

## 調頻調場式电子順磁共振波譜儀\* 1)

董太乾  
(北京大学无綫电系)

### 提 要

本文叙述一种新型的电子順磁共振波譜儀。它的特点是采用了調頻調場結合的方法，因而簡化了結構。又由于利用了魔T平衡調节，并給微波晶体二极管加正偏压，使得它的噪声降低到接近热噪声的水平，同时提高了检波效率，因而获得了較高的灵敏度。在示波器上可以观察到  $5 \times 10^{-9}$  克分子 DPPH 的訊号，訊号噪声比为 2:1。仪器的工作頻率是 9690 Mc/s。

### 一、引 言

初期的电子順磁共振波譜儀接收和显示訊号的方法是在微波检波晶体后面連接一个灵敏电流計<sup>[1]</sup>。观察不同磁場強度下检波电流的变化就可以得到样品的順磁共振綫形。但由于稳定性不好，所以灵敏度不高。为了提高灵敏度和便于观测，后来多采用低頻大調場的方法<sup>[2]</sup>，順磁共振訊号經過低頻放大，然后显示在示波器上，这种波譜儀的灵敏度較用灵敏电流計来观察訊号的波譜儀高，約为  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  (单位是克分子固体 DPPH)。但是，微波检波晶体的低頻閃爍噪声远較放大器的噪声大，它限制了这种波譜儀的灵敏度。为了适应需要高灵敏度的研究工作的需要，必須避免微波检波晶体的低頻閃爍噪声。目前应用得最广泛的高灵敏度波譜儀是高频小調場式<sup>[3]</sup>和外差式<sup>[4]</sup>，在这两种波譜儀中，由于用了高频接收系統，避免了較大的微波检波晶体的閃爍噪声，因而获得高的灵敏度。在与低頻大調場式波譜儀同样的輸出頻帶寬度下，在示波器上观察訊号，灵敏度是  $10^{-8}$ — $10^{-10}$ 。如果減小輸出頻帶寬度，用电子电位自动記錄儀記錄訊号，灵敏度可提高到  $10^{-10}$ — $10^{-12}$ 。

上述各种波譜儀都是保持頻率不变的，所以为了稳定的工作，必須采用穩頻裝置，这使得波譜儀的結構变得較复杂。另外高频小調場式波譜儀中的高频調場系統和外差式波譜儀中的外差系統也都是比較复杂的。

当然，也可以保持磁場不变，而对微波頻率加以調制，以得到順磁共振綫形。但是，由于一般波譜儀中总是把被測样品放在諧振腔中，而順磁共振的譜綫寬度一般也大于样品諧振腔的諧振頻寬，所以如果不采取特殊的措施，一般不能观察到整个順磁共振綫形。有人曾用某些复杂的平衡裝置，制成了調頻式的波譜儀<sup>[5]</sup>。A. C. Pose-Innes<sup>[6]</sup> 用了 50 c/s 調頻，不需要复杂的微波平衡裝置，制成了較高灵敏度的波譜儀。为了避免微波检波晶体的低頻閃爍噪声，他采用了外差接收系統。由于調頻式波譜儀不需要穩頻，所以部分地簡化了波譜儀的結構。

\* 1962年3月3日收到。

1) 本文的簡报登載在物理学报, 19(1963), 407.

應該指出: 在調頻時, 由於樣品諧振腔在諧振頻率附近吸收較大的微波功率, 所以如果沒有精密的微波平衡裝置, 調頻的結果必然使得輸到微波檢波晶体上的微波功率有很大的調制, 這樣, 微波檢波晶体就會產生很大的調制噪聲<sup>[7]</sup>。在這種調制噪聲中, 強度最大的頻譜分量正好在調制頻率附近。所以在調頻式的波譜儀中, 若不用外差接收來改變接收系統的通頻帶位置, 而在調制頻率上直接接收, 那麼即使提高調制頻率以避免微波檢波晶体的低頻閃爍噪聲, 也仍然不能減小微波檢波晶体的噪聲而獲得較高的靈敏度。

