

电子自旋共振准三维图象的重建方法

沈尔忠*

郑莹光

(吉林大学理论化学研究所, 长春 130023) (吉林大学分析测试中心)

摘要 根据投影切片原理, 设计了一个简单而有效的 ESR 图象重建算法和程序, 可利用样品的一集 ESR 谱, 方便地绘制出样品在某截面的自旋密度立体轮廓图、等值图和散点密度分布图等, 为分析和研究自旋密度的分布及其性质, 提供了直观依据。作为应用, 文中给出了石英杜瓦受紫外光辐照后产生的局部晶格缺陷——F心的空间分布图, 图中清楚表明, F心的浓度与辐照方向和辐照强度的密切关系, 与试验结果完全相符。

关键词: ESR 成象 投影切片 截面 准三维图象 等值图

1 引言

最近十几年来, 继 NMR 成象之后, ESR 成象技术有了迅速发展, 目前已开始应用于生物学、化学反应动力学、高分子化学和固体中顺磁中心的研究等有关领域, 为深入分析试验结果, 讨论自旋密度的分布及其性质, 提供了直观依据^[1-3]。

利用物体的一集横截面投影——反映物体内部图象的投影切片, 来重新构成物体的三维图象, 在理论研究和实际应用中都是很有意义的。我们根据投影切片原理, 设计了一个简单而有效的 ESR 图象重建算法和程序, 利用样品的一集 ESR 谱采样值, 可方便地绘制出样品自旋密度在某截面上的分布立体图、等值图和散点图等。文中最后给出了一个应用实例, 探测石英杜瓦受紫外光辐照后产生的局部晶格缺陷——F心的空间分布情况。

2 原理方法

设样品的自旋密度分布函数为 $\rho(x, y, z)$ 。现把一个各向同性的简单顺磁体系放在外磁场 H_0 中, 如果不考虑未偶电子与周围磁性核之间的相互作用, 只考虑电子的 Zeeman 作用, 顺磁中心的共振频率为

$$h\omega_0 = g\beta H_0 \quad (1)$$

其中 ω_0 是共振频率, H_0 是外磁场强度, h , g 和 β 均为常数。因为 H_0 是均匀磁场, 当满足共振条件(1)时, 产生一条自然线宽为 $\Delta H_0(\omega)$ 的线型谱线, 用线型函数 $F(\omega)$ 表示。如果在 H_0 上叠加一个线性的梯度磁场 H_G , 则叠加后的磁场 H 便可依位置而变化, 即若设定 H_0 和梯度磁场的方向为 x 方向, 则有

$$H(x) = H_0 + H_{G_z} \quad (2)$$

这时将得到一个非均匀增宽的波谱, 其线型函数可写成卷积积分形式^[4]

$$H(\omega) = F(\omega) * S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\Omega) S(\omega - \Omega) d\Omega \quad (3)$$

其中 $S(\omega)$ 是用频率域表示的自旋分布函数, 并且有

$$S(\omega) \propto s(x) = \iiint_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) dy dz \quad (4)$$

由 Fourier 卷积定理知, 成立对应关系

$$\left. \begin{aligned} F(\omega) * S(\omega) &\Leftrightarrow f(x)s(x) \\ H(\omega) &\Leftrightarrow h(x) = f(x)s(x) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

另外, 根据(2)式, $H(\omega)$ 的谱线宽度可表成

$$\Delta H(\omega) = \Delta H_0(\omega) + \Delta H_{G_z}(\omega) \quad (6)$$

其中 $\Delta H_0(\omega)$ 亦称为固有线宽, 可由 $F(\omega)$ 测出, $\Delta H_{G_z}(\omega)$ 是由梯度磁场引起的谱线宽度, 它与 $S(\omega)$ 有关。因此, 可以从线型 $H(\omega)$ 和 $F(\omega)$ 中推出 $S(\omega)$ 的信息, 从而得到自旋密度的分布情况。

从(4)式中可以看出, $S(\omega)$ 相当于样品自旋密度在垂直于梯度磁场方向的投影切片。事实上, 由(4)式做关于 x 的 Fourier 变换, 并引入一个新频率变量 $\omega_1 = 0$, 则有

$$\begin{aligned} S(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} s(x) \exp(-i\omega x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \iiint_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) dy dz \exp(-i\omega x) dx \\ &= \iiint_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) dz \right\} \exp[-i(\omega x + \omega_1 y)] dx dy = S(\omega, \omega_1) \Big|_{\omega_1=0} \end{aligned} \quad (7)$$

