9.4GHz（另一35GHz）的稳频微波信号，并通过波导管馈送至放有样品的谐振腔，利用磁场扫描来获得共振吸收谱线。图1中的微波电路是采用双T接头作平衡电桥，每当腔内样品满足共振吸收条件时，电桥失衡，发生ESR

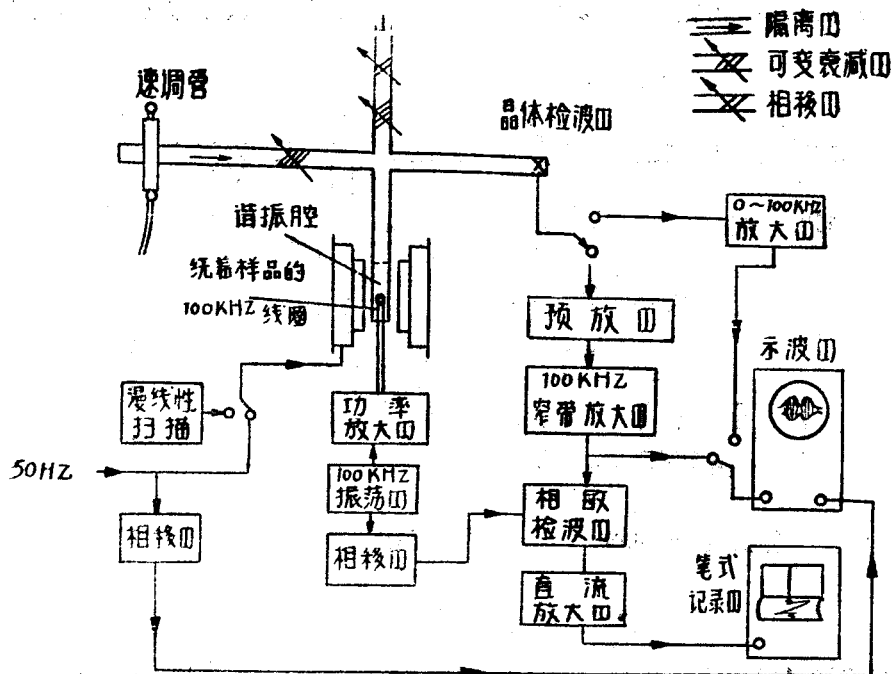


图1、100KHz高频调制ESR波谱仪的方框图

信号。磁场分系统除产生稳定的直流磁场外（X波段为3350G，Q波段为12500G），另在磁极靴端绕一较小圈作50Hz扫场用。100KHz的高频磁调制线圈是安置在金属谐振腔体内部。或者采用内壁镀金的介质腔体，在其外表绕住高频调制线圈，但镀金薄层的厚度必须满足大于微波的集肤深度，而小于100KHz的集肤深度，因此微波能储存在腔内，100KHz的磁场却能从腔外透过镀金薄层射入腔内，起磁场调制的作用。若使磁场调制的幅度小于ESR信号的线宽，则显示出来的信号将近似于吸收信号的一级微商^[3]。

接收方面是用相敏检波器，它只检出与参考信号同频率而且同相位的接收信号，使噪声的带宽减少，因此信噪比增大，仪器的灵敏度就相应提高。相敏检波器的输出经放大送到记录器来描绘谱线。高频调制波谱仪的特点是灵敏度高、结构不太复杂，但存在调制增宽的缺点。

2. 超外差式波谱仪

高频调制增宽可以在超外差波谱仪^[4]中消除掉的。超外差波谱仪的结构如图2所示，其中采用信号和本振两个振荡器，它们在双T接头平衡混频器中差拍，产生30MHz的中频，然后进行检波，使检波晶体的噪声降至最低。但信号与本振两振荡频率必须加以锁定，使每当其中一个发生频率漂移时，另一个能自动补偿以保持两者之差等于30MHz恒定不变。这个锁定系统是把中放的一部分输出经鉴频和AFC电路所取得的误差信号来控制本振的振荡频率。中放的另一部分输出经检波、放大后送至记录器。磁