本文所敘述的調頻調場式波譜儀, 是在 A. C. Pose-Innes<sup>[6]</sup> 所敘述的調頻式波譜儀的基礎上, 加以進一步的改進, 利用調頻調場結合起來的方法, 既不需要穩頻系統, 也不需要外差接收系統, 大大簡化了波譜儀的結構。並且由於利用了魔 T 的平衡調節以及給微波檢波晶体加直流正偏壓, 可以使得微波檢波晶体的噪聲降低到接近熱噪聲的水平, 同時提高了它的檢波效率, 從而在用直接接收的情況下, 仍然獲得較高的靈敏度。

## 二、儀器原理

儀器的方塊圖與微波系統如圖 1 所示。在微波系統中, 由調速管振蕩產生的微波功率, 經過隔離器和可變衰減器均勻地分配到魔 T 的臂 2, 臂 3 中。魔 T 起微波平衡橋的作用。在它的臂 3 中連接樣品諧振腔, 諧振腔放在磁鐵二極中間。臂 2 中連接一個單可變插銷和全匹配器。調節單可變插銷的插入深度可以改變該臂反射波的振幅, 當插銷全部拔出波導時, 反射波振幅等於零; 當插銷插入深度逐漸增加時, 反射波振幅也逐漸增加; 最後當插銷全部插入波導時, 可獲得全反射。調節單可變插銷在波導上的位置可以改變該臂反射波的位相。所以只要適當調節單可變插銷的插入深度和它在波導上的位置, 就可以起調節平衡的作用。

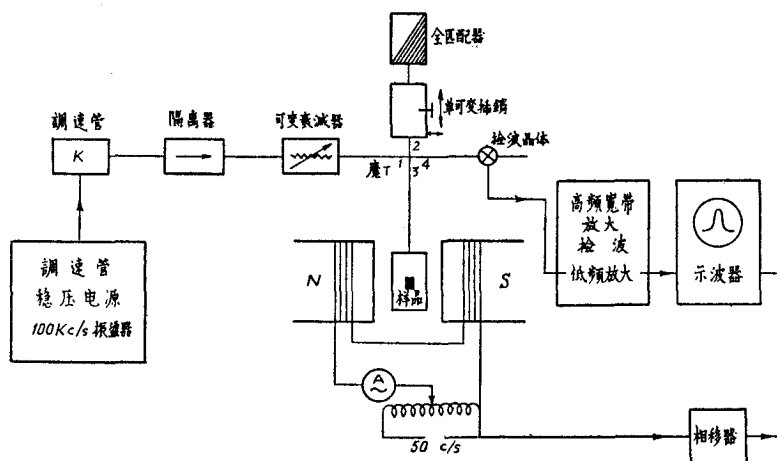


圖 1 儀器微波系統與方塊圖 (直流磁場線圈與電源未畫出)

當單可變插銷全部拔出波導時, 臂 2 反射波振幅等於零, 這時, 輸到微波檢波晶体上的微波功率完全決定於臂 3 的反射功率。若在調速管的反射極上加一個正弦波調制電壓, 則在微波檢波晶体輸出端就可以得到如圖 2.1 所示的波形, 圖中間向下凹處是樣品諧振腔的諧振曲線。減小調制電壓並調節反射極的直流電壓, 使得調制電壓正好能掃過諧

振腔的諧振頻率，就得到如图 2.2 所示的脉冲波形。如果样品諧振腔采用欠耦合<sup>[8]</sup>，即諧振腔的外品質因數  $Q_e$  大于它的无載品質因數  $Q_0$ ，則当順磁共振发生时，由于共振吸收使  $Q_0$  减小，因而反射功率增加，相当于脉冲幅值减小，得到如图 2.3 所示的波形（若采用过耦合，即  $Q_0 > Q_e$ ，則共振时脉冲幅值增加）。如果反射极調制电压的頻率用 100 Kc/s，而示波器的横向扫描頻率很低（譬如 50 c/s），那么在沒有順磁共振时就能在示波器上看到如图 2.4 所示的波形。再在直流磁場上加上一个 50 c/s 的大調場，其磁場調制范围大于共振綫寬，則当直流磁場調到共振值附近时，在示波器上便可看到图 2.5 的波形，中間向上凹处就是順磁共振訊号。