根据投影切片定理^[5], 如果记

$$P(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) dz \quad (8)$$

为 $\rho(x, y, z)$ 在 XY 上的截面函数, 并把其关于 y 的积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x, y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) dz \right] dy \quad (9)$$

为截面函数 $P(x, y)$ 在 y 方向上的投影, 则该投影函数的 Fourier 变换 $S(\omega, \omega_1) \Big|_{\omega_1=0}$, 便是谱函数 $S(\omega, \omega_1)$ 在 $\omega_1 = 0$ 处的一个切片。这种投影切片可以反映谱函数在某一断面的情况。如果我们用固定梯度磁场而旋转样品的方法 (使样品的旋转轴垂直于磁场方向), 或采用固定样品位置, 而旋转梯度磁场的方法, 即可得到无限个投影切片, 它们的总集将在频域内完全确定 $S(\omega, \omega_1)$ 。因此, 由如此测到的谱函数, 经过 Fourier 反变换, 可求得截面函数 $P(x, y)$, 再通过求解积分方程 (8), 原则上即可计算出原函数 $\rho(x, y, z)$ 。这便是原函数重建的投影切片原理。

但是, 在实践中我们不可能取到无限多个投影切片, 往往只能获得有限个投影切片, 而

且每个切片也只能用有限个采样值来表示,所以截面函数和原函数的重建也都只能是近似的。另外,我们知道,在三维物理空间中不可能完全展示 $\rho(x,y,z)$ 的图象,一般作法是,选定某个坐标分量为常数的截面,研究 ρ 在该截面上的图象和性质。如果选取样品截面为 XY ,即令 $z=z_c$ 为常数,而不失一般性。则由上述讨论知,截面函数 $P(x,y)$ 和 ρ 至多只差一个比例因子。因此,绘制和研究 $P(x,y)$ 的图象,可完全反映原函数 ρ 的基本变化和性质,并称 $P(x,y)$ 的立体图为 $\rho(x,y,z)$ 的准三维图象。

下面介绍函数 $P(x,y)$ 的重建与成象的具体方法。首先,我们在截面 XY 上取定一个包围样品截面的适当圆形区域 $D: \{x,y | x^2 + y^2 \leq R^2\}$,使圆心与样品截面中心重合,作为 XY 截面坐标原点,如图 1 所示。采用极坐标

$$\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases} \quad \begin{cases} \omega = \Omega \cos \theta \\ \omega_1 = \Omega \sin \theta \end{cases} \quad (10)$$

则有

$$P(x,y) = P(r,\theta), \quad S(\omega,\omega_1) = S(\Omega,\theta)$$

根据 Fourier 变换性质,有对应关系

$$P(r,\theta) \Leftrightarrow S(\Omega,\theta) \quad (11)$$

即空间函数旋转 θ 角,频域中的谱函数也旋转同样的角度。

现在,我们在 $0 \sim \pi$ 之间,以不同的角度 $\theta_k = k \cdot \pi/M$ 旋转样品,测出 M 个 ESR 谱,其中 $k=1,2,\dots,M$,使之具有相同的频宽 W 。然后,按框图 2 所示的步骤,对每个谱进行积分(投影)、Fourier 变换(切片)和卷积差等技术处理^[6]。因为从 ESR 谱中,我们还无法直接得到反映自旋分布的谱函数 $S(\omega)$ (见式(3)),采用卷积差或去卷积技术,可以从 $H(\omega)$ 中除去产生固有线宽的 $F(\omega)$ 成分(见式(6)),获得波谱 $S(\omega)$ 的信号,同时具有增强分辨率的功能,从而得到 M 个投影切片 $S(\Omega,\theta_k)$ 。接着作连续 Fourier 反变换,则在空间域的有界区域 D 上,得到 M 个径向分布的截面函数 $P(r,\theta_k)$ 。最后,利用相同的间隔步长 $2R/(n-1)$,对每个 P 函数在径向上作 n 点采样,即可采集到 $n \times M$ 个离散值 $\{P(r_l,\theta_k)\}, l=1,2,\dots,n$ 。