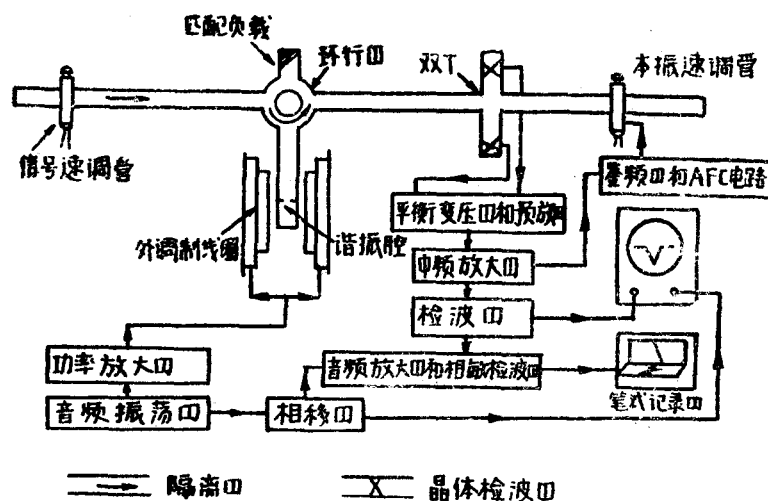


图2、超外差式 ESR 波谱仪的方框图

场可用低音频（或50Hz）调制，因此可获得高分辨率的一级微商信号。

实际上，在高频调制波谱仪中零差检波二级级管的超高偏置是利用微波电桥初始微

量失衡所漏过的信号来承担,使其工作在最灵敏的范围;对易于饱和的样品来说,只能使用较低的微波功率,有时不足供应所需的偏流,因而影响了灵敏度。在超外差波谱仪中是由本振速调管提供二极管偏流,并由平衡混频器的双解调输出获得信号信息,解决了高频调制波谱仪可能存在偏置功率不足的问题。从上述显然看出,超外差波谱仪虽然结构比较复杂,但灵敏度和分辨率都比较高。

3、微波预放波谱仪

自从1958年 Mc Whorter 等^[7]提出用量子放大器来提高灵敏度之后,其他作者也先

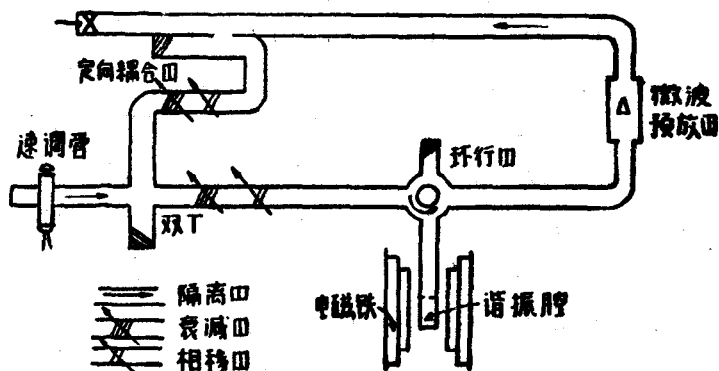
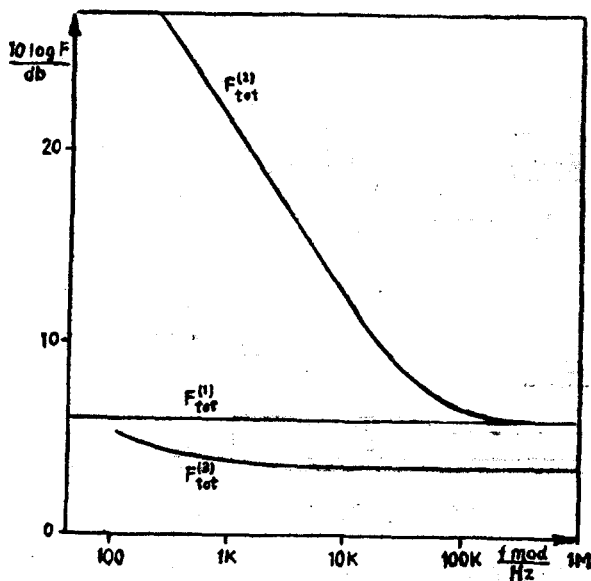