按图 1 所示的仪器方块图，将上述如图 2.5 所示的訊号經過高频寬带放大器放大，用真空二极管作脉冲幅值检波（若用晶体二极管作脉冲幅值检波，則由于晶体二极管本身的噪声較大，会使仪器灵敏度降低一些），再經過低频放大，就能在示波器上看到我們所要观测的順磁共振吸收綫形，如图 2.6 所示。

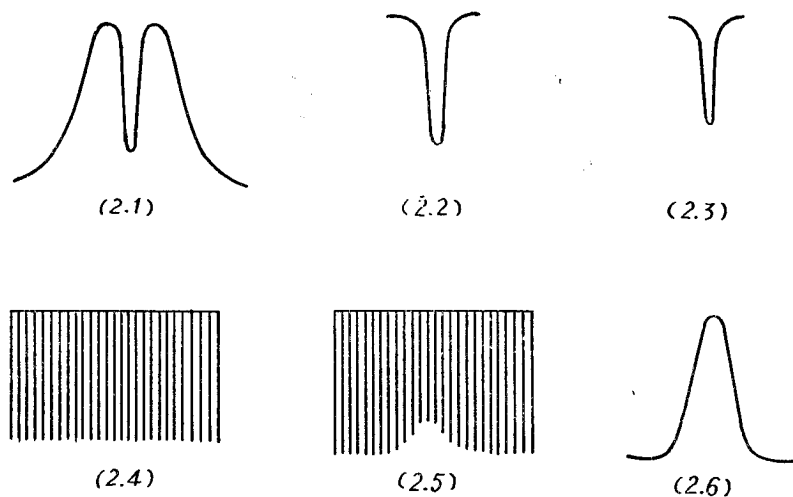


图 2 当反射极电压有不同調制时得到的各种波形

由上所述可以看出：用調頻代替了一般調場波譜仪中的穩頻，用直接接收代替了 A. C. Pose-Innes<sup>[6]</sup> 的波譜仪中的外差接收，同样可以在示波器上观测到整个順磁共振吸收綫形，而仪器的結構却因此大大簡化。

但是，如果按上述方法来調节仪器，虽然能够观察到順磁共振吸收綫形，由于加到微波检波晶体上的微波功率幅度变化很大，因而微波检波晶体产生很大的調制噪声，所以灵敏度是不高的。实验結果表明，这时仪器的灵敏度最多与普通低频大調場波譜仪相等，有时甚至还要小一些。

当振幅有調制的微波功率加到微波检波晶体上时，它产生的噪声功率为<sup>[7]</sup>

$$P_N = \left( KT + \frac{c_1 I^2}{\nu} + \frac{c_2 I^2}{\nu - \nu_m} \right) \Delta\nu.$$

其中等式右边括号內第一項是热噪声，第二項相当于微波功率无調制时的閃爍噪声，第三項是由于微波功率調制而引起的調制噪声， $I$  是流过微波检波晶体的检波电流， $\nu$  是輸出

頻率,  $\nu_m$  是微波功率的調制頻率,  $\Delta\nu$  是頻帶寬度,  $K$  是玻耳茲曼常數,  $T$  是絕對溫度,  $c_1, c_2$  二個係數的大小隨着微波功率的調制度不同而改變, 當調制度大時,  $c_2$  值增加,  $c_1$  值減小, 反之,  $c_2$  值減小,  $c_1$  值增加. 在利用上述儀器的調節方法時, 由於調制度很大, 另外應用了高頻接收,  $\nu$  較大而  $\nu - \nu_m$  很小, 所以第三項起主要作用.

如果採用以下二個辦法就可以降低調制噪聲並且可以提高微波檢波晶體的檢波效率.