原则上,这些离散值特别是当 M 和 n 取足够大时,已能反映 $P(x,y)$ 在 D 上的变化和性质,但是它们的分布很不均匀(见图 1),因而直接用来计算 $P(x,y)$ 及其图象重建,势必引起很大的误差。因此,须要进一步做些数学处理。

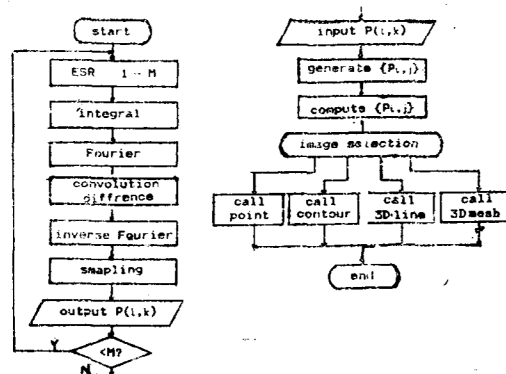


图2 程序框图

Fig.2 Flow process diagram

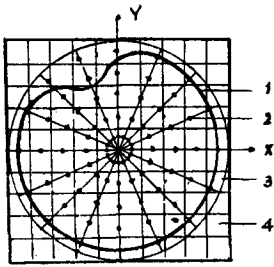


图1 样品截面、 $N \times N$ 网格等示意图

Fig.1 Diagram of sample section and meshes
1) sample section, 2) sampling point,
3) region D, 4) $N \times N$ meshes

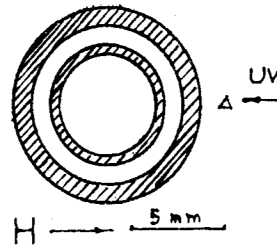


图3 石英杜瓦横截面, Δ 为辐照方向

Fig.3 A cross section in quartz Dewar, where Δ shows UV-irradiation direction

3 数学处理

这里所说的数学处理, 主要是为适应绘图需要. 利用已得到的离散值 $\{P(r_l, \theta_k)\}$, 通过插值光滑等数学手段, 给出函数 $P(x, y)$ 在直角坐标下的近似解析式, 或计算函数值的有效方法.

3.1 我们在截面区域 D 上作一个外切正方形, 取适当大的正整数 N , 以步长 $d = 2R/N$ 建立 $N \times N$ 网格, 其中每个小网格以 (i, j) 表示, $i, j = 1, 2, \dots, N$. 根据 $P(x, y)$ 的连续性, 可以认为当 N 取充分大时, 每个小网格上的 P 值是均匀的, 并以其在网格中心上的值表示, 记为 $P_{i,j} = F(x_i, y_j)$.

为具体确定每个小网格上的 $P_{i,j}$ 值, 需要将极坐标函数 $P(r_l, \theta_k)$ 的节点 (r_l, θ_k) , 换算成直角坐标, 为此, 我们对每个 θ_k 所对应的径向分量 r , 以 $r_h = (2R - d)/(n - 1)$ 为步长作 n 等分, 使 $r_l = -R + \left(l - \frac{1}{2}\right)r_h$, $l = 1, 2, \dots, n$. 这样一来, 对于任一极坐标节点, 可计算出它的直角坐标 $x_l = r_l \cos \theta_k$, $y_l = r_l \sin \theta_k$. 进而规定:

- (a) 对于 $|r_l| > R$ 的网格 (i, j) , 取 $P_{i,j} = 0$;
- (b) 对于 $(i-1)d < x_l < id$, $(j-1)d < y_l < jd$ 的网格 (i, j) , 取 $P_{i,j} = P(r_l, \theta_k)$;
- (c) 如果有多个 (r_l, θ_k) 落入同一网格 (i, j) , 取 $P_{i,j}$ 为相应 $P(r_l, \theta_k)$ 的平均值;
- (d) 对于没有 (r_l, θ_k) 落入的网格 (i, j) , 如果其上、下、左、右四个相邻网格上的函数值均为 0, 则取 $P_{i,j} = 0$, 否则取相邻八个网格函数值的平均值.

如此, 我们就在整个网格域上得到 $N \times N$ 个近似值 $\{P_{i,j}\}$, 这些值分布在每个小网格的中心, 是离散的, 但却是等距的和均匀的.