图3、微波预放ESR波谱仪的方框图（微波电路部分）。



- (1) 超外差检波器
- (2) 无微波预放的零差检波器
- (3) 有微波预放的零差检波器

图4、各种检波器计算的噪声指数与制调频率的关系

后用参量放大器^[8,9]和行波放大器等代替量子放大器进行实验,在不同程度上降低仪器的噪声。1978年 Hoentzsch 等^[10]用X波段商品波谱仪在低频调制下,把另加的 GaAs 场效应放大器(Narada 6244 S-24型,增益=28dB,噪声指数=2.25)放置在谐振腔与检波器之间作微波预放,其方框图如图3'所示,结果信噪比约提高了12倍,它的性能优于超外差式波谱仪,计算结果的比较见图4

4、双共振与三共振波谱仪

为提高仪器的分辨率,检测核超精细劈裂方面的信息,人们采用电子-核双共振(ENDOR)技术^[2,11,12],在适当条件下检出了由于样品各向异性所丢失的信息。它利用电子自旋共振的吸收谱线来研究核共振。仪器的结构是在ESR波谱仪的基础上另加一个围绕着样品的射频线圈,提供强射频磁场,来分辨核磁共振(NMR)信息。当扫场的速率满足绝热快速通过的条件时,其中ESR谱线的某的跃迁受到微波功率的饱和作用,上、下电子能级的粒子数发生反转,使同一电子能级中核支能级的粒子数分布主要取决于电子波耳兹曼因子,而不是核波耳兹曼因子,借此加强了核共振信号。当磁场继续扫过满足核共振跃迁的瞬间,将显出核劈裂的谱线。

X波段 ENDOR 波谱仪的典型结构如图5所示。其中谐振腔是用圆柱形 TE_{011} 模式^[13],可同时容纳 115KHz 的磁场调制和 50至 900MHz 的核磁共振频率, NMR 信号是调制在 30至 200Hz 之间。

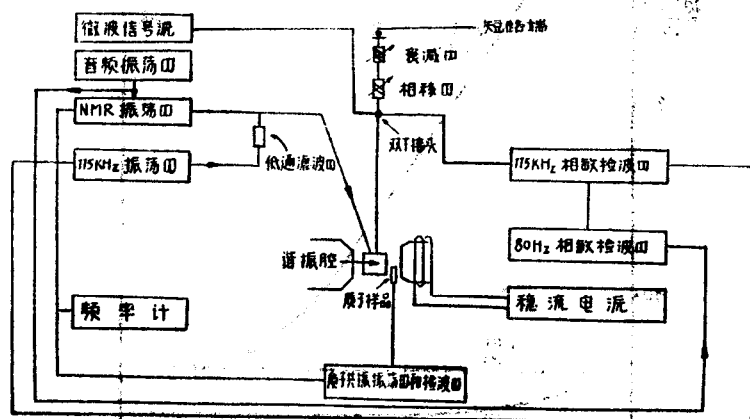


图5、ENDOR波谱仪的方框图

为着增强 ENDOR 谱线,近年来采用电子-核-核三共振(EN^2TIR)技术,在原有 ENDOR 波谱仪的基础上增设第二个不同射频的 ENDOR 系统。换句话说, EN^2TIR 波谱仪是包括两个独立的 ENDOR 系统。但公用一谐振腔和微波系统,其中一个射频磁场是用来抽运 ENDOR 谱线,另一个射频场则用来观察对应的 ENDOR 跃