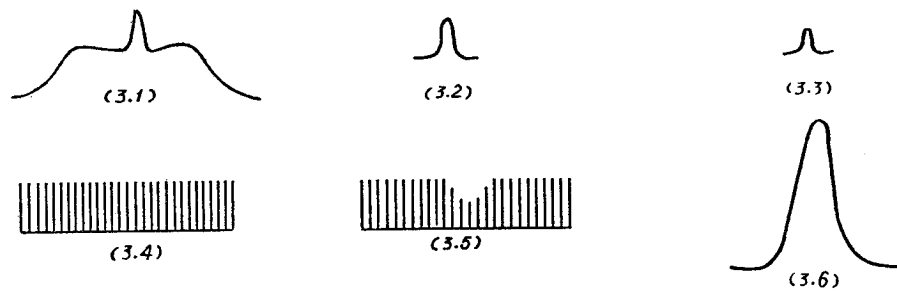


圖 3 利用魔 T 適當調節後所得到的相對於圖 2 的各個波形

1. 利用魔 T 臂 2 中單可變插銷的適當調節, 可以把圖 2.1 的波形變到如圖 3.1 所示的波形, 中間向上凸起的部分是樣品譜振腔譜振曲綫的端點. 這時, 再減小反射極上的調制電壓就得到如圖 3.2 所示的脈沖波形, 其中脈沖幅值需要調到多大與微波檢波晶體的性能力有關, 對調制噪聲大的檢波晶體, 應該儘可能使得脈沖幅值小一些, 對調制噪聲小的檢波晶體, 可以使脈沖幅值大一些; 不過為了保持後面用作脈沖幅值檢波的二極管工作在直綫性區域, 脈沖幅值也不宜過小, 實驗結果表明, 脈沖幅值為 30—50 mV 時最好. 同樣在示波器上也可以看到相對於圖 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 的波形圖 3.3, 3.4, 3.5, 3.6. 這樣調節後, 輸到微波檢波晶體上的微波功率的調制度減小了, 因為相對於圖 2.2 的微波波形如圖 4.1 所示, 而相對於圖 3.2 的微波波形如圖 4.2 所示. 顯然, 後者的調制度小於前者, 因而微波檢波晶體的調制噪聲可以得到降低.

2. 在微波檢波晶體上加上一個大小約 0.2—0.3V 的直流正向偏壓. 因為高頻寬帶放大器的前級輸入是採用 RC 耦合, 所以微波檢波晶體對直流電流實際上是斷路的, 因而當微波功率加上以後, 就在微波檢波晶體上形成了一個負向偏壓, 這個負偏壓能使微波檢波晶體的檢波效率降低, 同時增加噪聲. 所以若再外加一個正向偏壓, 不但把負偏壓抵消, 而且使微波檢波晶體的工作點移至它的 I—V 特性曲綫原點的右邊, 這樣, 就可以使它的檢波效率提高, 噪聲降低<sup>[9]</sup>. 對有的微波檢波晶體, 當它被加上正偏壓後, 檢波效率增加了, 但同時噪聲也增加, 但只要適當挑選微波檢波晶體, 就可以既使得檢波效率有所提高, 又可以降低噪聲. (若把這種加正向偏壓的方法用到普通的低頻大調場波譜儀

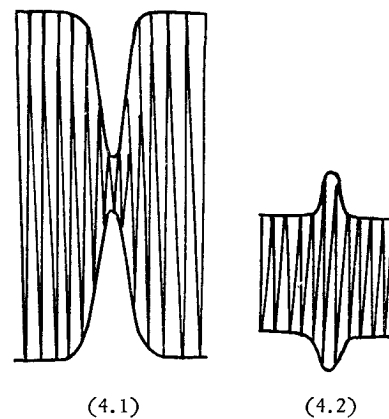


圖 4 不同的魔 T 調節方法所對應的微波波形

中,也可以得到好的效果,实验表明,它可以使得普通低频大调场波谱仪的灵敏度提高约 5 倍<sup>[10]</sup>.)