3.2 为在三维空间表现光滑曲面 $P(x, y)$, 尚须做光滑处理. 我们利用单变量样条函数的磨光方法^[7], 对 $\{P_{i,j}\}$ 分别按 x, y 二个单变量函数作光滑处理, 然后取它们的平均作为新的近似 $\{\bar{P}_{i,j}\}$, 每个 $\bar{P}_{i,j}$ 可表示为

$$\begin{aligned} \bar{P}_{i,j} &= \bar{P}(x_i, y_j) \\ &= 1/2 \left\{ \sum_{k=1}^N P(x_k, y_j) Q_2((x_i - x_k)/d) + \sum_{k=1}^N P(x_i, y_k) Q_2((y_j - y_k)/d) \right\} \\ &= 1/2 \left\{ \sum_{k=1}^N P_{k,j} Q_2(i-k) + \sum_{k=1}^N P_{i,k} Q_2(j-k) \right\} \end{aligned} \quad (12)$$

其中

$$Q_2(t) = 1/2 \sum_{j=0}^3 (-1)^j \binom{3}{j} (t + 3/2 - j)^2 \quad (13)$$

利用 $\{\bar{P}_{i,j}\}$ 画出来的曲面, 虽然不通过原型值点, 但能很好的保持和反映原曲面的光滑性和变化情况。

3.3 绘图时要求对有界区域D上的任意一点 (x,y) , 计算函数值 $\bar{P}(x,y)$ 。为此, 我们采用计算量较小的二元等距抛物线插值方法^[8], 即选取最靠近给定点 (x,y) 的 3×3 个结点, 分别对 x 和 y 方向作二次Lagrange插值, 其计算公式可表示为

$$\bar{P}(x,y) = \sum_{i=ii}^{ii+2} \sum_{j=jj}^{jj+2} A_i B_j \bar{P}(x_i, y_j) = \sum_{i=ii}^{ii+2} \sum_{j=jj}^{jj+2} A_i B_j \bar{P}_{i,j} \quad (14)$$

其中 ii, jj 和 A_i, B_j 为对 x 和 y 方向插值时, 计算出的结点序号和插值系数。

4 程序应用

在上述思想和数学处理基础上, 我们设计编制了一个在任意截面上计算自旋密度函数 $\rho(x,y,z)$ 的算法和图象重建程序, 其简单逻辑流程如框图2所示。框图的左半部分为ESR谱的采集和处理过程, 是在BRUKER ER 200D EPR谱仪上进行的。框图的右半部分为数据处理计算和绘图输出, 可在IBM-PC/XT/AT及其兼容机和DXY-880/800绘图仪上完成。这两部分可以单独进行, 也可以通过采样数据文件的输出/输入联机进行。但由于ESR谱的处理, 特别是卷积差技术处理, 往往不能一次成功, 而要试验多次, 因此, 两部分操作分开进行更方便。程序设计主要指右半部说的, 框图中所用到的几个绘图子程序, 可参考有关计算机绘图方面的专著, 如文献[9]。

整个程序使用FORTRAN 77语言, 具有结构清晰, 操作简单等优点, 可同时或分别绘制单、双向网状立体图、等值线图 and 散点分布图。执行时要求输入以下数据:

R —圆域D的半径, N —确定 $N \times N$ 网格数, M —投影切片(即ESR谱)数, SK —每个切片的旋转角度, n —采样点数, $P(l,k)$, ($l=1,n, k=1,M$)— $n \times M$ 个采样值

我们利用本算法和绘图程序, 研究了石英玻璃制做的杜瓦, 在受紫外光辐照后, 产生的局部晶格缺陷—F心的空间分布情况。关于该试验的具体作法及其结果的详细讨论, 我们已有专文^[10]介绍, 这里仅摘引有关的几幅图, 用以说明本文算法和程序的可行性和正确性。

图3为石英杜瓦的横截面图, 图4是加梯度磁场后, 在 $0^\circ \sim 180^\circ$ 范围内, 每隔 10° 旋转一次样品, 所记下的 $0^\circ, 90^\circ$ 和 180° 时的ESR谱, 其中(a)反映了外磁场与辐照方向呈 0° 角时, 靠近窗口一侧的杜瓦外壁上F心的浓度很高(■所指), 远离窗口一侧外壁的F心浓度很低(□所指); (c)是 180° 谱, 情况与(a)恰好相反; 而(b)是 90° 谱, 则反映杜瓦中产生的F心很少。同时, 在(a)–(c)谱图中还可以看出有一条弱的谱线(↑所指), 这是杜瓦内壁上F心分布的ESR信号。