迁谱线。

1977年 Forrer 等^[14]所研制的 EN²TIR 波谱仪方框图如图 6 所示。系统 ENDOR 1 包括 X 波段微波电桥、稳流的电磁铁和一个 2~52MHz、1KW 的功率振荡器。后者的输出阻抗为 50 欧, 通过一个由计算机控制的匹配网络接至射频线圈 RF₁。这个线圈又成为 TE₁₀₂ 谐振腔的腔壁。本系统的操作是通过 PDP—8/I 小型计算机接口系统的电

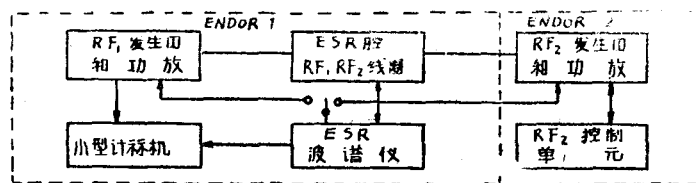


图 6、EN²TIR 波谱仪的方框图

传打字机来控制。另一系统 ENDOR 2 包括第二射频 RF₂ 发生器 (5.5~31MHz)、RF₂ 功率放大器 (200W)、ENDOR 2 控制单元、匹配网络和 RF₂ 线圈 (亦在同一腔内)。EN²TIR 谐振腔的结构可参考文献 [14]。如射频场 RF₁ 工作在 13MHz, 并用此来抽运 TTBp 自由基的 ENDOR 谱线, 则当另一射频场 RF₂ 工作在 14MHz 时将观察到对应的 ENDOR 跃迁, 结果后者谱线的强度约增强 5 倍。

5、脉冲 ESR 波谱仪

1974年 Hnisjen 等^[15]研制了一种新型的脉冲 ESR 波谱仪, 着重消除了自由一感应一衰变信号 (即横向磁化强度暂态不平衡衰变) 的干扰, 采用饱和—回收的方法来测定短至 10⁻⁷ 秒的自旋—晶格弛豫时间。这种新型仪器特别适用于对某些化学 (含自由基的稀溶液) 和生物样品进行时间—范畴 ESR 的研究。这种方法是利用强的脉冲式微波信号对样品进行抽运, 使纵向磁化强度 M_z=M₀, 横向磁化强度 X_x=X_y=0。每当抽运功率暂时为零的期间, 通过另一微弱的微波作为观察用的功率来检测纵向弛豫时间, 这个时间就是自旋—晶格弛豫时间。

新型 X 波段脉冲波谱仪的结构方框图如图 7 所示。本仪器只用一个 500mW 的速调管供应双模谐振腔中“抽运”和“观察”两个信号, 其中 PIN 二极管是起开关的作用。双模谐振腔的结构如图 8 所示, 它包括两个互相垂直的矩形 TE₁₀₃ 模, 腔体中有两个半波长是双模共用, 另各有半波长是各自分立。直流磁场是沿腔轴的方向, 抽运微波磁场是沿样品轴的方向, 这两者又与观察用的微波磁场形成三者相互垂直。100KHz 或 50Hz 的场调制线圈在图中未绘出。磁铁两极的间隙约需 10 厘米。整机由一主时钟控制调制频率、时延和脉冲程序等。为着分析瞬态信号, 还设计了一种专用积分器来提高信噪比。根据所需测量的参量, 本仪器可操作成不同的工作模式, 例如 100KHz 磁调制波谱仪、