### 三、电子线路与实验结果

样品谐振腔为圆柱形腔,激发在  $H_{011}$  波型,如图 5 所示. 直径为 4.2cm, 高度可变,在

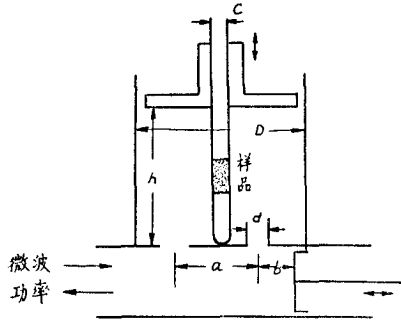


图 5 样品谐振腔示意图  
 $D = \phi 4.2\text{cm}$ ;  $h = 4.0\text{cm}$  (可变);  
 $d = \phi 0.7\text{cm}$ ;  $c = 1.0\text{cm}$ ;  
 $a = \lambda_g/2$   
 $b = \lambda_g/4$  }  $\lambda_g$  为波导波长

4.0 cm 附近. 它的无载品质因数  $Q_0$  约为 10000. 样品放在石英管(或玻璃管)中, 石英管放在腔的轴线上, 样品正处在腔的中央, 因为此处微波场强最大. 全部接收系统的电子线路如图 6 所示. 图中用虚线围起来的部分是给微波检波晶体加直流正偏压的装置. 正偏压取自调速管反射极电压. 正偏压数值约为 0.2—0.3V, 不宜过大, 以免烧坏微波检波晶体. (图中所示的元件数值相应于反射极电压是  $-90\text{V}$ ; 如果所用反射极电压数值不同, 则相应的电阻值也需适当改变.)

高频宽带放大器共 2 级, 增益 45. 因为调速管反射极上调制电压的频率是 100 Kc/s, 所以微波检波晶体输出脉冲的重复频率是 200 Kc/s. 为了使得高频宽带放大器能不失真地放大脉冲, 它的频带宽采用 150 Kc/s—4 Mc/s; 又为了降低电子管噪声, 放大管 6X4 用三极接法, 并在低板压工作, 板压 60 V.

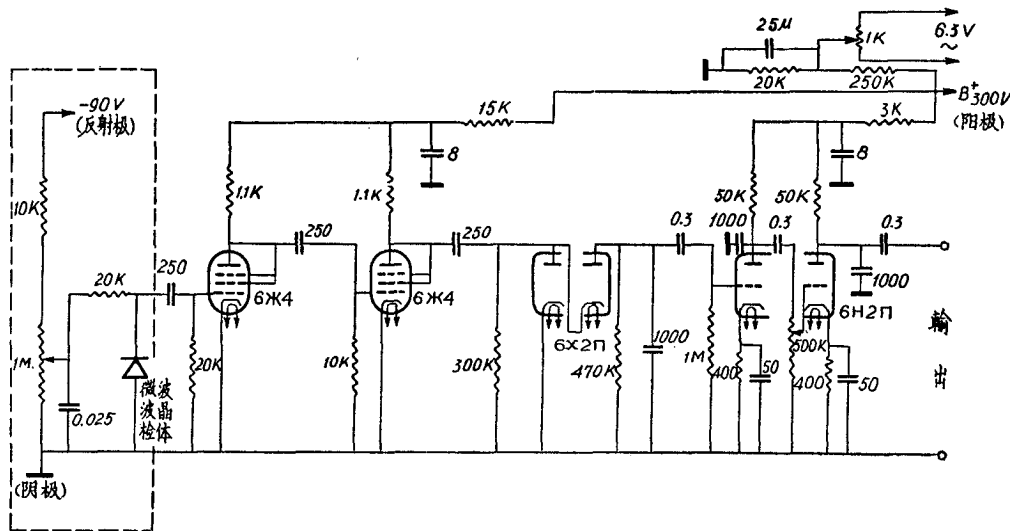


图 6 仪器接收系统线路图

为了提高脉冲幅值检波的效率,使信号不损失,采用了二极管箝位与检波相结合的线路,这样检波效率接近 100%.

低频放大器用一双三管 6H2P 制成,增益 1400, 带宽为 20 c/s—3 Kc/s.