图5是利用本算法和程序所绘制的F心浓度散点分布图(a), 等值线图(b)和立体轮廓图(c)。图中清楚表明, 杜瓦中产生的F心空间分布与辐照方向和辐照强度的直接关系, 与测谱分析的结果完全一致, 利用这些图所计算的石英杜瓦横截面, 内外壁间隙等几何尺寸, 与实物也基本相符。

图5所使用的输入数据是： $R=30$ ， $N=40$ ， $M=19$ ， $n=40$ ， $SK=0^\circ, 10^\circ, \dots, 180^\circ$ ； $P(l,k)$ 为 40×19 个采样值（从略）。

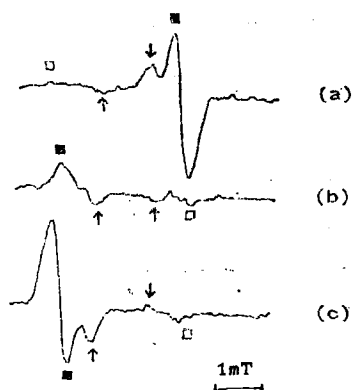


图4 不同方向上的石英杜瓦F心 ESR 谱

Fig.4 ESR spectra of the F centers in quartz Dewar at different orientations, (a) 0° , (b) 90° and (c) 180°

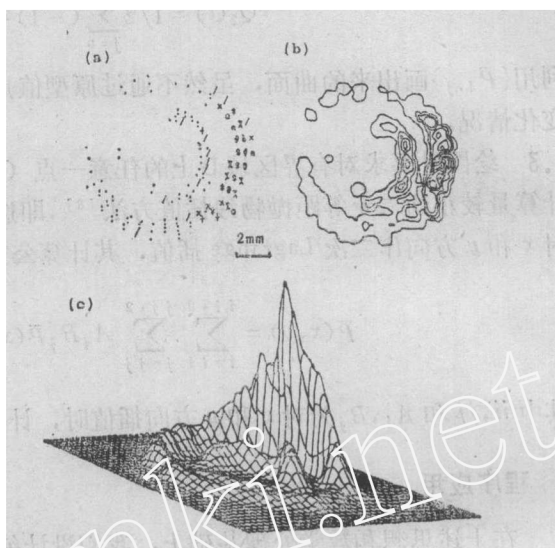


图5 石英杜瓦中F心的分布图象

Fig.5 Images of the F centers in quartz Dewar
(a) Discrete-point distribution graph
(b) Contour, where values of contour are, 2.4, 10.4, 18.8, 26.8, 35.2, 43.6, 51.6 from out to inner respectively
(c) Quasi-three dimensional image

参 考 文 献

- 1 Ohno K. *Applid. Spectr.Rev.*, 1986, 22: 1-56
- 2 Demsar F, Cevc P, Schara M. *J.Magn.Reson.*, 1986, 69: 258-263
- 3 Zommerfelds M, Hoch M J R. *J. Magn. Reson.*, 1986, 67: 177-188
- 4 Hoch M J R. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, 1981, 14: 5659-5666
- 5 Fujii H, Berliner L J. *J. Magn. Reson.*, 1986, 69: 377-382
- 6 周仲康, 沈振康. 数字图象处理及其应用. 北京: 国防工业出版社, 1985, 第一、七章
- 7 上海计算技术研究所. 电子计算机算法手册. 上海: 上海教育出版社, 1982, 32-35
- 8 刘德贵, 费景高, 于泳江, 李广元. FORTRAN 算法汇编 (第一分册). 北京: 国防工业出版社, 1980, 68-71
- 9 杨学平. 计算机绘图. 北京: 电力工业出版社, 1980
- 10 郑莹光, 沈尔忠. 待发表

A RECONSTRUCTION METHOD OF QUASI-THREE DIMENSIONAL ESR IMAGE

Shen Erzhong* Zheng Yingguang

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

ABSTRACT

In this article, a simple and efficient algorithm has been designed for reconstructing ESR image, on the basis of projection profile principle, which can be used to plot contour, stereograph and dispersal-point distribution graph of the sample spin density distribution on a cross-section. As an example, the ESR image of paramagnetic defect centers in quartz Dewar due to UV-irradiation was given to illustrate the application of the algorithm.

Keywords: ESR imaging, Projection profile, Cross section, Quasi-three dimensional image, Contour