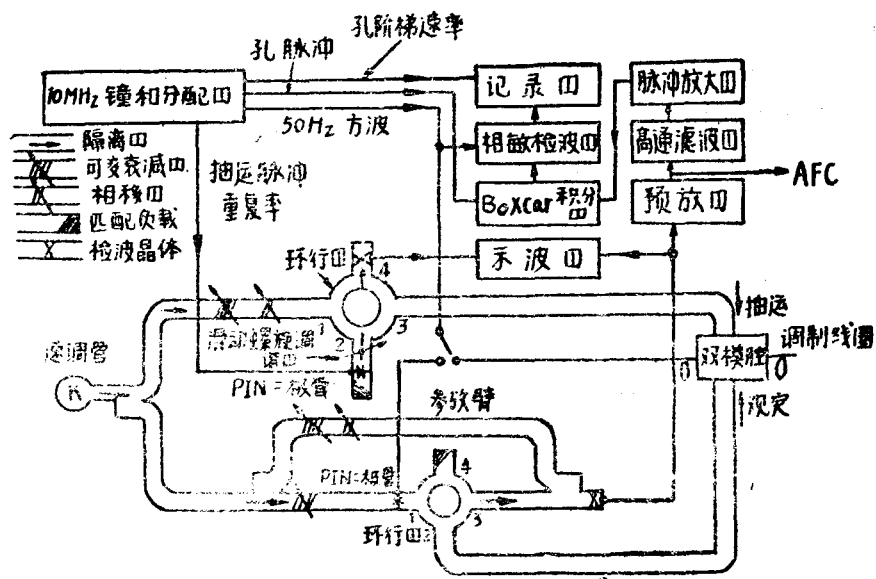


图 7、脉冲 ESR 波谱仪的方框图

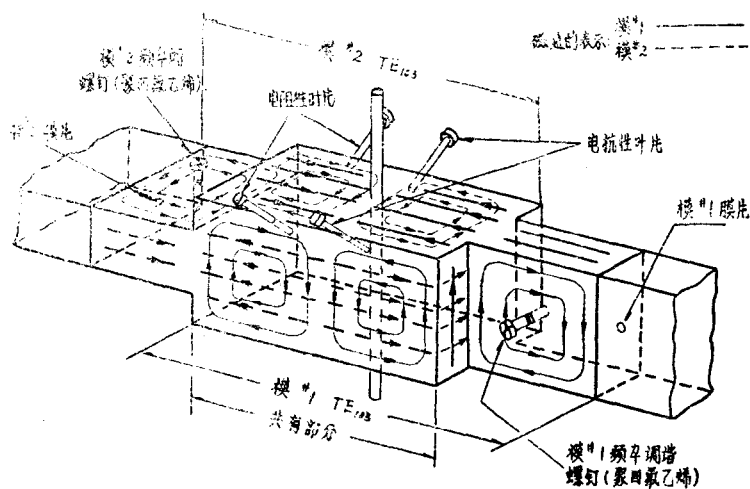


图 8、双模矩形谐振腔的结构

ESR 感应波谱仪 (连续波)、自由感应波谱仪 (方波磁调制)、和饱和-回收波谱仪等, 成为多功能波谱仪。

四、ESR 波谱仪的新进展

从 ESR 波谱仪发展的趋向来看, 随着更精细研究物质结构的需要, 应以继续提高

仪器的灵敏度、分辨率、精确度以及操作上要求自动化、数字化、快速记录、灵活性大等方面为主作进一步的改善。而且尽可能满足简化仪器结构、降低成本和操作简便等要求。

从提高灵敏度来看,高频场调制是一简便的方法,但由于高频调制导致谱线增宽,影响了分辨率,因此七十年代商品波谱仪常设置几个不同的调制频率挡级,按不同样品选择使用。采用场效应管微波预放也是提高灵敏度一个简便新途径。至于采用双共振、三共振技术分辨核超精细劈裂,仍在不断改进中。