接收系統中電子管的燈絲可用交流供電，圖 6 中在右上角畫出了去除因為燈絲用交流供電引起的 50c/s 干擾的裝置。只要有適當的屏蔽，接收系統的 50c/s 干擾可以完全去除。接收系統中燈絲所需的交流供電源和高压直流供電源都由調速管穩壓電源中的陽極電源供給。100 Kc/s 振蕩器與調速管穩壓電源裝在一起，它的高压也由陽極電源供給，調速管的陰極接地。調速管的燈絲用直流電池供電，若用交流供電，能在接收系統中引起比噪聲略大的 50 c/s 干擾。

為了便于調節，在反射壓上加調制電壓處裝置一開關，使得能夠加上 100 Kc/s 或者 50 c/s 的調制電壓。在開始調節樣品諧振腔的諧振頻率至調速管的振蕩中心頻率處時（如圖 2.1），可先用 50 c/s 調制電壓，調好以後，再改用 100 Kc/s 調制電壓，然後就可以觀測訊號。工作時，反射極上的 100Kc/s 調制電壓的峯-峯值約 3V，掃過的微波頻率範圍約為樣品諧振腔諧振頻寬的 4—5 倍。實驗結果表明，這種順磁共振波譜儀具有較高的靈敏度，可以在示波器上觀察到  $5 \times 10^{-9}$  克分子固體 DPPH 樣品的順磁共振吸收訊號，如圖 7 所示，訊噪比為 2:1，所用樣品是用固體 DPPH 摻以  $\text{CaCO}_3$  制成的，曾製備過不同濃度 DPPH 的樣品，所得結果相近。

如果採用如圖 2 的調節方法，同時也不在微波檢波晶体上加直流正向偏壓，則靈敏度約降低 5—10 倍。

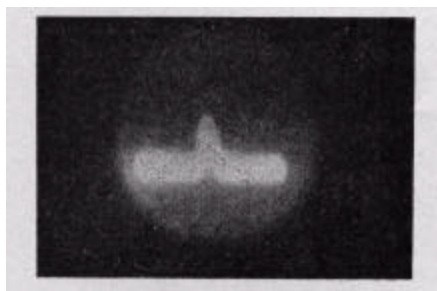


圖 7 固體 DPPH 樣品的順磁共振訊號

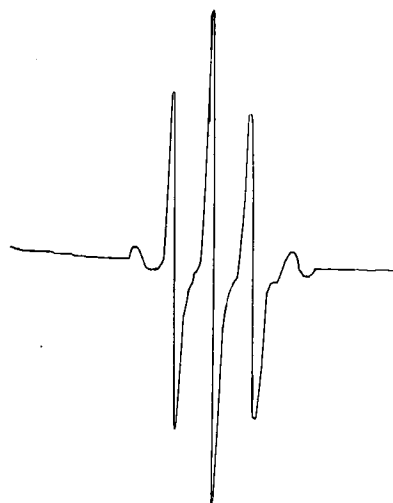


圖 8 半醌 (semiquinone) 的酒精溶液的超精細結構 (KOH 作催化劑)

若改用低頻小調場，即調場幅度小於順磁共振綫寬，接收系統中的低頻放大改用調場頻率的低頻選頻放大器，然後再連接相檢波器，在電子電位自動記錄儀上紀錄訊號的微商綫形，輸出帶寬減小至 0.1c/s，則觀察到了  $5 \times 10^{-11}$  克分子固體 DPPH 的順磁共振訊號，訊號噪聲比也為 2:1。圖 8 所示為半醌在酒精溶液中順磁共振吸收訊號超精細結構的微商綫形。

實驗結果表明，這種波譜儀也具有足夠好的穩定性。因為採用了調頻，調制電壓約為 3 V，所以反射極直流電壓的微小不穩定，和調速管工作頻率由於其他因素引起的微小不穩定，或者樣品諧振腔的諧振頻率有微小的不穩定，都只能引起微波檢波晶体輸出脈沖之間的相對距離有微小的改變，而脈沖幅值檢波對這種改變是反映不出來的，所以並不影響整個儀器穩定的工作。當交流供電電壓在 190—220 V 間變化時，可以不需要交流穩壓器而能穩定地工作。