近年来,波谱仪越来越普遍地使用电子计算机来提高 ESR 谱线的灵敏度和分辨率。例如用计算机通过多次短扫场作信号平均是可以大大提高信噪比,并消除本底漂移。此外计算机还可以用作数字滤波、数据系统的换算和移位、加减波谱、取得多重积分和微分以及曲线改形等数据处理。用付里叶变换分析法^[16]来增强分辨率和灵敏度也是一个成功的途径。

在设计 ESR 波谱仪方面应尽量能满足一机多功能使用的要求,使其能测定各种不同的参量。例如在上述测量弛豫时间的脉冲波谱仪中,还可以作连续波等其它各种模式使用。在谐振腔的研制方面提出了一腔多用的新型腔体^[17],它可以在不同的温度、压强、湿度和照射等各种不同环境下进行测试。用固体微波信号源取代速调管^[18,19]使仪器结构简单、成本低、寿命长而且操作简单,亦在不断改进中。至于自动跟踪磁场强度的测量、频率的数字显示、以及 Hall 稳定磁场等装置已在现代商品波谱仪中使用。还有人倡议设计高灵敏度活体测量用的 ESR 波谱仪以及分辨寿命很短(1 毫秒以下)的自由基品种。总之随着物理、化学^[20]、生物和医学等学科的发展,ESR 波谱仪的测量技术仍在不断改进和扩大使用中。

参 考 文 献

- [1] N. M. Atherton, *Lad. Pract.*, 13, 1089(1964).
- [2] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance*, Wiley(Interscience), New York 1967.
- [3] D. J. E. Ingram, *Free Radicals as studied by Electron Spin Resonance*, Butterworths Scientific Publications, London, 1958.
- [4] H. M. Swartz, J. R. Bolton and D. C. Borg, *Biological Applications of Electron Spin Resonance*, Wiley (Interscience), New York, 1972.

- [5] M. J. Wells, *Spectroscopy (Report of the Conference Organized by the Hydrocarbon Research Group of the Institute of Petroleum)*, The Institute of Petroleum, London, 1962.
- [6] D. Williams, *Methods of Experimental Physics, Vol. 3, Molecular Physics*, Academic Press, New York and London, 1974.
- [7] A. L. McWhorter and J. W. Meyer, *Phys. Rev.*, 109, 312 (1958).
- [8] A. Jelenski, *Ampere Collodium*, Eindhoven, 1962, P. 734.
- [9] T. C. Hollocher, W. H. From, and N. S. Bromberg, *Phys. Med. Biol.*, 9, 64 (1964).
- [10] Ch. Hoentzsch, J. R. Niklas, and J. M. Speath, *Rev. Sci. Inst.*, 40, 1100 (1978).
- [11] G. Feher, *Phys. Rev.*, 103, 834 (1956).
- [12] L. Kevan and L. D. Kispert, *Electron spin Double Resonance Spectroscopy*, New York, 1976.
- [13] J. M. Baker and F. I. B. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, A267, 283 (1962).
- [14] J. Forrer, A. Schweiger and H. Gunthard, *J. Phys. E: Sci. Inst.*, 10, 470 (1977).
- [15] M. Huisjen and J. S. Hyde, *Rev. Sci. Inst.*, 45, 669 (1974); P. W. Percival and J. S. Hyde, *ibid.*, 46, 1522 (1975).
- [16] J. Ekkers and W. H. Flygare, *Rev. Sci. Inst.*, 47, 448 (1976); D. D. Traficante and J. A. Simms, *ibid.*, 45, 1063 (1974); R. C. Woods and T. A. Dixon, *ibid.*, 45, 1122 (1974).
- [17] W. Berlinger and K. A. Müller, *Rev. Sci. Inst.*, 48, 1161 (1977).
- [18] R. D. Hogg, *Rev. Sci. Inst.*, 44, 582 (1973).
- [19] E. A. Rinchart, *Anal. Chem.*, 49, 249A (1977).
- [20] R. B. Ranby and J. F. Rabek, *Electron Spin Resonance Spectroscopy in Polymer Research*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1977.