在這種波譜儀中，由於觀察到的順磁共振訊號是由脈沖幅值變化所引起的，也就是說

是由样品谐振腔  $Q_0$  值的降低所引起的,所以观察到的是纯吸收讯号。色散讯号只能引起样品谐振腔的谐振频率的微小改变,由上所述可知,这只相应于微波检波晶体输出脉冲之间的相对距离有微小改变,因而在最后显示不出来。

#### 四、結 論

1. 这种顺磁共振波谱仪的主要特点在于采用了新的调频调场相结合的方法,使波谱仪的结构大大简化:

(1) 由于采用了调频的方法,避免了高频小调场式和外差式,低频大调场式波谱仪中所必需的稳频系统。

(2) 由于采用了低频调场,所以调场系统比高频小调场式波谱仪中的调场系统简单得多,在高频小调场式波谱仪中,因为增加调场幅度较困难,所以不适宜于测量宽的顺磁共振线。而这种波谱仪不存在此问题,既可用于测量窄线,也可用于测量宽线(当然,外差式和低频大调场式波谱仪也不存在这问题)。

(3) 由于采用了直接接收,所以比起外差式波谱仪和 A. C. Pose-Innes<sup>[6]</sup> 的波谱仪来,简化了接收系统。当在示波器上观测讯号时,这种波谱仪全部接收系统只用了 4 个电子管;而且由于高频宽带放大器和低频放大器各自的增益都不高,所以制作较方便,仪器调试时很少发生寄生振荡。

2. 由于采用了魔 T 的特殊平衡调节,并给微波检波晶体加直流正向偏压,所以降低了微波检波晶体的噪声和提高了检波效率,从而得到了与高频小调场式和外差式波谱仪相接近的灵敏度。采取了上述方法后,微波检波晶体对噪声的贡献与热噪声、电子管噪声的贡献差不多相同。

3. 由于采用了调频,仪器的稳定性足够好。

在测定仪器灵敏度的过程中,承蒙中国医学科学院的同志们制备了以  $\text{CaCO}_3$  冲淡的 DPPH 标准样品,在记录半醌的谱线工作中也得到了他们的大力协助,特此表示感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] Bleaney, D. M. S. and Griffiths, J. H. E., *Nature*, **160** (1947), 532.
- [2] Bleaney, B. and Inghram, D. J. E., *Nature*, **164** (1949), 116.
- [3] Buckmaster, H. A. & Scovil, H. E. D., *Can. J. Phys.*, **34** (1956), 711. Семенов, А. Г., Бубилов, И. И., *И.Т.Э.*, 1959, 1, стр. 92.
- [4] England, T. S. & Schneider, E. E., *Nature*, **437** (1956), 166.
- [5] Bagguley, D. M. S. & Griffiths, J. H. E., *Proc. Phys. Soc.*, **A 65** (1952), 594.
- [6] Pose-Innes, A. C., *J. S. I.*, **34** (1957), 276.
- [7] Townes & Schowlow, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, 1955, p. 408.
- [8] Feher, G., *B. S. T. J.*, **36** (1957), 449.
- [9] Pound, R. V., *Microwave Mixer*. M. I. T. Radiation Lab. Series 16 McGraw-Hill p. 250.
- [10] 董太乾, 北京大学科学报告: 高灵敏度的低频大调场顺磁共振波谱仪, 1962 年。

---

## ELECTRONIC PARAMAGNETIC RESONANCE SPECTROGRAPH WITH FREQUENCY AND MAGNETIC FIELD MODULATION

TUONG TAI-CHIAN

### ABSTRACT

This paper presents a new spectrograph of electronic paramagnetic resonance. Its character is the application of combined frequency and magnetic field modulation. Therefore the structure is simplified. Because the balance adjustment of magic tee is used and a positive voltage is added on the microwave crystal diode, its noise is then reduced near the level of thermal noise. The signal of  $5 \times 10^{-9}$  M. DPPH may be observed on the oscillograph. The ratio of signal to noise is 2:1. The operation frequency is 9690 Mc/s.